

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**ESTUDO CINÉTICO DE REAÇÕES UNIMOLECULARES NOS MECANISMOS  
DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO DO DIMETÓXIMETANO**

**CRISTIANO DE SOUZA ALMEIDA**

**2020**



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

Área de Concentração: Química

ESTUDO CINÉTICO DE REAÇÕES UNIMOLECULARES NOS MECANISMOS  
DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO DO DIMETÓXIMETANO

CRISTIANO DE SOUZA ALMEIDA

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

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.

Seropédica, RJ

2020

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

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

A447e ALMEIDA, CRISTIANO DE SOUZA, 1973-  
ESTUDO CINÉTICO DE REAÇÕES UNIMOLECULARES NOS  
MECANISMOS DE PIRÓLISE E COMBUSTÃO DO DIMETÓXIMETANO  
/ CRISTIANO DE SOUZA ALMEIDA. - RIO DEJANEIRO, 2020.  
74 f.: il.

Orientador: GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT.  
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal Rural  
do Rio de Janeiro, PÓS-GRADUAÇÃO/QUÍMICA, 2020.

1. REAÇÕES UNIMOLECULARES . 2. COEFICIENTES DE  
VELOCIDADE. 3. PIRÓLISE E COMBUSTÃO. I. BAUERFELDT,  
GLAUCO FAVILLA, 1974-, orient. II Universidade  
Federal Rural do Rio de Janeiro. PÓS-GRADUAÇÃO/QUÍMICA  
III. Título.

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

**CRISTIANO DE SOUZA ALMEIDA**

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

**DISSERTAÇÃO APROVADA EM 15/09/2020**

**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) Presidente da Banca**

**Marcio Soares Pereira  
(Dr.) UFRRJ – Titular externo**

**Leonardo Baptista  
(Dr.) FAT-UERJ- Titular interno**

**Antonio Marques da Silva Junior  
(DR.) PPGQ/UFRRJ (Suplente externo)**

**Graciela Arbilla  
(Dr.) PGQU (Suplente interno)**



*Emitido em 15/09/2020*

**DELIBERAÇÃO Nº 131/2020 - PPGQ (12.28.01.00.00.60)**

**(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)**

*(Assinado digitalmente em 16/09/2020 09:14 )*

**GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT**

*PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR*

*DQF (11.39.00.25)*

*Matrícula: 1716351*

*(Assinado digitalmente em 17/09/2020 09:19 )*

**MARCIO SOARES PEREIRA**

*PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR*

*DQF (11.39.00.25)*

*Matrícula: 1808284*

*(Assinado digitalmente em 16/09/2020 09:35 )*

**LEONARDO BAPTISTA**

*ASSINANTE EXTERNO*

*CPF: 053.120.556-89*

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrj.br/documentos/> informando seu número:  
**131**, ano: **2020**, tipo: **DELIBERAÇÃO**, data de emissão: **16/09/2020** e o código de verificação: **d19514556e**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família; primeiramente Elaine, minha esposa, que se mostrou uma afetuosa companheira em todos os momentos; minhas filhas, Natalia e Alycia, pois sempre serviram de estímulo ao meu aperfeiçoamento. Minha mãe, Sonia e meus irmãos Luiz Fernando e Claudia que sempre, ao longo de minha vida, demonstraram expressivo interesse em minha formação.

Manifesto minha gratidão ao meu orientador, Glauco Favilla Bauerfeldt, por sua paciência, compreensão e ampla acessibilidade em todas as questões por mim apresentadas. Saliento aqui, ainda, a sua postura benevolente, o que o colocou, em vários momentos, em posição extrema a de um orientador.

Incluo também, em meus agradecimentos, o corpo docente do programa de pós-graduação em Química, pois foi um privilégio ser ensinado por professores de tamanho gabarito e elevada qualidade.

Agradeço aos colegas de laboratório e de mestrado em geral, pois posso dizer que todos foram colocados na condição de verdadeiros amigos e que estarão sempre em minha memória e meu coração, porque em variados momentos estiveram presentes, em termos de auxílio e companheirismo.

Por fim agradeço à banca examinadora, pois prontamente atenderam ao convite para avaliar o presente trabalho, assim como auxiliar no melhor desenvolvimento de sua versão final.

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

## RESUMO

ALMEIDA, Cristiano de Souza. **Estudo Cinético de Reações Unimoleculares nos Mecanismos de Pirólise e Combustão do Dimetóximetano**. 2020. p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

Atualmente a busca por recursos energéticos renováveis e limpos, características importantes e fortemente interconectadas, vem ganhando destaque cada vez maior na pesquisa científica. Dentro deste enfoque, tem-se dedicado grande interesse na eficiência energética de uma categoria de compostos oxigenados: os éteres de polioximetileno (OME). O dimetóximetano (DMM,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ) é encontrado neste grupo, oferecendo uma combustão mais limpa, livre de fuligem e óxidos poluentes como  $\text{SO}_x$ . Este estudo visa a proposta de um submecanismo de etapas de iniciação para os modelos cinéticos de combustão e pirólise do DMM. Especificamente, os parâmetros cinéticos e termodinâmicos para as reações unimoleculares do DMM são discutidos. Os cálculos foram realizados no nível M06-2X/aug-cc-pVTZ incluindo otimizações de geometria, frequências vibracionais e caminhos de reações. Os resultados sugerem que o caminho da reação de dissociação, formando  $\text{CH}_3 + \text{OCH}_2\text{OCH}_3$ , é o principal canal de reação, apresentando o menor limite de dissociação,  $82,40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Os canais de reação que levam a  $\text{H}_2\text{COCHOCH}_3 + \text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{OCH}_3$  e  $\text{HCOCH}_2\text{OCH}_3 + \text{H}_2$  são competitivos, com barreiras de reação de  $85,90$ ,  $87,38$  e  $87,95 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , respectivamente. As dissociações do átomo de hidrogênio, com limite de dissociação de  $94,56$  e  $95,86 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , e a reação de decomposição que leva ao  $\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{CO}$  são desfavoráveis, tanto do ponto de vista cinético quanto do termodinâmico. Ao migrar o foco do estudo para as reações de decomposição dos radicais oriundos do DMM, destacam-se os caminhos que resultam em  $\text{HCO} + \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCOCH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{COCHO} + \text{CH}_3$  por serem os mais favoráveis, com energias de reação nos respectivos valores de  $15,87$ ,  $9,97$  e  $-1,76 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , sendo a última exotérmica. Os resultados para as reações de dissociação estão em acordo com os dados da literatura. A cinética das reações de decomposição, por outro lado, representa uma nova contribuição deste trabalho. Parâmetros cinéticos, calculados com o método do estado de transição variacional canônico, para os canais de reação mais importantes, contribuíram para a inclusão destes passos no modelo de combustão para o dimetil éter, assim, como a composição do modelo de combustão para o DMM. Por fim, as informações termodinâmicas e cinéticas sobre os processos unimoleculares relacionados à combustão de DMM obtidas neste trabalho têm se mostrado uma contribuição importante para o entendimento da combustão dos combustíveis alternativos OME.

**Palavras-chaves:** dimetóximetano, combustão, unimoleculares, polioximetileno dimetil éteres.

## ABSTRACT

ALMEIDA, Cristiano de Souza. **Kinetic Study of the Unimolecular Reactions in the Dimethoxymethane Pyrolysis and Combustion Mechanisms**. 2020. p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

Currently, the search for renewable and clean energy resources, important and strongly interconnected characteristics, is gaining increasing prominence in scientific research. Within this focus, great interest has been dedicated to the energy efficiency of a category of oxygenated fuels: polyoxymethylene ethers (OME). Dimethoxymethane (DMM,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ) is found in this group, offering cleaner combustion, free from soot and polluting oxides such as  $\text{SO}_x$ . This study aims at proposing a sub mechanism of initiation steps for the DMM combustion and pyrolysis kinetic models. Specifically, the kinetics and thermodynamics of DMM unimolecular reactions are discussed. Calculations were performed at the M06-2X/aug-cc-pVTZ level including geometry optimizations, vibrational frequencies and reaction paths calculations. Results suggest that the dissociation reaction pathway, forming  $\text{CH}_3 + \text{OCH}_2\text{OCH}_3$ , is the main reaction channel, with the lowest dissociation limit,  $82.40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . The reaction channels that lead to  $\text{H}_2\text{COCHOCH}_3 + \text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{OCH}_3$  and  $\text{HCOCH}_2\text{OCH}_3 + \text{H}_2$  are competitive, with reaction barriers of 85.90, 87.38 and  $87.95 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , respectively. Hydrogen atom dissociation pathways, with a dissociation limit of  $94.56$  and  $95.86 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , and the decomposition reaction that leads to  $\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{OCH}_2 + \text{H}_2\text{CO}$  are unfavorable, both from the kinetic and thermodynamic points of view. Changing the focus of the study to the decomposition reactions of the primary radicals, the pathways that lead to  $\text{HCO} + \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO} + \text{HCOCH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{COCHO} + \text{CH}_3$  are highlighted because they are the most favorable, with reaction energies in the respective values  $15.87$ ,  $9.97$  and  $-1.76 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , the latter an exothermic path. Results for the dissociation reactions are in agreement with the literature data. The kinetics of decomposition reactions, on the other hand, represent a new contribution to this work. Kinetic parameters, calculated with the canonical variant transition state method, for the most important reaction channels, contributed to the inclusion of these steps in the combustion model for dimethyl ether, as well as the composition of the combustion model for DMM. Finally, the thermodynamic and kinetic information on the unimolecular processes related to the combustion of DMM obtained in this work have shown to be an important contribution to the understanding of the combustion of alternative OME fuels.

**Keywords:** dimethoxymethane, combustion, unimolecular, polyoxymethylene dimethyl ethers.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Repartição da oferta interna de energia em 2017 .....	<b>1</b>
<b>Tabela 2.</b> Distribuição do uso de energia no Brasil em 2017 .....	<b>5</b>
<b>Tabela 3.</b> Propriedades físicas de OME .....	<b>11</b>
<b>Tabela 4.</b> Ponto de centelha de possíveis aditivos oxigenados para o óleo diesel.....	<b>12</b>
<b>Tabela 5.</b> Ponto de centelha de polioximetileno dimetil éteres, n = 3, 4 e 5 .....	<b>12</b>
<b>Tabela 6.</b> Países produtores de biomassa – 2013/2014.....	<b>15</b>
<b>Tabela 7.</b> Condições experimentais usadas para a oxidação do DMM.....	<b>19</b>
<b>Tabela 8.</b> Condições experimentais para a oxidação do DMM em reator de fluxo.....	<b>23</b>
<b>Tabela 9.</b> Distância das ligações CH <sub>x</sub> -O (Å) .....	<b>45</b>
<b>Tabela 10.</b> Distância das ligações C-H <sub>x</sub> (Å) .....	<b>45</b>
<b>Tabela 11.</b> Resultados obtidos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ para a diferença de energia de reação e altura da barreira .....	<b>47</b>
<b>Tabela 12.</b> Energias de reação para radicais do DMM .....	<b>53</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Produção e demanda de óleo diesel A (2015) .....	4
<b>Figura 2.</b> Fluxograma da síntese de OME .....	9
<b>Figura 3.</b> Pirólise da biomassa, destilação reativa e catálise heterogênea para produzir OME.....	10
<b>Figura 4.</b> Desempenho das termelétricas a biomassa 2016/2019 .....	18
<b>Figura 5.</b> Influência da concentração-ar sobre DMM e CO .....	24
<b>Figura 6.</b> Influência da concentração-ar sobre CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> .....	24
<b>Figura 7.</b> Influência da concentração-ar sobre CH <sub>3</sub> OH e CH <sub>3</sub> OCHO .....	25
<b>Figura 8.</b> Influência da concentração-ar sobre CH <sub>4</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	25
<b>Figura 9.</b> Influência da concentração-ar sobre C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	26
<b>Figura 10.</b> Diagrama de Energia Mostrando os Canais de Abstração de hidrogênio, isomerização de radicais e cisão β no DMM Reações dos Radicais .....	32
<b>Figura 11.</b> Mecanismo de oxidação do DMM entre 600 K a 1150 K.....	34
<b>Figura 12.</b> Modelo molecular do dimetóximetano .....	42
<b>Figura 13.</b> Pontos de sela das reações unimoleculares do DMM.....	43
<b>Figura 14.</b> Produtos das reações R5, R6 e R7 .....	44
<b>Figura 15.</b> Mecanismos das reações de dissociação e decomposição do DMM .....	46
<b>Figura 16.</b> Diagrama de energia (M06-2X/aug-ccpVTZ) para os caminhos de reação do DMM.....	48
<b>Figura 17.</b> Coeficientes de velocidade DMMH1/DMMH2/DME/DEE .....	50
<b>Figura 18.</b> Coordenadas de reação referentes às reações de eliminação do DMM .....	51
<b>Figura 19.</b> Coeficientes de velocidade para as eliminações E11 e E12 .....	52
<b>Figura 20.</b> Rotas de decomposição do radical CH <sub>3</sub> OCHOCH <sub>2</sub> .....	54
<b>Figura 21.</b> Rotas de decomposição do radical CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH.....	54
<b>Figura 22.</b> Diagrama de energias totais de decomposição do radical CH <sub>3</sub> OCHOCH <sub>2</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> ) ..	55
<b>Figura 23.</b> Diagrama de energias totais de decomposição do radical CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH (kcal.mol <sup>-1</sup> ) ..	55

**Figura 24.** Coeficientes de velocidade para as reações de decomposição dos radicais ..... **57**

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
<b>3.1 Produção de Combustíveis</b> .....	<b>4</b>
<b>3.2 Produção de OME</b> .....	<b>9</b>
<b>3.3 Propriedades do DMM</b> .....	<b>10</b>
<b>3.4 Matéria-Prima</b> .....	<b>15</b>
<b>3.5 Combustão do DMM</b> .....	<b>19</b>
<b>3.5.1 Oxidação em reator de agitação contínua</b> .....	<b>19</b>
<b>3.5.2 Oxidação do DMM em Reator de Fluxo</b> .....	<b>22</b>
<b>3.6 Reações Unimoleculares do DMM</b> .....	<b>29</b>
<b>3.7 Aspectos de um Modelo de Combustão do DMM</b> .....	<b>31</b>
<b>3.8 DMM em Motores de Ignição por Compressão</b> .....	<b>36</b>
<b>4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS</b> .....	<b>40</b>
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>42</b>
<b>5.1 Propriedades Moleculares</b> .....	<b>42</b>
<b>5.2 Cinética das Reações Unimoleculares do DMM</b> .....	<b>46</b>
<b>5.3 Reações dos Radicais Formados em R5 e R6</b> .....	<b>52</b>
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>59</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Ao executar atividades diárias, como tomar banho, se locomover em um centro urbano, preparar um alimento, ou ainda, para quaisquer outras situações, um cidadão terá de dispor de um elemento vital para o desenvolvimento de uma sociedade, a energia. Ela é o fator-chave e o alicerce para o crescimento econômico e a manutenção do bem-estar social de um país.

A energia é oferecida de variadas formas que se congregam num conjunto de meios de obtenção energética com os quais cada país atende a sua população. A este aglomerado de fontes de energia é dado o nome de matriz energética e dentro da matriz energética brasileira é possível identificar os seguintes modais de energia: biomassa, gás natural, petróleo e derivados, hidráulica, lenha e carvão vegetal, carvão mineral, urânio, lixívia e outros renováveis e não renováveis (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2018).

Dentro da matriz energética brasileira o petróleo e seus derivados respondem por 36,2% da oferta interna de energia (BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2018). É sabido que o petróleo é uma fonte esgotável de energia e um expressivo poluente, o que leva não só o Brasil, mas principalmente o mundo a um desafio – a busca por fontes renováveis e limpas de energia. Ao efetuar uma comparação entre as diferentes formas de exploração de energia (Tabela 1) é possível verificar que aquelas que compõem as fontes não renováveis superam as renováveis.

**Tabela 1.** Repartição da oferta interna de energia em 2017

Tipo	Fonte	Contribuição (%)
Renováveis	Biomassa de cana	17,4
	Hidráulica	11,9
	Lenha e carvão vegetal	8,0
	Lixívia e outras renováveis	5,9
Não Renováveis	Petróleo e derivados	36,2
	Gás natural	12,9
	Carvão mineral	5,6
	Urânio	1,4
	Outras não renováveis	0,7

Fonte: BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL (2018)

Das fontes renováveis, a biomassa de cana é a mais expressiva, porém não é feita nenhuma referência direta a outras fontes renováveis de energia por biomassa, já que há de se considerar as potencialidades de variadas modalidades de cultura existentes no país. Poderiam ser ressaltados nesta abordagem; a palha de arroz, refugos de soja, de desmatamentos e outros.

Em relação aos combustíveis automotivos renováveis, éteres alifáticos, como dimetil éter (DME) e acetais como dimetoxi metano (DMM) e éteres de polioximetileno superiores (OME,  $\text{CH}_3(\text{OCH}_2)_n\text{OCH}_3$ ,  $n = 2, 3$ ) têm sido apontados como bons substitutos para os compostos aromáticos enquanto aditivos para gasolina e também como aditivos ou substitutos ao diesel, todos com desejados números de octanas e apresentando ainda redução de emissão de hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono (ORTEGA, 2006; BURGER, 2010). Orientações para a adoção de éteres enquanto combustíveis, evitando a dependência com os combustíveis fósseis também são encontradas na literatura. A adoção destes compostos como aditivos para as misturas combustíveis ou como combustíveis por si só, é uma discussão atual e complexa que se estende em cenário global e que pode afetar a Economia de um Estado e a Sociedade.

Nota-se claramente a necessidade da avaliação da eficiência energética na combustão dos éteres alifáticos e de misturas dos éteres com hidrocarbonetos para alcançar argumentos que contribuam a discussão acerca da implementação destes compostos na matriz energética automotiva, defendendo (ou não) esta diretriz. Deve ser ressaltado que as ferramentas da Cinética Química representam papéis fundamentais, uma vez que os modelos cinéticos formam a base para a avaliação da combustão de misturas combustíveis e para a necessidade de qualquer adaptação mútua dos motores de combustão interna.

## 2. OBJETIVOS

Propor uma série de reações unimoleculares que possam contribuir para a iniciação das reações de pirólise e combustão do dimetoximetano (DMM).

Para isso foram fixadas as seguintes metas:

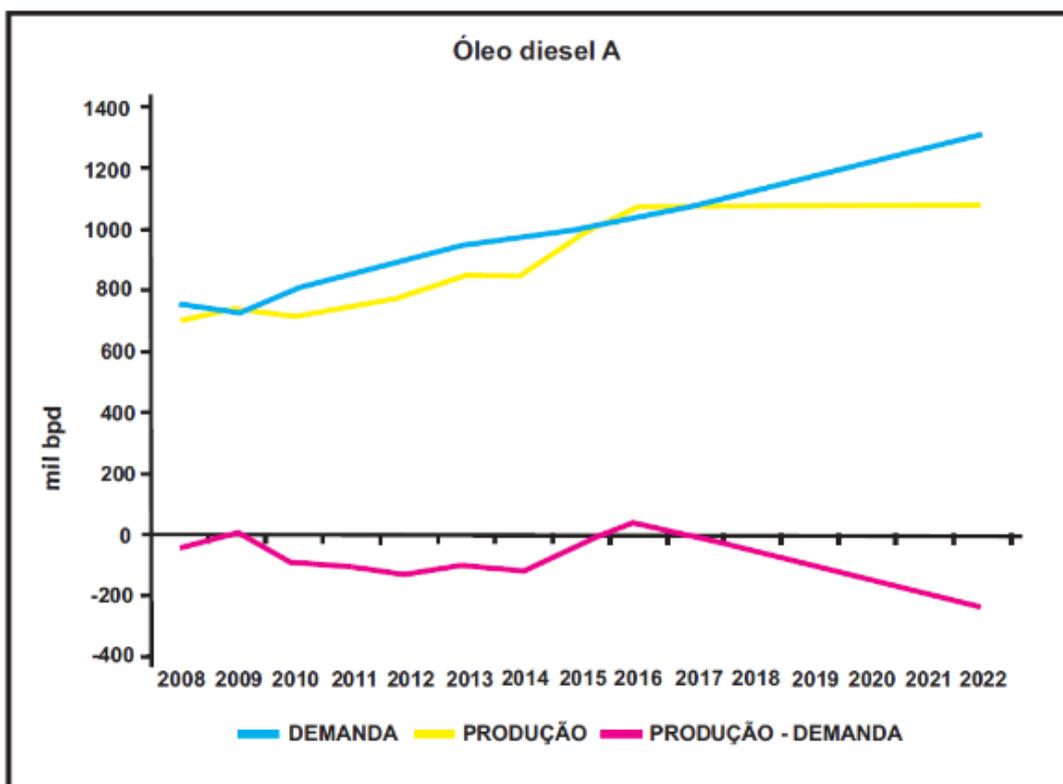
- Realizar Cálculos Teóricos para a Obtenção de Caminhos de Reação;
- Obter parâmetros cinéticos e termodinâmicos.
- Desenvolver uma perspectiva, em termos de pirólise, sobre algumas das reações unimoleculares e radicalares do DMM.
- Obter uma perspectiva inicial da combustão dos OME, utilizando o DMM como o seu precursor.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Produção de Combustíveis

Dentro do contexto do petróleo e seus derivados, destaca-se o óleo diesel, que é o combustível mais usado no setor de transportes dentro do território nacional. Este já foi considerado um combustível barato, porém com aumento da sua demanda e tendo que tomar ações para impedir um possível desabastecimento no mercado, somando a isso tudo ainda, as flutuações do dólar, estabeleceu-se então, um produto de custo mais elevado, sendo o seu consumo maior que a sua produção (ANP.GOV.BR/PUBLICAÇÕES/LIVROS-E-REVISTAS/2380), o que forçou o país a importar o que faltava, deixando o atendimento à demanda em situação complexa. É possível se levar em conta, ainda, os altos impostos que incidem sobre o produto e conseqüentemente os altos preços com que chegam às bombas comerciais. O perfil do que foi exposto aqui pode ser observado através da figura 1, cuja análise foi feita entre 2008 e 2012.

**Figura 1.** Produção e demanda de óleo diesel A (2015)



Fonte: ANP

De acordo com dados da ANP, a produção de óleo diesel A<sup>1</sup> bateu a marca de 45,5 milhões de m<sup>3</sup> (MM m<sup>3</sup>) em 2012, porém de acordo com os dados acima, na figura 1, a demanda de óleo diesel é superior a sua produção. A ANP declara, ainda, que a dependência pela importação de óleo diesel deve aumentar em 2020 (ANP.GOV.BR/PUBLICAÇÕES/LIVROS-E-REVISTAS/2380).

Tais situações forçaram, em 21 de maio de 2018, os caminhoneiros de todo o país a uma greve que durou 10 dias, onde esta categoria realizou bloqueio pelas principais estradas da malha viária nacional (NOTÍCIAS.BOL.UOL.BR/AO VIVO/2018).

A Petrobrás ao estabelecer uma política de preços de combustíveis atrelada ao dólar e ao mercado internacional definiu uma regra de reajustes que poderia ser praticada em qualquer momento e isto fez com que o óleo diesel tivesse um total de aumentos que somados chegavam a 50% em 12 meses (NOTÍCIAS.BOL.UOL.COM.BR/AO VIVO/2018).

O movimento ocorrido dentro do setor de transporte de cargas fez com que vários serviços fossem atingidos através do desabastecimento de combustíveis, de gêneros alimentícios e de insumos hospitalares. Tal realidade culminou em um verdadeiro colapso que expôs a grande dependência do óleo diesel dentro da matriz energética brasileira e o forte potencial de influência socioeconômica que ele possui. Através da tabela 2, pode-se verificar que no âmbito da distribuição do uso de energia no Brasil, o setor de transporte se mostra expressivo dentro da demanda energética, perdendo, de maneira sutil, apenas para o setor da indústria.

**Tabela 2.** Distribuição do uso de energia no Brasil em 2017

Setores	Contribuição (%)
Indústrias	33,3
Transportes	32,5
Residências	9,6
Setor Energético	10,0
Agropecuária	4,0
Serviços	4,8
Outros	5,8

Fonte: BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL (2018)

<sup>1</sup> Óleo diesel A: combustível produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ranp-50--2013>.

O setor de transporte se mostra como um forte consumidor energético, tendo apenas, confirmando o que já fora dito, o industrial em posição superior a ele. O que leva a interpretar que tal perspectiva apresentada aqui evidencia a necessidade pela busca de uma maior diversificação da matriz energética nacional.

Tendo o setor de transportes uma ampla e forte participação na economia do Brasil, nada mais natural fomentar ações que venham a promover a produção de fontes renováveis e mais baratas de energia e que venham a possibilitar uma matriz energética mais sustentável.

Quando visto pela perspectiva ambiental, o óleo diesel, assim como outros derivados de petróleo, apresenta situações adversas dentro do contexto das emissões de materiais poluentes, tais como, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (THC), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e material particulado (MP), que é todo material que pode ser coletado por um filtro de um veículo ou motor, após um ciclo de operação e a uma temperatura de 52 °C. Já existem regulamentações próprias para cada um destes materiais e há, ainda, um grupo de emissões que não estão sob o crivo de nenhuma regulamentação legal: é o caso de aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (BRAUN, APPEL, SCHMAL, 2003).

Ao perceber toda a temática apresentada até aqui, dentro do âmbito de matriz energética, não somente do Brasil, mas também do mundo, desenvolve-se uma intensa busca por uma nova matriz, mais limpa, mais barata e mais eficiente.

Hoje, nos modais das alternativas com maior incentivo para diversificar a matriz energética, há o etanol, o biodiesel e o gás natural, este último sendo o único fora do perfil dos renováveis.

Em 1975, para mitigar os efeitos da crise do preço do petróleo, foi criado o Pró-Álcool que tinha por objetivo substituir a gasolina pelo etanol como combustível de transporte. Entre 1975 e 1985 a produção desse produto aumentou em 20 vezes, alcançando 12 bilhões de litros (KOHLHEP, 2010).

Em 1990, quando já havia ocorrido a estabilização dos preços do barril de petróleo, o etanol se torna pouco competitivo, o que fez o governo subsidiar a sua produção, e acontecendo, ainda, que o açúcar teve o seu preço elevado no mercado internacional. Estes fatos fizeram com que a produção do combustível fosse menos atrativa em termos de divisas, o que culminou, então, com o desestímulo para o setor (KOHLHEP, 2010).

O etanol ainda faz parte da oferta de consumo dentro da matriz energética nacional, porém sua participação nela, em 2017, segundo o Balanço Energético Nacional (BEN -2018)

foi de apenas 5,5%, tendo a sua aplicação distribuída em motores híbridos e entrando na composição de uma mistura com a gasolina que é comercializada numa proporção de 20% a 25% em volume.

Na modalidade de geração de energia em que é possível, através da produção em larga escala de óleos vegetais extraídos de plantas como o dendê, soja, mamona e o pequi, existe a produção do biodiesel, onde se consegue adicionar ou até substituir o diesel convencional por esse biocombustível (TÁVORA, 2011). Contudo, com a intensificação da fabricação deste biocombustível, podem surgir situações de caráter ambiental, tais como desmatamento para novas áreas de plantio, aumento de insumos, contaminação de rios e nascentes e o aumento dos poluentes já emitidos pelo diesel fóssil, como por exemplo, os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ )

Na obtenção do biodiesel, assim como em outros sistemas de produção, ocorrem alguns inconvenientes. O processo de fabricação deste combustível renovável é fundamentado por um método conhecido como transesterificação (RINALDI et al., 2007), onde, entre um triglicerídeo e um álcool (preferencialmente metanol), ocorre uma substituição em que há a formação do biodiesel e do glicerol, este sendo uma contingência inicial da cadeia produtiva, pois se estabelece como um subproduto do biodiesel. Para a mitigação deste problema, o glicerol pode ser viabilizado para as indústrias de cosméticos e alimentos, ou ainda, para a exportação.

Diversificar a matriz energética foi um dos principais objetivos do governo brasileiro no final da década de 1990, tanto que em 1999 teve a iniciativa de aumentar a participação do gás natural (GNV), aplicando, ainda, investimentos futuros para isso – como no caso elevar a produção deste modal para mais de 250 milhões de  $\text{m}^3$  até 2030 – levando em conta, também, dentro desse contexto, o gasoduto Brasil-Bolívia, uma das peças desse plano de investimentos (TOLMASQUIM et al., 2007).

No que tange o gás natural, o principal problema é que a maior parte de suas reservas está localizada em campos de difícil exploração comercial, ou associada a campos de petróleo, onde a sua produção é mais economicamente viável do que a do gás natural. Então há a preferência de proceder a queima do gás, ou até mesmo ventilá-lo, para a atmosfera. Tais ações trazem prejuízos ambientais, o primeiro provoca o aumento de dióxido de carbono na atmosfera, agravando o efeito estufa. O segundo, implica na liberação de hidrocarbonetos, o que pode ser danoso à camada de ozônio. Vale ainda mencionar que o gás natural é uma fonte esgotável de energia, ou seja, a dependência deste modal de energia mantém a sociedade,

ainda na mesma realidade crítica, a necessidade de fontes renováveis de energia.

Atualmente, em posição de vanguarda, assim como outras possibilidades, existe uma categoria de compostos oxigenados, os OME (éteres de polioximetileno), que inicialmente os estudos concentrados sobre eles visavam a sua aplicação como aditivos para o óleo diesel. Estes tem a sua estrutura geral como  $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_3$ , onde  $n=0, 1, 2, 3, 4$ . Foi retratado que o seu emprego como aditivo, para combustíveis de motores em veículos pesados, reduz as emissões de materiais particulados e outros (KOPP et al., 2018).

O composto mais simples nessa classe é o dimetiléter (DME,  $n=0$ ), para o qual já foram feitos estudos iniciais como um possível aditivo para o óleo diesel e até como, talvez, um possível novo combustível para a frota de veículos pesados. No entanto, certas características adversas devem ser consideradas. Tais como: aumento da pressão de vapor e baixa viscosidade tendem a demandar uma modificação estrutural de motores que utilizam bomba injetora.

Conforme o aumento de seu peso molecular os OME tendem a mitigar os problemas acima mencionados, porém podem surgir outras contingências, como a formação de precipitados, o que pode comprometer a emissão limpa e o bom desempenho dos motores de frota pesada (BURGER et al., 2010).

O OME ( $n=1$ ) dimetoximetano (DMM), também chamado metilal, teve sua utilização direcionada, assim como o DME, na forma de aditivo junto ao óleo diesel nos motores de transporte pesado, pois assim como os outros itens dessa categoria de compostos, vem a promover um fornecimento mais limpo de energia oriunda de motores a explosão.

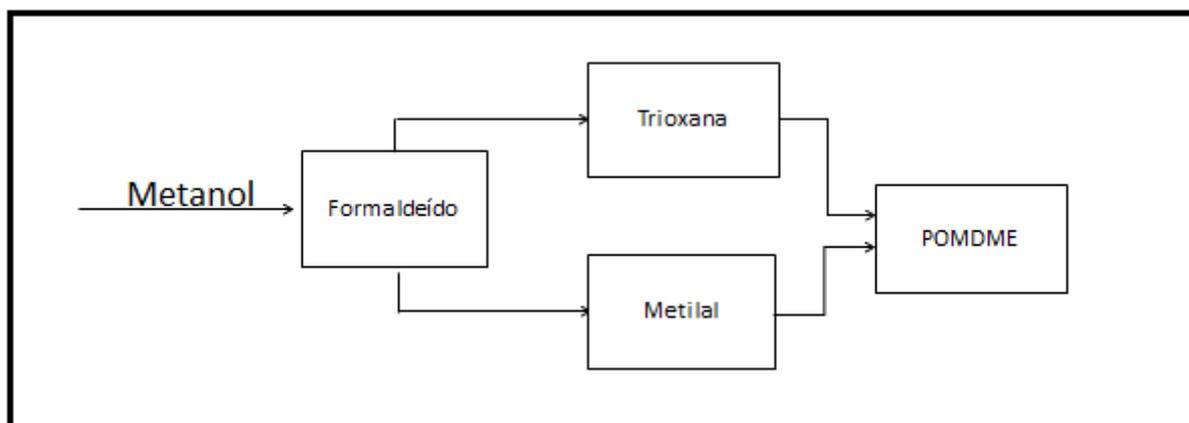
O DMM que possui estrutura mais extensa que o DME, portanto apresenta maior viscosidade e menor pressão de vapor, mas ainda assim, para a sua utilização como aditivo há a necessidade de modificações a nível de motor. Aliado a isso tem de se considerar o seu número de cetanos: 29,0 o que é inferior ao do óleo diesel, 55,0 (BURGER et al., 2010). O número de cetanos descreve de forma adimensional a qualidade de ignição de um combustível para motor de ignição por compressão. Está relacionado ao tempo de retardo de ignição que um combustível experimenta na injeção para a câmara de combustão. Geralmente, quanto maior o número de cetano, menor é o tempo de retardo da ignição e maior é a propensão do combustível para inflamar (KNOTHE, 2006).

Mesmo apresentando algumas desvantagens, o uso de metilal, ainda como uma nova opção de combustível renovável, pode ser levado a um determinado debate, já que é factível que com ele, é observada certa redução de material particulado, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e de hidrocarbonetos policíclicos de cadeia condensada (MARRODAN et al., 2016).

### 3.2 Produção de OME

Os OME podem ser obtidos através de processos em cadeia a partir do metanol que, com sucessivas desidrogenações, pode gerar soluções metanólicas de formaldeído e, através de um processo de reforma, geram polioximetileno dimetil éteres, tendo o dimetoximetano e formaldeído como intermediários (MASAMOTO apud BURGER et al., 2010). Na figura 2 é possível observar um panorama geral desse processo.

**Figura 2.** Fluxograma da Síntese de OME

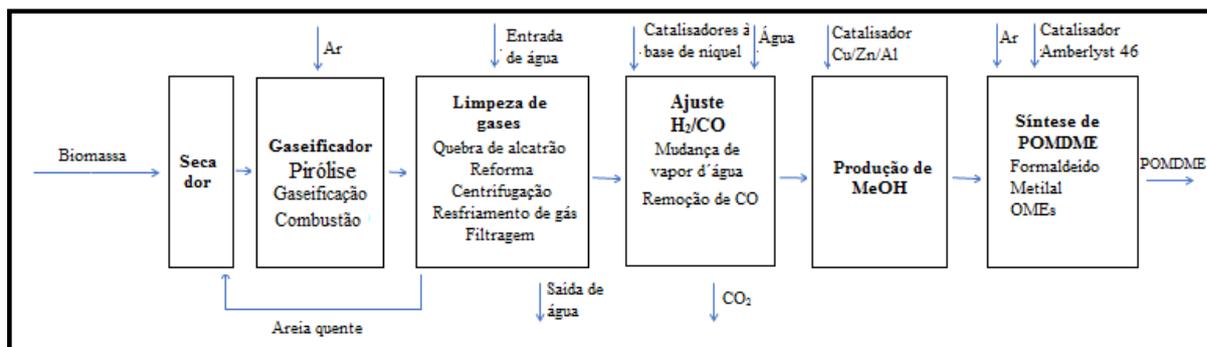


Fonte: adaptado de BURGER et al., 2010

No que concerne a síntese do metilal (DMM) e dentro do contexto, em termos de aparato técnico, tem sido considerado o processo de destilação reativa com catálise heterogênea como a melhor opção (MASAMOTO apud BURGER et al., 2010). Utilizando a biomassa como matéria-prima, material com o qual é possível se obter significativa quantidade de solução composta de metanol e formaldeído (ZHANG et al., 2014), isso através da pirólise e gaseificação deste material, processos estes esquematizados na figura 3 e que fornecem um gás de síntese, onde se identifica a presença principal das espécies CO e H<sub>2</sub>. Com os respectivos ajustes e, posteriormente, com o uso de catalisadores específicos em uma

reforma do alcatrão, é alcançada a produção de metanol e este como está inserido em uma cadeia, progride a já mencionada solução metanólica de formaldeído, sistema cuja meta será a produção de OME ou OMEs, segundo ZHANG et al., 2014, onde se inclui o DMM.

**Figura 3.** Pirólise da biomassa, destilação reativa e catálise heterogênea para a produção de OME.



Fonte: adaptado ZHANG et al., 2014

Portanto é credível considerar que há viabilidade de matéria-prima, tecnologia de processamento adequada e condições para o uso de insumos específicos, por exemplo, catalisadores apropriados. Um ambiente claramente auspicioso para um estudo progressivo, visando a investigar as potencialidades autossustentável, energética e limpa dos OME, colocando, em destaque e a princípio, o dimetoximetano, espécie mais simples deste grupo de materiais.

### 3.3 Propriedades do DMM

Dentre as propriedades já estudadas do dimetóximetano pode-se colocar, se não como a mais ou uma das mais importantes, aquela que gera a redução de fuligem. No início da combustão, com a presença de grupos metílicos ligados ao oxigênio (-OCH<sub>3</sub>), há a formação de hidroperóxidos e estes se convertem a hidroxirradicais (OH-R). Tal espécie de radical consegue degradar precursores de fuligem através de processos oxidativos (LAHAYE and PRADO apud BURGER et al., 2010).

Pode-se fazer referência a algumas propriedades físicas do DMM, expostas na tabela 3 em comparação a propriedades do óleo diesel, DME e de outros OME de maior peso molecular. Assim como em relação ao óleo diesel e ao trioxano, este último, de acordo com Burger e seus colaboradores (2010), foi colocado nesta análise pelo fato de tal material ter

sendo uma espécie intermediária no processo de formação dos OME.

**Tabela 3.** Propriedades físicas de OME

	Óleo Diesel	DME	Trioxano	DMM	OME		
					n = 2	n = 3	n = 4
Ponto de Fusão (°C)	-	-141	64	-105	-70	-43	-10
Ponto de Ebulição (°C)	170 - 390	-25	115	42	105	156	201
Viscosidade (25 °C, mPa s)	2,71	-	-	0,58	0,64	1,05	1,75
Densidade (25°C, kg/L)	0,83	-	-	0,860	0,960	1,024	1,067
Número de Cetanos	55	55	-	29	63	70	90
Teor de Oxigênio (%m)	-	34,7	53,3	42,1	45,3	47,1	48,2

Fonte: BURGER et al., 2010

A alta viscosidade e o elevado ponto de ebulição dos OME se mostram proveitosos, pois evitam mudanças estruturais em motores de frota pesada, aliado a isso, pode-se considerar a sua baixa pressão de vapor, evitando, assim, a utilização de tanques de pressurização ou mudanças do sistema de injeção de combustível no aparato do motor.

Ainda analisando a tabela, é possível observar que o DMM possui as mesmas propriedades que os OME de maior peso molecular, porém com valores que denotam certa desvantagem em alguns quesitos, como por exemplo, em relação ao ponto de ebulição que claramente se vê inferior aos outros polioximetileno dimetil éteres, contudo nisso se mostra mais vantajoso que o DME. Considerando, ainda, o contexto da viscosidade, pode-se julgar a situação como favorável, visto que não foram indicadas evidências de formação de precipitados pelo uso do DMM por Burger e colaboradores.

Deve-se salientar o seu ponto de centelha, propriedade onde se indica a temperatura mais baixa em que uma substância volátil forma uma mistura gasosa e inflamável com o ar, estando esta sob a ação de uma fonte de ignição. Tal característica está relacionada ao grau de perigo do material volátil, principalmente nos contextos de armazenamento e transporte do mesmo (STAUFFER, 2008). Neste parâmetro o DMM é considerado falho se comparado a outros éteres de polioximetileno (NATARAJAN et al., 2001). Contudo é válido ressaltar o seu teor de oxigênio que é mais elevado quando comparado ao do DME (BURGER et al., 2010),

o que causa valores mais baixos de aquecimento, assim conseqüentemente, menor desgaste do equipamento e também menor demanda por esse comburente oriundo do ar.

Voltando ainda ao contexto do ponto de centelha, Natarajan e seus colaboradores (2001) declaram que tal grandeza não deve ser inferior a 52 °C. Para se conseguir um melhor entendimento desse parâmetro serão apresentadas as tabelas 4, com valores de ponto de centelha de três possíveis aditivos oxigenados do óleo diesel – sendo que o DMM figura em uma posição entre eles – e mais adiante, poderá ser observada a tabela 5 que demonstra valores dessa grandeza aqui abordada, agora contudo, para OME de peso molecular superior ao DMM.

**Tabela 4.** Ponto de centelha de possíveis aditivos oxigenados para o óleo diesel

Espécie oxigenada	Ponto de Centelha (°C)
<b>Trioxano</b>	45
<b>DMM</b>	-28
<b>DME</b>	< -26

Fonte: NATARAJAN et al. (2001)

Segundo Burger e seus colaboradores (2010), o ponto de centelha para o OME de n=2 possui valor baixo, porém com o aumento do peso molecular desta categoria de material é possível, também, observar uma elevação nos valores da propriedade aqui em questão, fato que é demonstrado na tabela 5.

**Tabela 5.** Ponto de centelha de éteres de polioximetileno dimetil éteres, n = 3, 4 e 5.

OME	Ponto de Centelha (°C)
<b>CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub></b>	54
<b>CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub></b>	88
<b>CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b>	115

Fonte: LAUTENSCHÜTZ et al. (2016)

Com os valores da tabela acima e da anterior expostos aqui neste trabalho, constata-se que os éteres de polioximetileno de maior peso molecular oferecem uma perspectiva de maior segurança, em termos de ponto de centelha, do que o dimetoximetano que possui valores mais inferiores até do que o DME e a trioxana. Conseqüentemente fica claro, então, que o DMM

pode vir a oferecer um risco de manipulação e armazenamento superior aos OME de peso molecular mais elevado.

Burger e colaboradores (2010), finalmente, destacam os custos que seriam menores em relação ao DME e a outros OME de maior peso molecular. Em relação ao primeiro por questões de armazenamento e transporte, pois este precisa ser pressurizado para que se mantenha no estado líquido, e em termos de mercado, pode-se considerar que sua utilização passa pela necessidade de modificações estruturais junto aos motores a explosão. Já em relação aos outros membros de sua categoria de éteres oxigenados há de se observar a sua maior matriz de produção, necessitando assim de certas especificações e insumos apropriados na sua obtenção.

OME de cadeia mais longa, ou seja, os de maior peso molecular, apresentam o risco de formação de precipitados, tendo então que, com a sua aplicação, considerar que tal evento pode obstruir filtros ou outras partes do sistema de combustível. Já para aqueles itens com  $n=2$ , ou menos, aos quais o DMM está inserido, percebe-se a inexistência desse problema. Portanto a baixa densidade do dimetoximetano é um fator positivo, pois este fato corrobora a nulidade de formação de precipitados no interior dos componentes da injeção de combustível do motor.

É possível perceber, atualmente, a disponibilidade de outros combustíveis sintéticos, também com finalidades mitigadoras de emissão de poluentes, que, portanto, podem fornecer uma energia mais limpa. Dentre estes materiais – espécies que promovem a sustentabilidade – pode-se destacar o 2,5-dimetilfurano (DMF), composto identificado por uma molécula de estrutura heterocíclica em que seu heteroátomo é o oxigênio. Tal insumo vem sendo aplicado e documentado como um aditivo tanto para o óleo diesel como para gasolina, isto ainda levando-se em conta as propriedades físico-químicas semelhantes a este último combustível (DANIEL et al., 2012).

Daniel e colaboradores (2012) destacam a importância da produção de combustíveis renováveis a partir do processamento de biomassa e o desenvolvimento de ações para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>. Na primeira perspectiva apresentada aqui, é possível identificar situação em comum à ótica do dimetoximetano, visto que este tem, como fonte, a mesma matéria-prima.

Zhang e colaboradores (2013), destacam a capacidade de combustão em baixa

temperatura do DMF, o que contribui com a redução nas emissões de óxidos de nitrogênio, contudo esta situação depende de uma taxa de exaustão de gases e tal relação estando fora das condições adequadas podem ocorrer até aumentos nas emissões de NO<sub>x</sub> e neste mesmo estudo, a concentração do material particulado é também reduzida com a presença do DMF. Para a fuligem foi observada uma redução, porém também tal evento está condicionada à taxa de exaustão de gases e ainda neste conceito de emissões, fora identificada uma elevação nas emissões de monóxido de carbono. No contexto das propriedades físico-químicas do DMF vale indicar, a princípio, a autoignição que apresentou uma faixa de 180 a 220°C, em seguida foi declarada a existência de uma boa octanagem, contudo foi observado, simultaneamente, um número de cetanos considerado de baixo valor.

Através de Xiao e colaboradores (2017), com a utilização de DMF, foram indicadas, ainda, diminuições nas emissões de 1,3-butadieno, outras olefinas e benzeno, mas foi observado certo aumento de acetaldeído. Em relação a temperatura de ebulição do 2,5-dimetilfurano foi observado um valor de 92°C; uma autoignição de 286°C e por fim um número de cetanos cujo o valor foi igual a 9. Foi abordado também a emissão de materiais particulados e se observou, dependendo das condições operacionais, certo aumento deste agente poluidor.

Voltando a executar uma ação comparativa em relação ao DMF e DMM, o primeiro que possui um ponto de centelha igual a 1°C (DANIEL et al., 2012) indica que é um material mais seguro em termos de transporte e caráter operacional, pois o segundo tendo um valor inferior – já indicado na tabela 4 – neste contexto, demonstra um maior risco de inflamabilidade acidental, ainda na ótica comparativa, no que concerne a temperatura de ebulição, o DMM apresenta um valor inferior, pois o DMF que possui ponto de ebulição no valor de 92°C (XIAO et al., 2017), colocando-o mais próximo ao óleo diesel, nesta perspectiva. Na autoignição, já exposta aqui, o DMF possui um valor superior (já exposto neste trabalho) ao DMM, indicando que este possui uma menor demora de combustão, Xiao e colaboradores (2017) expõem, inclusive, o teor de oxigênio por massa de DMF – valor de 16,7% – sendo claramente perceptível a superioridade do DMM neste quesito, dando a este combustível uma melhor posição dentro do perfil da redução de emissões de material particulado e fuligem. Ainda é válido salientar que o dimetoximetano apresenta um maior valor no seu número de cetanos, indicando que este combustível apresentaria um melhor desempenho em motores de frota pesada.

### 3.4 Matéria-Prima

Como mencionado anteriormente, a matéria-prima para os OME, assim como para o DMM, é a biomassa. Esta é classificada como qualquer matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, renovável e que possa ser transformado em energia mecânica, térmica ou elétrica, podendo se dispor de combustíveis sólidos, líquidos ou ainda gasosos, isto dependendo da modalidade e perfil do objetivo energético em si.

Segundo dados obtidos pela IEA Bioenergy Task 40 em 2010, a biomassa é uma das fontes de energia com maior potencial de crescimento tanto no mercado interno quanto para o internacional. Ela é considerada uma das principais alternativas aos combustíveis fósseis que visam uma melhor diversificação para a matriz energética brasileira e quiçá a nível externo. Se hoje a biomassa é uma fonte de energia em vanguarda, historicamente, observa-se a sua posição pouco expressiva dentro do conceito de matriz energética. Em 2005, dados apontaram que o seu uso chegou a 1,0% da contribuição para a produção de energia elétrica mundial (SURVEY OF ENERGY RESOURCES apud ATLAS DA ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL, 2008) e de acordo com a IEA Bioenergy Task 40, em 2010 o Brasil era o país que mais utilizava biomassa na sua produção de energia, sendo 16% do uso de energia mundial, seguido pelos EUA com 9% e Alemanha 7%. Foi divulgada também uma lista em que 15 países no topo representavam 65% do uso global de biomassa na matriz energética mundial (BIOMASSA E BIOENERGIA, 2016). Uma pequena amostragem de países produtores de biomassa é feita na tabela 6, onde é estabelecido um ranking em termos de TEP, toneladas equivalentes de petróleo.

**Tabela 6.** Países produtores de biomassa – 2013/2014

Países	TEP
Brasil	67195353
EUA	51375036
Alemanha	11424692
China	200962120
Chile	10235383
Argentina	2261919
México	8867632

Fonte: World Energy Resources-2016

A pequena utilização e a imprecisão na quantificação desta matéria-prima são causadas pelos seguintes fatores: a dispersão do material, qualquer galho de árvore pode ser considerado biomassa. Outro é a pulverização do consumo, pois é muito utilizada em unidades de pequeno porte, isoladas e distantes dos grandes centros. Se pode, ainda, levar em conta outra questão, a associação deste energético ao desflorestamento e a desertificação – um fato que ocorreu no passado, mas que já fora bastante atenuado. É considerável, também, que muitas das regiões que se utilizam desse modelo energético possuem um perfil preponderantemente agrícola, onde lançam mão principalmente do subgrupo madeira (lenha) e resíduos agrícolas, o que levam a certa dificuldade na apuração e estatística de um estudo concreto sobre o uso da biomassa em certas localidades (ATLAS DA ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL, 2008).

Em regiões com pouco desenvolvimento, a biomassa é empregada, principalmente, na forma de lenha, oriunda de material florestal, porém este mesmo material pode ser usado em um processamento mais sofisticado, isto através de indústrias de papel e celulose, onde dentro da produção é gerada a lixívia negra (licor negro). Tal resíduo pode ser empregado como combustível para fornecer energia a própria indústria de celulose.

Portanto, verificando isso, em regiões, onde o desenvolvimento técnico é precário, há um grande espaço para empreendimentos que visem um maior processamento da biomassa a fim de que esta venha a se tornar uma fonte para novas formas de produtos energéticos.

Junto à agroindústria existem as produções de soja, milho, arroz e cana-de-açúcar que podem fornecer resíduos, como palha, sabugo, colmo, folhas e vinhoto que ao serem processados podem fornecer variados tipos de energéticos – desde a combustão direta do material para a produção de energia em usinas termelétricas, ou mesmo até para a síntese de biocombustíveis.

Dentre as opções de processamento de biomassa podemos considerar a pirólise, o mais antigo e simples dos métodos de conversão de um combustível sólido em outro com estado de agregação distinto ao inicial. Este tipo de ação é capaz de obter energéticos de melhor qualidade e com capacidade de desempenhos ainda maiores.

A metodologia da pirólise consiste no aquecimento do material original, em temperaturas que estão entre 300 e 500 °C, onde não há, quase que totalmente, a presença de

ar. Neste procedimento ocorre a extração do material volátil, pois além do carvão, são formados o alcatrão e o ácido pirolenhoso.

Através de reações termoquímicas que envolvem vapor quente e oxigênio é possível transformar o combustível sólido em gás, cuja composição é formada por CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Este gás pode ser usado em motores de combustão interna ou em turbinas para a geração de eletricidade. Há a oportunidade de retirar dessa mistura alguns componentes que são considerados poluentes, como por exemplo, o dióxido de carbono, um gás de efeito estufa, que no par CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> tem-se um gás de síntese, onde que por uma destilação reativa pode-se produzir o DMM.

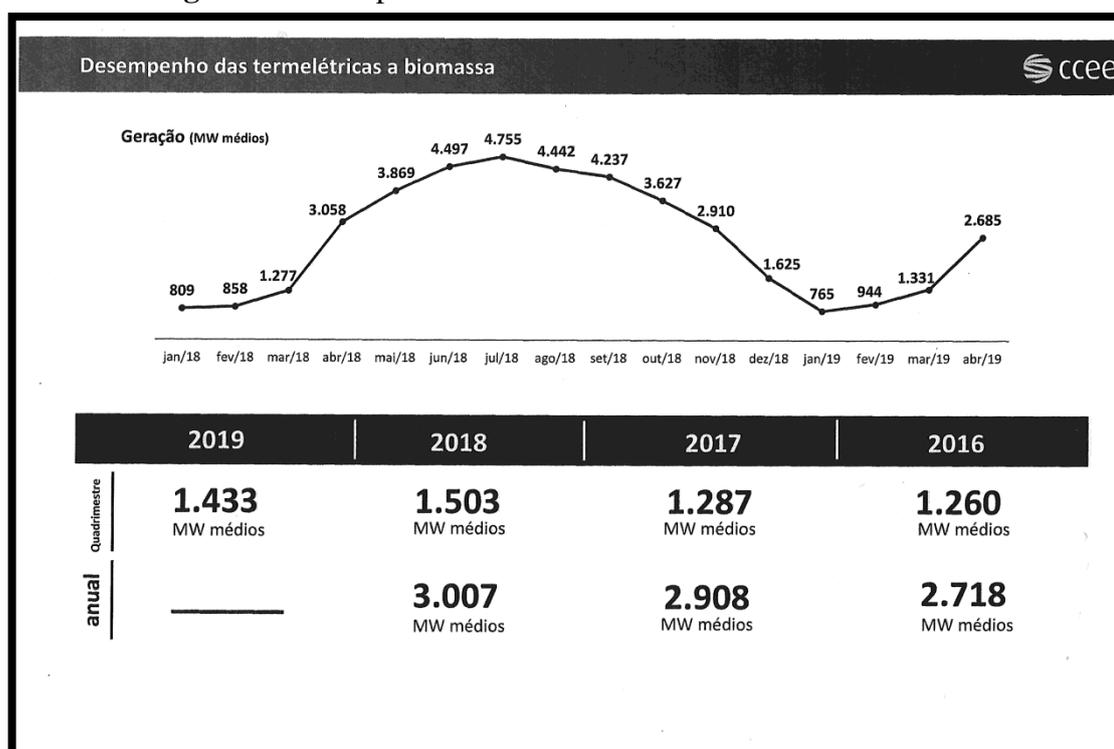
Ainda segundo o Atlas da Energia Elétrica do Brasil (2008), dada a demanda pela produção de resíduos agrícolas para a produção de biocombustíveis e energia elétrica, os maiores fornecedores, em potencial, da matéria-prima são países com agroindústria intensa e que possuem grandes dimensões de terra cultiváveis ou cultivadas. As melhores regiões estariam localizadas entre os trópicos de Câncer e o de Capricórnio, ou seja, a faixa tropical e subtropical, onde justamente o Brasil está inserido e ainda, apresentando solo e clima favoráveis. Portanto, colocando o Brasil em posição vantajosa em um contexto tanto produtivo quanto econômico no manejo da biomassa.

A utilização da biomassa como fonte de energia elétrica, tem sido crescente no Brasil, principalmente em sistemas de cogeração de energia (onde podem ser obtidas energias elétrica e térmica) dos setores industrial e de serviços.

Em 2008 existiam 302 termelétricas no país movidas à biomassa, o que correspondia a 5,7 mil MW instalados. Do total de usinas, 13 tratam o licor negro (indústria de celulose), 27 tratam a madeira, 3 tratam o biogás, 4 tratam casca de arroz e 252 operam com bagaço de cana. Um dos fatores positivos é que tais empreendimentos são de pequeno porte, com potência de até 60,0 MW, permitindo, assim a proximidade com centros de consumo de suprimento (ATLAS DA ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL, 2008). Neste mesmo ano já haviam sido outorgadas 163 unidades, tendo 19 em construção. Dos 163 projetos previstos, 55 seriam para a biomassa e que se subdividem em 30 partes para a cana e os demais para madeira, carvão vegetal, licor negro, casca de arroz e biogás. Ainda se esperava 211 projetos e com um investimento de US\$ 35 bilhões.

No panorama atual, segundo dados fornecidos pela Câmara de Comercialização de Energia Elétrica (CCEE), o desempenho das termelétricas em 2018 registrou uma produção anual de energia de 3007 MW médios e no primeiro quadrimestre de 2019, a geração de 1433 MW médios e com projeção de crescimento naquele ano, o que pode ser observado na figura 4.

**Figura 4.** Desempenho das termelétricas a biomassa 2016/2019



Fonte: CCEE/ANP

Dentre as fontes responsáveis por essa produção de energia, se destacam, principalmente, o bagaço de cana entre 65% a 66% da produção da energia, seguida pelo licor negro com 22%; resíduos sólidos urbanos, 6%; resíduos florestais, 4%; gás de alto forno 1,2%; casca de arroz, 0,5; Capim elefante, 0,2%; carvão vegetal, 0,1 e por fim resíduos agroindustriais 0,1%.

### 3.5 Combustão do DMM

#### 3.5.1 Oxidação em reator de agitação contínua

Este tema foi desenvolvido por Daly e seus colaboradores (2001) e realizou-se em caráter experimental em um reator de agitação contínua a 5,07 bar de pressão e temperatura na faixa de 800 a 1200 K, com razões equivalentes<sup>2</sup> de 0,444; 0,889 e 1,778. Foram obtidos dados de concentrações de produtos através de análise cromatográfica dos gases: monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano, formaldeído, metanol, acetaldeído, formiato de metila, etano, eteno, etino, propano e propeno.

No reator, o vapor combustível (DMM + O<sub>2</sub>) foi diluído por um fluxo de nitrogênio na entrada dos injetores, isto depois de sofrer um pré-aquecimento. As condições iniciais do sistema são mostradas na tabela 7.

**Tabela 7:** Condições experimentais usadas para a oxidação do DMM

T/K	Proporções estequiométricas	%DMM	%O <sub>2</sub>
850 – 1150	0,889	0.15	0.675
850 – 1123	1,78	0.15	0.338
800 – 1100	0,444	0.15	1.350
950 – 1200	0,889	0.15	0.675

Fonte: DALY et al., 2001

Dentre os resultados, H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> foram os principais produtos encontrados sob uma pressão de 5,0 atm. A quantidade de hidrogênio tende a aumentar conforme aumenta a concentração de combustível na mistura: em misturas com baixa concentração de combustível, a quantidade de hidrogênio é menor que as de CO e CO<sub>2</sub>, tendo sido observado que o teor destes diminui em comparação a do H<sub>2</sub> em elevada concentração de combustível. Em experimentos realizados a partir de condições próximas às estequiométricas, foi constatado ainda que a concentração de CO<sub>2</sub> apresenta picos (máximos) tanto em baixas como em elevadas concentrações de combustível em mistura, tendo o dióxido de carbono atingido

<sup>2</sup> Razão equivalente ( $\phi$ ) é definida pela razão entre as concentrações do combustível e do oxigênio na mistura:  $\phi = a[F]/[O_2]$ . Razão equivalente igual a 1 indica a combustão da mistura em condição estequiométrica. Razões equivalentes maior ou menor que 1 indicam, respectivamente, combustões de misturas pobre ou rica em O<sub>2</sub>. Para o DMM,  $a = 4$ , dada a relação estequiométrica de DMM com O<sub>2</sub> na equação química de combustão completa.

concentrações bastante similares nos dois casos, no entanto levemente maior em baixa concentração de combustível.

Formaldeído também foi encontrado como um dos principais produtos e como segundo grupo, em significantes concentrações, foram detectadas as espécies:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , e  $\text{CH}_3\text{OH}$ , estes apresentando um aumento no intervalo 0,444 a 1,778.

Etano e formiato de metila também foram identificados neste trabalho, entretanto, o segundo com menor concentração em relação ao primeiro, isso independentemente das condições iniciais dos experimentos. Em menores concentrações ainda aparecem  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$ , este último em concentrações tão pequenas que não permitiram uma quantificação apurada. Fora desenvolvido, também, um modelo teórico em comparação ao experimental utilizando o software Chemkin-II, com o qual se obteve acordo razoável entre os dados experimentais e teóricos, tendo os maiores desvios para metanol, acetaldeído e formaldeído.

Para o metanol foi identificado que sua concentração diminui conforme diminuem a temperatura e a concentração de combustível. A concentração de acetaldeído também diminui sob baixas temperaturas, mas de forma menos intensa que o metanol. De maneira similar, a concentração de formaldeído é menor em baixa temperatura e em todas as condições estequiométricas. Sob uma elevação de temperatura há um aumento de sua taxa de produção, chegando a ser superestimada na mais elevada temperatura experimental e em qualquer condição estequiométrica.

O consumo de combustível foi bem determinado, exceto em elevadas temperaturas. Porém, há de se considerar as pequenas concentrações envolvidas no trabalho, tanto que para baixas concentrações na mistura há 99,92% de combustível consumido até o fim do experimento.

A concentração de dióxido de carbono é bem estimada, apesar de uma leve redução sob baixa temperatura, principalmente com redução na concentração de combustível, mas há uma exceção em temperaturas muito baixas, havendo uma elevação no teor deste produto. O formiato de metila, um dos principais produtos, é altamente previsto no modelo, exceto por uma subestimativa a partir, em média, de altas temperaturas, isto dentro de uma elevada concentração de combustível em mistura.

Para uma elevada concentração de combustível, as concentrações de etano e eteno são também bem estimadas. Em baixa concentração ou com concentrações próximas de uma

mistura estequiométrica, tais espécies também são evidentes, porém com um aumento de temperatura o modelo se torna superestimado em relação a elas. A concentração de metano modelado é bem satisfatória apesar levemente superestimadas. As quantidades de hidrogênio e monóxido de carbono também foram satisfatoriamente previstas.

No processo experimental, a decomposição molecular do DMM foi catalisada por grupos silanos (Si-OH) presentes na estrutura externa da sílica que compõe o quartzo com que é feito o reator. Os grupos silanos estão localizados na entrada e dentro do reator de quartzo e são muito sensíveis aos materiais, promovendo, assim, a decomposição molecular. O processo é favorecido pelo fato de que os dois átomos de oxigênio do DMM facilitam as ligações com Si-OH nas paredes do reator, o que eleva a taxa de consumo de DMM a baixas temperaturas, ocorrendo, então, um aumento na produção de metanol, acetaldeído e formaldeído; espécies que sofriam certa depreciação de formação sob baixas temperaturas. Gases como CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> não obtiveram quaisquer alterações em termo de velocidade de produção, mas ficou claro que a inclusão de reações de decomposição molecular catalisadas trouxe melhorias ao modelo de combustão do DMM. Foi visto, também, que a molécula de DMM, com menor impedimento estérico, obteve maior ação catalítica pelos efeitos heterogêneos dos grupos silanos.

Os parâmetros do referido trabalho foram estabelecidos para se consumir uma determinada quantidade de dimetoximetano sob baixas temperaturas. Conseguindo, então, uma pequena energia de ativação, 42 kJ/mol – com a aquisição de menores energias de ativação, maiores quantidades de DMM foram consumidas, pois para uma energia de 38 KJ/mol, o consumo aumentava em 10%, isto a uma temperatura de 850 K – tal perspectiva de decomposição em superfície é preponderante no sistema em temperaturas inferiores, afinal o efeito catalítico se torna menos importante em temperaturas elevadas, onde reações em fase gasosa com energias de ativação elevadas passam a dominar o sistema.

O referido trabalho vem salientar que numa oxidação de DMM os passos iniciais são pirólise e abstração de hidrogênio por oxigênio molecular, isso tendo como referência reações similares que envolvem o DME (FRANCISCO apud Daly et al., 2001) que exibem valores de constantes de velocidade para a quebra da ligação C-O e abstração de hidrogênio por oxigênio molecular, tendo esta reação segunda o papel dominante no caminho da combustão.

Por Daly e colaboradores (2001) fora feita uma comparação entre as etapas de pirólise e abstração de hidrogênio por oxigênio molecular (O<sub>2</sub>), sendo que como anteriormente, os

coeficientes de velocidade foram estimados com base nas reações do DME, pois estas são consideradas como tendo um comportamento semelhante às do DMM. Houve uma indicação, através da literatura, que os coeficientes de velocidade para as reações de fissão da ligação CO, contra as de abstração de H por O<sub>2</sub> apresentam valores de menor relevância, fazendo compreender, então, que as reações bimoleculares de oxidação seriam as dominantes dentro sistema da combustão do DMM.

Daly e seus colaboradores (2001) consideraram o modelo desenvolvido satisfatório. Com um mecanismo cinético detalhado, com taxas de produção e análises de sensibilidade com o objetivo de fornecer melhorias ao modelo. As previsões e estimativas foram bastante adequadas, com ressalvas para formaldeído, acetaldeído e metanol.

No trabalho não parece ser possível ajustar medições analíticas a baixas temperaturas sem postular a intervenção de reações com uma energia de ativação muito baixa, ou seja, reações catalisadas para superfície. Pode-se obter melhorias na modelagem através de dois canais de reação: um resultando em formaldeído e DME e outro com metanol e acetaldeído. Tais processos tem baixa energia de ativação, mas amplamente dependentes da temperatura.

### 3.5.2 Oxidação do DMM em Reator de Fluxo

Como já mencionado, o óleo diesel foi, em determinada época, um grande avanço em termos de combustível, principalmente para veículos de transporte pesado, pois o seu alto desempenho combinado com sua baixa emissão de hidrocarbonetos, CO e CO<sub>2</sub>, isso em comparação a outros combustíveis, era mais atraente e apresentava grande eficiência. No entanto, a evidência de emissões de NO<sub>x</sub> e material particulado como já é de conhecimento, são complicadores ao seu uso como energético para transportes pesados. Por isso é justificado o desenvolvimento de trabalhos de pesquisa diante da combustão de materiais oxigenados, como o DMM.

Marrodan e colaboradores (2016) relatam a oxidação em reator de fluxo do dimetoximetano. Esse reator possui uma área de reação com 8,7 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento.

O aparato é colocado em um forno elétrico com três zonas de aquecimento, o que garante um gradiente de temperatura de mais ou menos 10 K ao longo da zona de reação.

Nesse processo, gases são adicionados por controladores de fluxo em quatro correntes distintas: uma contendo  $N_2$  e vapor de água e outras três por tubos injetores onde são liberados DMM,  $O_2$  e  $N_2$ , respectivamente.

Uma saturação de  $N_2$  também é utilizada para se alcançar uma velocidade de fluxo de 1000 ml (STP)/min, resultando em um tempo de combustão dependente de uma temperatura de  $195/T(K)$ .

Foram realizados experimentos com uma concentração de aproximadamente 700 ppm. Para um dado valor de taxa de ar que consiste em uma concentração de  $O_2$  de entrada dividida pela quantidade estequiométrica de  $O_2$ , com ensaios sempre sob pressão atmosférica e na faixa de temperatura de 573 – 1373 K. As respectivas séries experimentais são expostas logo abaixo, na tabela 8 e cada qual com suas condições específicas de reação.

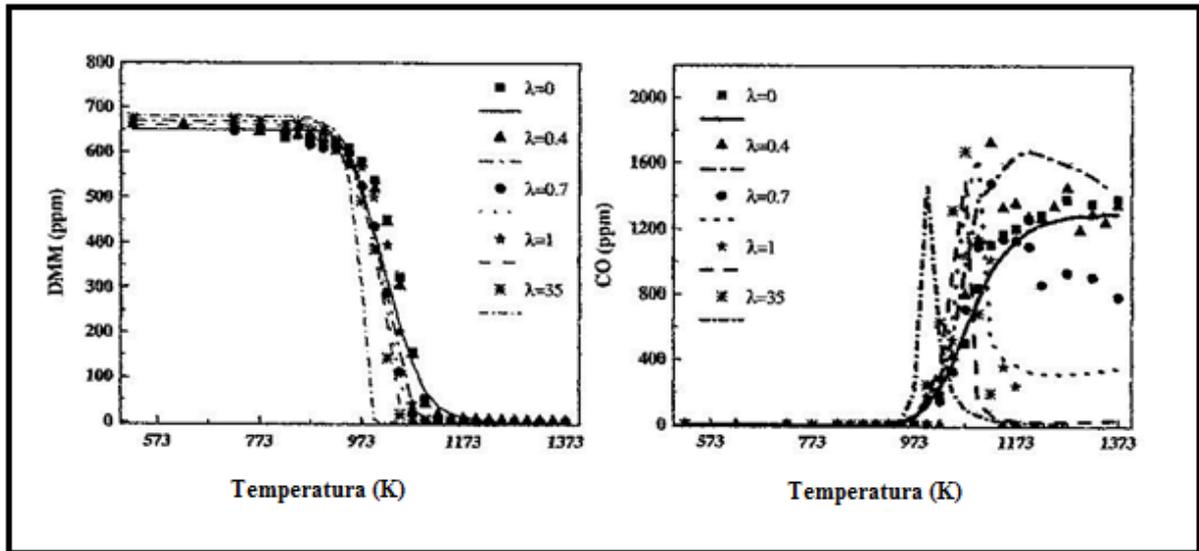
**Tabela 8:** Condições experimentais para a oxidação do DMM em reator de fluxo

Série	DMM (ppm)	$O_2$ (ppm)	$H_2O$ (ppm)	$\lambda$
1	653	0	6918	0
2	668	1113	6466	0,4
3	648	1946	6918	0,7
4	626	2782	6484	1
5	653	97327	6918	35

Fonte: MARRODAN et al., 2016

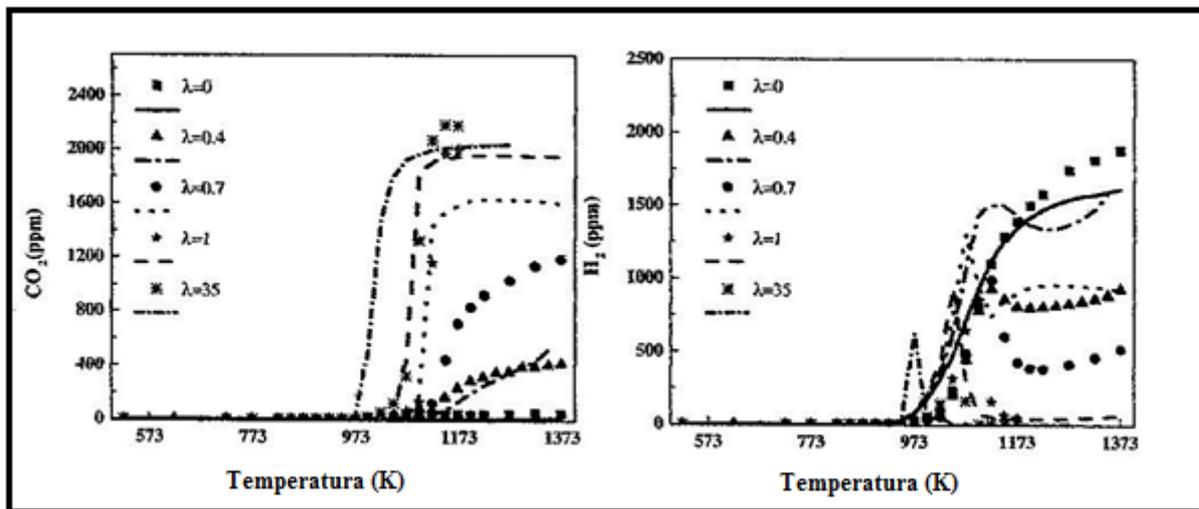
Ao sair da área de reação o gás é misturado ao ar frio e posteriormente é inserido em um condensador e um filtro, sendo posteriormente analisado por cromatografia, a fim de detectar e quantificar DMM, CO,  $CO_2$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  e  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  e  $H_2$ , onde se indica que a concentração-ar apresenta certa influência na formação de cada espécie. Esta evolução, dos produtos mencionados aqui, pode ser observada segundo as figuras abaixo – na figura 5 é possível observar o comportamento da formação do DMM e CO; na figura 6 temos a mesma situação para o  $CO_2$  e  $H_2$ ; para a figura 7 se percebe a formação de  $CH_3OH$  e  $CH_3OCHO$ ; na figura 8 visualiza-se a formação de  $CH_4$  e  $C_2H_6$ ; por fim tem-se que na figura 9 é exposta a formação de  $C_2H_4$  e  $C_2H_2$ .

Figura 5. Influência da concentração-ar sobre DMM e CO



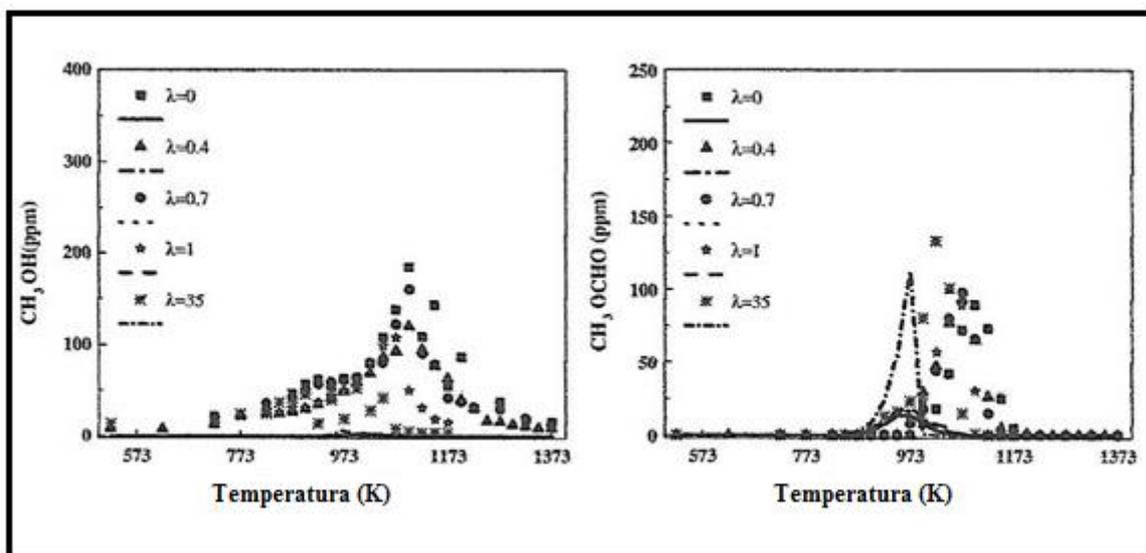
Fonte: adaptado de MARRODAN et al., 2016

Figura 6. Influência da concentração-ar sobre  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$



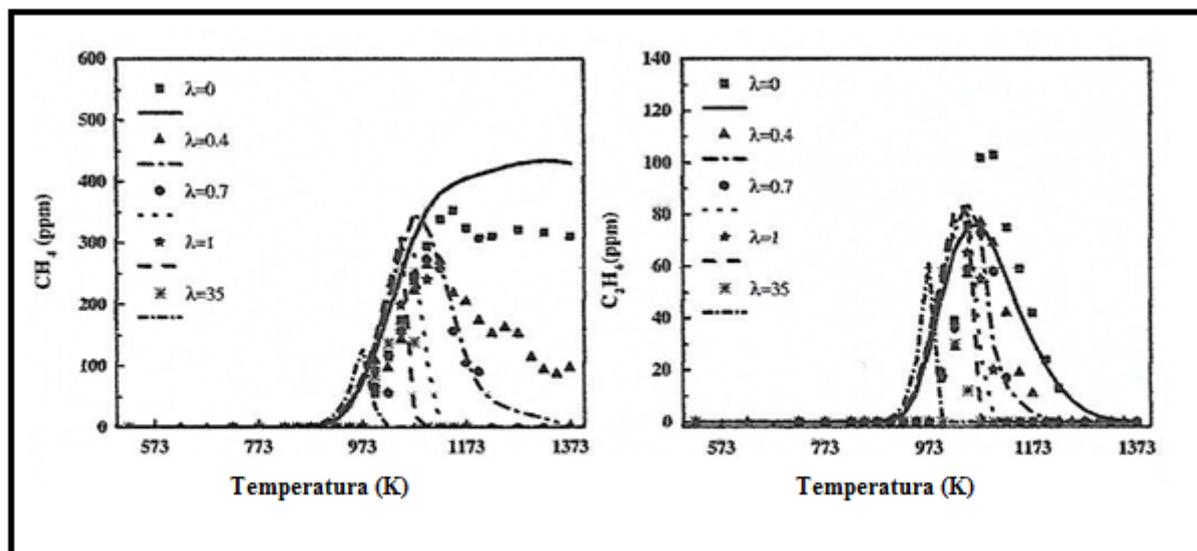
Fonte: adaptado de MARRODAN et al., 2016

Figura 7. Influência da concentração-ar sobre  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{CH}_3\text{OCHO}$



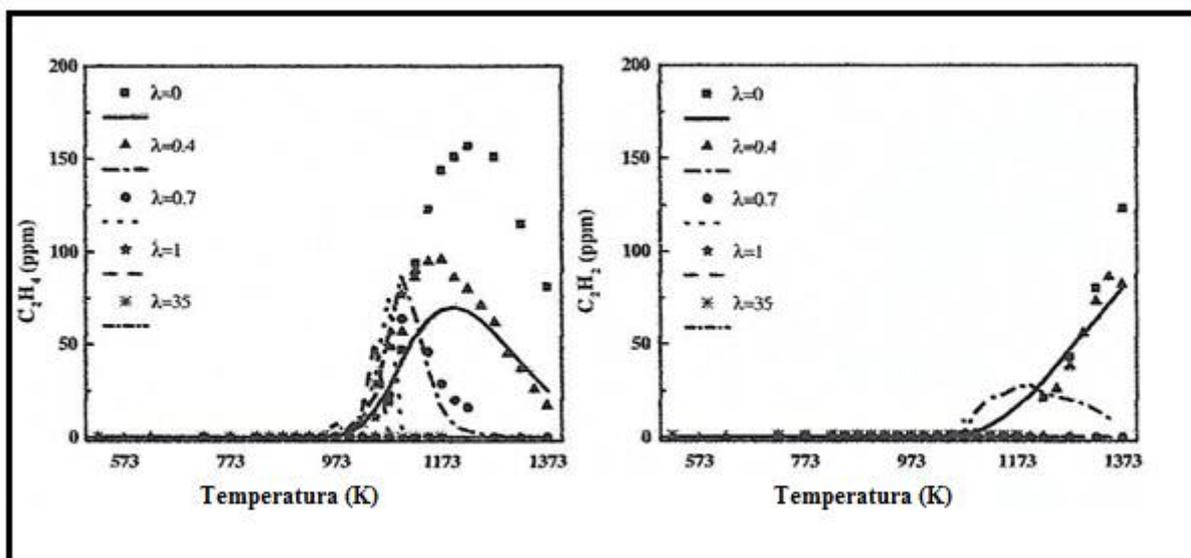
Fonte: adaptado de MARRODAN et al., 2016

Figura 8. Influência da concentração-ar sobre  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$



Fonte: adaptado de MARRODAN et al., 2016

Figura 9. Influência da concentração-ar sobre  $C_2H_4$  e  $C_2H_2$



Fonte: adaptado de MARRODAN et al., 2016

Em seu trabalho, Marrodan e colaboradores (2016) mostram a influência da temperatura e o excesso de ar sobre a concentração de DMM e a formação dos produtos  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2$  com uma temperatura de consumo na faixa de 173 – 1123 K. Elevadas condições de oxidação influenciam em resultados obtidos tanto em teoria quanto em experimentos, e em temperaturas mais baixas. Portanto, conclui-se que a concentração de  $O_2$  na mistura reagente influencia de maneira sutil na conversão do DMM, assim como em outros compostos oxigenados (ALZUETA apud MARRODAN et al., 2016).

Pode-se destacar também que o DMM é consumido completamente em qualquer quantidade de oxigênio, desde que as condições de temperatura estejam acima de 1150 K. Foi constatado, o que pode ser observado nos gráficos acima, que a presença de  $O_2$  produz efeitos nas concentrações dos produtos. A formação de  $CO$  ocorre aproximadamente na mesma temperatura de início de consumo do DMM. Com o aumento de temperatura é percebida uma elevação da concentração de  $CO$  até atingir um valor máximo, porém com o aumento no excesso de ar observa-se uma leve mudança indicando uma diminuição de temperatura, assim como um estreitamento na largura do pico de  $CO$ .

A quantidade de oxigênio no meio reacional também influencia na oxidação do  $CO$  a  $CO_2$ , pois sob pirólise observa-se que a formação de dióxido é complexa, tanto que certa quantidade pode coexistir com  $CO$ . Já em condições estequiométricas de oxidação é possível conseguir total oxidação do  $CO$  para  $CO_2$ .

A formação de hidrogênio (H<sub>2</sub>) é favorecida na condição de pirólise, enquanto que em condições oxidativas sua formação é desfavorável. Em oxidação estequiométrica, sua concentração apresenta um valor máximo em função da temperatura até cair a zero, ou para um valor constante, em condições redutoras.

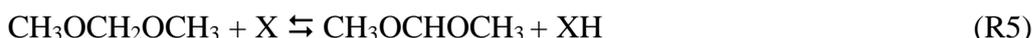
Para as espécies CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCHO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> foi identificado um aumento de concentração em função da temperatura, principalmente em temperaturas menores, onde se atingiu um máximo de concentração. Houve uma boa correlação entre os dados experimentais e teóricos, com exceção para as espécies CH<sub>3</sub>OCHO e CH<sub>3</sub>OH. O primeiro é um importante intermediário na conversão do DMM e produz o segundo pela reação:



tendo uma incerteza no valor da energia de ativação e oxidação para o formiato de metila e formação do metanol.

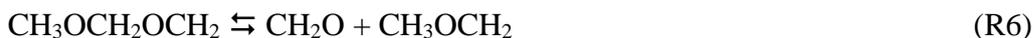
Para o acetileno vale salientar que é identificado apenas sob pirólise ou condições muito redutoras, não sendo apresentado com grande expressão no referido trabalho.

Neste trabalho, Marrodan e seus colaboradores (2016) indicam que a conversão do DMM se dá inicialmente por reações de decomposição, assim como abstrações de hidrogênio por determinados radicais:



onde X = H, OH, O, CH<sub>3</sub>

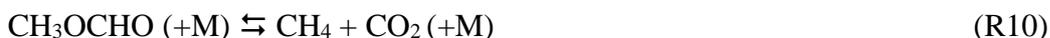
Para os radicais de DMM ocorrem as seguintes decomposições:



$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  se desdobram em  $\text{CH}_3\text{OCHO}$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2\text{O}$ :



A oxidação do formiato de metila é iniciada pela reação de decomposição R1 e, com menor importância, por:



O metanol pode originar radicais hidroximetilas ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) que reagem, principalmente, com o oxigênio molecular e vem a produzir formaldeído, esse álcool pode seguir, ainda, para formar  $\text{CH}_4$ , tendo o  $\text{H}_2\text{CO}$  como intermediário.

Os radicais metila se recombinam e seguem para formar etano, que por produto seguinte, eteno e finalizando em acetileno.

Marrodan e colaboradores indicam que no seu trabalho foram feitas análises de sensibilidade de primeira ordem para o monóxido de carbono e que a reação oxidativa entre DMM e  $\text{CH}_3$  é dominante. Contudo reações de menor expressão também foram consideradas no estudo, sendo que os resultados indicaram que o DMM é altamente sensível à abstração de hidrogênio por radicais metilas, formando o radical secundário  $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ . Tais análises foram feitas mediante cinco ensaios diferentes e todos com suas respectivas concentrações. Reações de decomposição do DMM que resultam produtos como metila ( $\text{CH}_3$ ), (metoximetil)

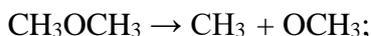
oxidanil ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$ ) e metóxido ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) foram expostas, também, nesta etapa do estudo. Na análise fora visto que formiato de metila se mostra sensível a produzir metanol e monóxido de carbono. Não foram observadas grandes discrepâncias entre as cinco diferentes soluções analisadas, contudo nas reações oxidantes onde OH é participante se identificou uma maior sensibilidade.

### 3.6 Reações Unimoleculares do DMM

Na construção de modelos de combustão para o DMM, inicialmente, a fim de constatar a potencialidade energética deste item, foram estudadas as reações unimoleculares do mesmo.

Daly e colaboradores (2001), no desenvolvimento de seu trabalho, tomaram reações R2 e R3 análogas às pirólises de dimetil éter (DME) e de dietil éter (DEE), como se segue na forma abaixo.

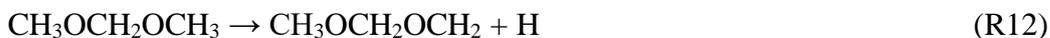
De DME para R2:



De DEE para R3:



Para as dissociações de H, em analogia aos mecanismos de pirólise de etano e propano.



De etano para R12:

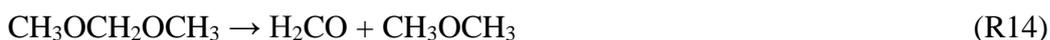


De propano para R13:



Neste mesmo trabalho foi demonstrado que alguns radicais formados a partir das reações acima oferecem ataques sobre o DMM, contribuindo, assim, com um maior número de colisões. Evento similar foi exposto por Sanches e colaboradores (1986) ao fotolizar acetona em presença de DMM, onde este sofreu ações de radicais metilas sob temperaturas na faixa de 371 – 573 K e na ausência de oxigênio, o que promoveu abstrações de hidrogênios primários e secundários pelos já citados radicais, originando as espécies (metoximetoxi) metil ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$ ) e dimetoxi metil ( $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ ) (SANCHES apud DALY et al., 2001).

Tomando novamente Daly e colaboradores (2001), como referência, foi esperado que o início do consumo de DMM se desse por estas reações unimoleculares e ainda sob baixa temperatura, sendo observado também que por meio de uma reação catalisada no reator de agitação contínua se consegue uma diminuição na energia de ativação para a decomposição do dimetoximetano, onde um caminho leva a formação de formaldeído e dimetil éter e outro resultando em metanol e acetaldeído:



Sendo que já foram mostradas as reações unimoleculares dos radicais (R6, R7 e R9) – tendo estas um caráter de decomposição – onde a partir delas são formados novos radicais.

Daly e colaboradores (2001) acreditam que as reações de pirólise, que no contexto se incluem as unimoleculares, iniciem a cadeia de reações do DMM, inclusive sob baixas temperaturas e que tais processos se tornem significativos a 1000 K, ou seja, o princípio para a cadeia de processos que culminam na oxidação do DMM tem a pirólise, assim como a abstração de H, na categoria de passos iniciais e significativos dentro da ação do DMM como combustível, contudo a segunda rota seria o caminho dominante. Estas reações sendo consideradas análogas às do DME e lançando mão de um cálculo de barreira para o referido éter, se obteve o valor 339 kJ/mol para na reação unimolecular e para a abstração de H por oxigênio molecular a quantidade de energia igual a 198 kJ/mol, indicando esta como favorável (FRANCISCO apud DALY et al., 2001).

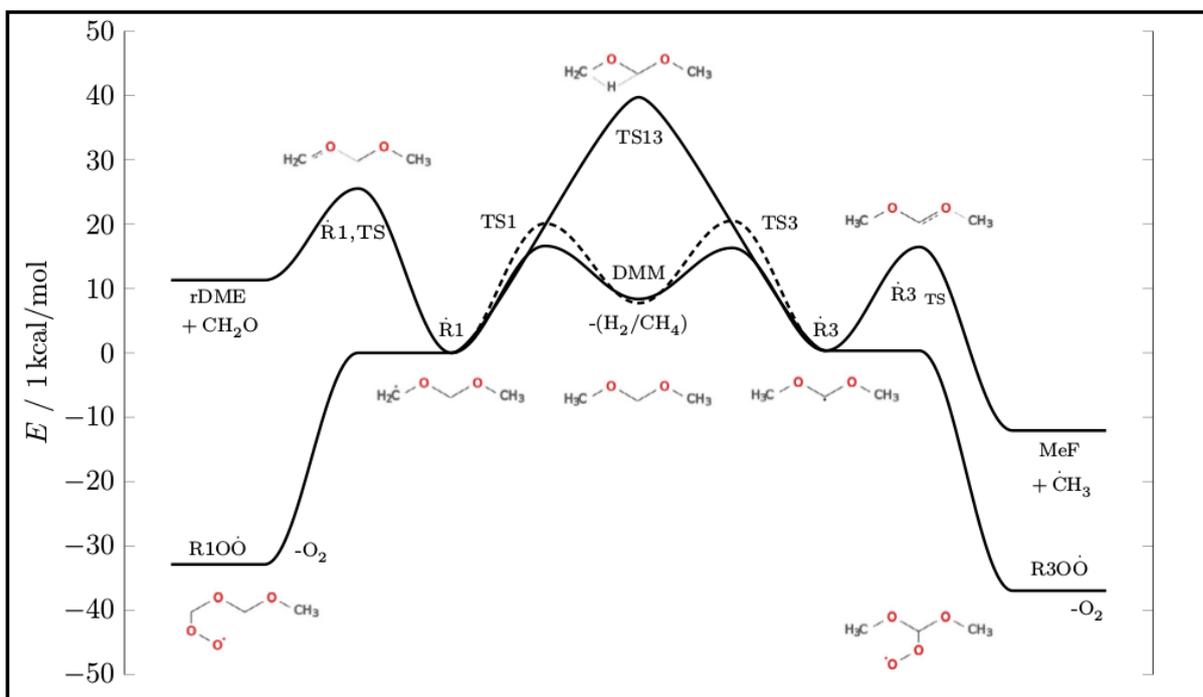
### 3.7 Aspectos de um Modelo de Combustão do DMM

Ao se levar em conta as vantagens do DMM e de outros OME, é possível chegar num estímulo para se prospectar e compreender um caminho que tenha como objetivo final um modelo para sua combustão. Por isso pode-se perceber determinada produção de conhecimento em torno desta categoria de materiais.

KOPP e colaboradores (2018) indicam que os estudos a cerca do DMM até aqui estabelecidos tem como características, as analogias feitas em relação ao DME, DEE ou ainda, a n-alcanos. Com KOPP et al. (2018) tal fato ainda ocorre, contudo, em seu trabalho, foram obtidos resultados a partir de métodos ab initio (CCSD(T)/aug-cc-pvTZ//B2PLYPD3BJ/6-311++g(d,p)); métodos de mecânica estatística e ainda modelos de torção, através do conceito de rotor impedido. Tudo para explicar o comportamento térmico da molécula e de radicais combustíveis envolvidos na reação.

Foi ressaltada no trabalho, inicialmente, a abstração de hidrogênio por radicais  $\text{CH}_3$  e  $\text{H}$ , pois com tal reação formam-se radicais primários de DMM, o que já fora constatado por reações em reator de fluxo (Marrodan et al., 2016 ) e onde foi percebida certa sensibilidade a estas abstrações no processo de pirólise e oxidação do DMM. Identificou-se, também, o surgimento de espécies rotovibracionais excitadas, onde assumiram reações de cisão  $\beta$ , antes das colisões, estabelecendo uma distribuição de Boltzmann e com isso, quantificando o impacto do grupo  $\text{O-CH}_2\text{-O}$  sobre a cinética da combustão do OME. O comportamento da cadeia de eventos descritos aqui, em termos de energia, e em seguida, na sequência deste texto, pode ser observado na figura 10 que segue logo abaixo.

**Figura 10.** Diagrama de Energia Mostrando os Canais de Abstração de hidrogênio, isomerização de radicais e cisão  $\beta$  no DMM Reações dos Radicais



Fonte: KOPP et al., 2018

Está sendo indicado, logo acima, que a cisão  $\beta$  dos radicais oriundos do DMM, ou seja, uma clivagem da ligação O - C central, é um caminho possível para os radicais primários, formados via abstração de hidrogênio (DONTGEN apud KOPP et al. 2018). É sugerido que, devido ao excesso de energia dos produtos primários, a posterior dissociação dos radicais ocorra de forma mais rápida. Ainda, de acordo com KOPP e colaboradores (2018), é visto que a cisão  $\beta$  mediante o radical dimetoxi metil ( $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ ) é favorecida em relação à do radical (metoximetoxi) metil ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$ ), permitindo a formação de formiato de metila.

E quanto às energias de dissociação da ligação C - H estas possuem uma energia no valor de 95,67 kcal/mol para os grupos metila ( $\text{CH}_3$ ) terminais, contra 96,01 kcal/mol para o grupo dióxido de metileno ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ), onde o sítio mais ativo é no carbono central (KOPP et al. 2018).

Para as energias de barreira foram percebidos valores distintos para a abstração de hidrogênio por H e  $\text{CH}_3$ , sendo observada para o primeiro a barreira 4,0 kcal/mol menor do que para a abstração de hidrogênio por  $\text{CH}_3$ . Em ambos os casos, a barreira de dissociação para a formação do dimetoxi metil ( $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ ) é cerca 1,0 kcal/mol inferior em relação

à energia para a formação de (metoximetoxi) metil ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$ ). Porém deve-se considerar que, na abstração de H, há grande chance de rota através de carbonos terminais, afinal por estas vias existem seis possibilidades de abstração, enquanto que para o carbono central apenas duas.

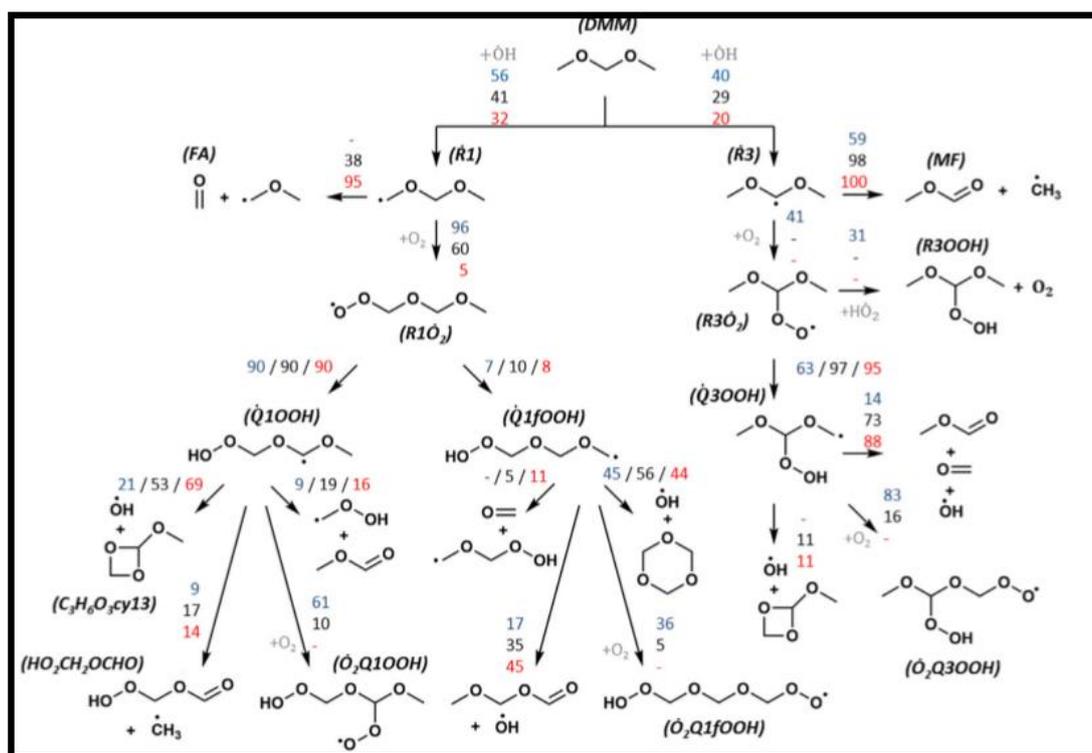
Ainda segundo KOPP e colaboradores (2018) o tunelamento aumenta os coeficientes de velocidade dos processos de abstração de hidrogênio por radicais  $\text{CH}_3$  ou H. Foi indicado, além disso, que na faixa de 500 K a 2000 K, a abstração de H do sítio do carbono central é sempre mais rápida tanto por ação de  $\text{CH}_3$  quanto por H.

O trabalho constatou que tanto o radical (metoximetoxi) metil ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$ ) como o dimetoxi metil ( $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ ) sofrem a cisão  $\beta$  em preferência à isomerização e foi mostrado que as constantes de dissociação são amplamente dependentes da temperatura e pressão.

Na produção de um modelo de combustão para o DMM Jacobs e colaboradores (2019) destacam a reatividade, sob altas temperaturas, superiores a 1800 K. Foram consideradas decomposições, através da perda de H, tanto em carbono terminais como no central; tendo discussões, também, para as dissociações sofridas pelos posteriores radicais combustíveis do DMM, onde se observa a cisão  $\beta$ , assim como possíveis adições e isomerizações. Sob temperaturas inferiores foram verificadas contribuições de reações de adição, principalmente entre radicais DMM e o oxigênio molecular e, também neste caso, isomerização. Em relação à pressão, esta se estabeleceu na faixa entre 10 e 40 bar, pois esta faixa de pressão foi a considerada relevante em termos de motor. No geral, pressões elevadas configuram uma boa reatividade e em baixas temperaturas até ocorrem espécies a convergir, porém se observa menor taxa de reações entre 700 K a 1000 K, contudo também foram feitas análises dentro da faixa de 600 K a 1150 K, onde reações de abstração de hidrogênio por H ficaram evidentes.

Na figura 11, o mecanismo segundo Jacobs e colaboradores (2019) é apresentado. A principal rota de oxidação é a abstração de hidrogênio por radicais OH, dentro de uma faixa de temperatura entre 600K e 1150K, com pressão de 20 bar e sob condições estequiométricas ao ar. Nesta representação o autor chama a atenção para ausência de espécies que possuam ligações entre átomos de carbono (C-C), fato que mitiga a formação de materiais que apresentem hidrocarbonetos de cadeia condensada em sua estrutura, ou seja, observa-se aqui a possibilidade de uma combustão mais limpa, com menos teor de fuligem.

**Figura 11.** Mecanismo de oxidação do DMM entre 600 K a 1150 K



Fonte: Jacobs et al., 2019

Jacobs e colaboradores (2019), através de um estudo de caminhos de reação e análises de sensibilidade que foram realizados numa faixa de temperatura entre 600 K e 1150 K; sob pressão de 20 bar e dentro de condições estequiométricas, identificaram, que além dos radicais OH, outras espécies como H, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OO e CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, podem atuar como agentes de abstração do hidrogênio. No entanto deve-se salientar que a participação destes representa uma contribuição inferior a 10% para a oxidação do DMM.

Em experimentos com um nível pressão quase atmosférica, foram detectadas espécies reativas, dentre as quais também estavam presentes peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), peróxido de metila (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) e hidroperóxido de metila (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H) (SUN et al., 2018), mas o que chamou a atenção foi a presença de espécies que também surgem no processo de oxidação do DME, pois é esperado que a porção comum aos dois combustíveis (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub> –) se desdobre em intermediários também comuns.

Em seu trabalho Sun e seus colaboradores identificaram que o DMM é menos reativo que o DME, fato que surpreendeu a julgar que o primeiro por possui uma cadeia maior que o segundo, o que em tese possibilitaria mais possibilidades de reação, por exemplo, através de abstrações de hidrogênio ou transferências intramoleculares deste mesmo átomo.

Sun e colaboradores (2018) declaram melhores predições de intermediários, um, por exemplo, que não fora indicado em trabalhos anteriores, o ácido fórmico (HOCHO) e também destacam o comportamento do consumo de combustível, assim como a formação de água oriunda da abstração de hidrogênio por OH do combustível, justificando que o consumo de dimetoximetano está alinhado às abstrações de H por radicais OH, isto dentro de toda a faixa de temperatura estudada.

Foi observado, como em outros trabalhos, que via formaldeído e formiato de metila a oxidação culmina em CO e CO<sub>2</sub>. Isto indicou novamente que CH<sub>2</sub>O e CH<sub>3</sub>OCHO são dois intermediários importantes. Ainda considerando o contexto de intermediários e se voltando mais uma vez para CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H, estas espécies são consideradas reativas, principalmente a primeira, pois é considerada como um agente de abstração de hidrogênio.

É destacado no referido trabalho o surgimento, também, de radicais de combustível, (metoximetoxi) metil (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>) e dimetoxi metil (CH<sub>3</sub>OCHOCH<sub>3</sub>), sendo que o primeiro sofre adição por O<sub>2</sub> e o segundo, dominante, passa por decomposição através de cisão β, onde são formados CH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>OCHO, estável.

A adição por O<sub>2</sub> à espécie (metoximetoxi) metil (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>) forma CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OO que se desdobra em CH<sub>3</sub>OCHOCH<sub>2</sub>OOH, por transferência intramolecular de H. O radical recém-formado vem a ser um ligeiro contribuinte de OH.

Na região de temperatura entre 600-740 K há o papel dominante da decomposição de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H, tendo o consumo do radical CH<sub>3</sub>OCHOCH<sub>2</sub>OOH contribuído para a produção de OH em dois canais – formação de éter cíclico (podendo ser observado na figura 11) ou por cisão β, o que representa um maciço consumo de combustível (SUN et al., 2018).

Outra etapa contribuinte de OH é a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a uma temperatura 740 K e Sun e colaboradores indicam que após tal evento o combustível é consumido rapidamente e hidrocarbonetos como CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> começam a se acumular, sendo neste estágio que se observa a transição para a oxidação em alta temperatura.

Considerações em alta pressão também foram feitas no trabalho abordado agora, e as espécies encontradas neste contexto estão dentro do universo trabalhado sob condições atmosféricas, contudo vale ressaltar que o radical de combustível dimetoxi metil (CH<sub>3</sub>OCHOCH<sub>3</sub>) que possui uma maior tendência a se decompor; já o radical (metoximetoxi)

metil ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$ ) ainda sofre adição por  $\text{O}_2$  e posterior isomerização, porém sob altas pressões a espécie  $\text{CH}_3\text{CHOCH}_2\text{OOH}$  tende a sofrer, também, uma decomposição por cisão  $\beta$ .

Nas condições de alta pressão e teor pobre de combustível as abstrações de H por  $\text{HO}_2$  e  $\text{CH}_3\text{O}_2$  são significativas, mas com quantidades ricas de combustível a espécie  $\text{CH}_3\text{O}$  se torna o segundo agente de abstração mais importante depois de OH dentro da cadeia de consumo do DMM.

A principal região em que ocorrem as abstrações de H é a parte central da molécula de DMM ( $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ), resultando no radical  $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$  que se decompõe rapidamente, evitando a adição de  $\text{O}_2$  que leva a uma reatividade em baixa temperatura (SUN et al., 2018). A ramificação da cadeia também pode ocorrer através de outro radical combustível, o (metoximetoxi) metil ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$ ), porém este é produzido em pequenas quantidades. Tais comportamentos de consumo desses radicais podem ser usados para prever a reatividade de compostos de OME com cadeias mais extensas, pois Sun e seus colaboradores declaram que ao se aumentar as unidades de  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , na cadeia dos OME, as abstrações de H em grupos terminais ( $\text{CH}_3\text{O}-$ ), possivelmente serão mais reduzidas e ainda afirmam que o modelo desenvolvido em seu trabalho se mostrou satisfatório sob condições de oxidação em baixa temperatura, mas podendo ser testado em temperaturas mais elevadas.

### **3.8 DMM em Motores de Ignição por Compressão**

Há fontes indicando que o DMM já foi utilizado como solvente de itens domésticos, sprays industriais, como propelente de espumas de poliuretano (BEAUJEAN apud VERTIN et al., 1999), sendo também usado como componente de materiais cosméticos e farmacêuticos, isso pela sua baixa toxicidade (LAMBIOTTEL & CIE apud VERTIN et al., 1999). É possível indicar, ainda, a sua biodegradação e sua ecotoxicologia, já que tais considerações qualificariam ainda mais o metilal e a sua aplicação como combustível de compressão.

Dodge e Naegeli (1994) desenvolveram um trabalho para avaliar as propriedades físicas e químicas do DMM, com isso verificar sua utilização perante os motores de ignição por compressão. Observaram a miscibilidade do composto ao diesel, isto em todas as proporções, com um ponto de ebulição de  $42\text{ }^\circ\text{C}$  e temperaturas de autoignição de  $237\text{ }^\circ\text{C}$ , para isso foram feitos experimentos de pirólise com uma bomba de combustão de volume

constante a fim de medir a demora da ignição no jato de DMM e fazer uma comparação com o óleo diesel convencional (NAEGELI and EDGARD apud VERTIN et al., 1999). Neste mesmo contexto foi identificado o número de cetanos para o DMM puro e misturado ao óleo diesel em variadas proporções.

Misturas de DMM-óleo diesel foram aplicadas em motores não modificados e equipados com sistemas de injeção por bombas de bico em linha (NAEGELI and EDGARD apud VERTIN et al., 1999). Uma mistura contendo 20% de metilal já foi capaz de reduzir a densidade de fumaça em 50%, aproximadamente. Com 100% de DMM, ou seja, puro, praticamente não apresentou emissões de fumaça nem falha nas condições de operação. Testes com diesel de baixo teor de enxofre e 15% de DMM como aditivo indicaram 52% menos material particulado e maior redução de óxidos de nitrogênio, cerca de 4% em comparação ao diesel convencional.

O número de átomos especifica a potencialidade energética de um combustível de compressão e segundo Vertin e colaboradores (1999) o DMM apresenta, puro, um valor de aproximadamente 29 cetanos enquanto que misturado ao óleo diesel pode chegar a 57. Somando-se a isso há o calor de combustão que é considerado baixo, o que implica num cilindro de compressão com temperatura mais baixa e forçando o motor a funcionar mais frio ainda e como a autoignição é amplamente dependente da temperatura tais fatores causam um aumento no tempo para ela ocorrer. Também segundo Vertin e colaboradores (1999), os testes indicaram que o metilal não promove uma melhora do número de cetanos numa mistura com diesel convencional, porém identificou-se que a partir de uma mistura a 30% de DMM, também não há reduções dessa taxa. Foi indicado, inclusive, que o baixo número de cetanos do dimetoximetano não pode ser um indicativo para desconsiderá-lo como combustível para futuras gerações de motores de ignição por compressão. Outros fatos que se contrapõem ao baixo número de cetanos do DMM são a sua execução ao motor em baixa rotação e uma favorável temperatura de autoignição no valor de 228°C (NAEGELI apud VERTIN et al., 1999). Tais evidências indicam que há possibilidades de mudanças que podem ser feitas em termos de projetos de motores que possibilitariam maior tolerância a combustíveis sintéticos que apresentam maior tempo de ignição.

A viscosidade foi outra especificidade estudada ao aplicar DMM em motores de ignição por compressão, pois pesquisas anteriores identificaram problemas que estão relacionados a isso, como por exemplo, ao se adicionar DME ao óleo diesel foram percebidas

situações adversas envolvendo o sistema de bombeamento. Ocorreu má execução no selante de vazamento, o que pode ocasionar passagem de combustível pelos elementos de bombeamento e solenoides, provocando retorno para o tanque de combustível (FLEISCH apud VERTIN et al., 1999). Como o metilal apresenta maior viscosidade em comparação ao DME, espera-se que tais situações não sejam encontradas com sua utilização.

De acordo com Vertin e seus colaboradores (1999), o DMM possui uma volatilidade maior que a do óleo diesel, com um ponto de ebulição a 42 °C e uma pressão de vapor Reid<sup>3</sup> (RVP) de 0,86 bar e ao ser adicionado ao diesel a RVP da mistura se assemelha a da gasolina – RVP de 0,54 a 0,64 bar – diminuindo, assim, a sua volatilidade. Contudo a 71 °C se identificou que a pressão de vapor se colocava na faixa entre 2 – 3 bar e tais evidências indicavam que o tanque de combustível do óleo diesel convencional não poderia ser usado, pois oferecia riscos de inflamabilidade por emissão de vapores combustíveis.

Foram feitos também testes para a detecção de peróxidos e precipitados coloidais em equipamentos do motor. Os peróxidos causam uma instabilidade química que leva a deterioração dos selos de elastômeros, enquanto que os precipitados culminam na formação de gomas e incrustações no injetor do motor. Durante cinco meses de testes não foram detectadas quantidades de peróxido, em relação a formação de goma, foi identificada uma quantidade significativa na mistura com o diesel, mas que ficou constante pelo mesmo período de teste.

Alguns itens do sistema de injeção são feitos de material elastomérico e para fins de testes, alguns destes materiais foram imersos em sistemas com DMM puro, misturas a 20% e 80%. Alguns inchaços e alongamentos dos materiais imersos no combustível foram identificados, principalmente no metilal puro, onde tais eventos eram prevaletidos e os elastômeros afetados eram compostos por fluorocarbono ou nitrila, sendo os do primeiro tipo mais incompatíveis que os do segundo.

Tentativas de operação do motor com 100% de DMM, ou seja, puro, foram feitas. Contudo, o motor foi incapaz de ligar e quando ligado só operava sob baixa potência e nessas condições o funcionamento ainda foi instável, sendo identificados índices de hidrocarbonetos juntamente com monóxido de carbono, o que indica uma combustão falha e incompleta.

---

<sup>3</sup> É a medida da volatilidade do combustível registrada a 37,8 °C. Tal grandeza é importante nas perdas por evaporação, no armazenamento, nos transportes e no manuseio. Pressões de vapor elevadas e temperaturas baixas do ponto de 10% da curva de destilação levam a facilidade de partida do motor; entretanto, por outro lado, aumentam a tendência ao tamponamento pelo vapor de combustível.

Vários trabalhos de pesquisa envolvendo motores a diesel não modificados, onde foram usados até 30% de DMM, indicaram a falta de necessidade na criação de novos sistemas de injeção ou combustão (VERTIN et al., 1999). Contudo, destaca-se, e há de se considerar alguns problemas pontuados e neste contexto podem ser desenvolvidas otimizações que tenham por objetivo melhorar o desempenho dos motores de ignição por compressão que venham a operar com misturas diesel-DMM ou ainda com DMM puro, já que fica evidente a redução de material particulado e óxidos de nitrogênio com a utilização deste combustível nos motores de frota pesada.

Como já exposto, o DMM é membro da família dos OMEs e dentre os benefícios observados na sua aplicação como um aditivo para motores de automotivos da modalidade de transporte pesado, estão a redução de fuligem, melhora de desempenho por aumento de viscosidade e lubricidade, diminuição da geração de ruídos, aumento significativo do número de cetanos e ainda, uma redução na formação de espécies do tipo NO<sub>x</sub> (KOPP et al., 2018). Já é de conhecimento então, neste estudo, que tais características o colocam como um promissor material dentro do aspecto de produção de energia limpa e no desenvolvimento de ações contra poluentes, pois são vistas propriedades que incentivam o desenvolvimento, estudo e a produção dos combustíveis sintéticos, categoria em que o material aqui, em destaque, também pode ser inserido.

#### 4. MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Para a construção do modelo teórico de pirólise do dimetoximetano foram fixados os seguintes estágios:

- Executar ações de modelagem molecular para investigar reações unimoleculares.
- Desenvolver cálculos teóricos visando otimizações de geometria, determinação de frequências vibracionais e descrição de caminhos de reação.
- Determinar parâmetros termodinâmicos como energias de reação e de barreira

Neste trabalho foi adotada a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para os cálculos quanto-mecânicos, usando o funcional M06-2X (ZHAO; TRUHLAR, 2008) e base aug-cc-pvTZ (WOON; DUNNING, 1993). O programa GAUSSIAN, G09 (FRISCH et al., 2009), foi utilizado para as otimizações de geometria, cálculos de frequências vibracionais, energias de reação e barreiras de energia.

Inicialmente, foram realizados um estudo e otimizações de estruturas participantes do processo de pirólise do DMM, sendo estas produtos e reagentes, tanto para reações unimoleculares como para radicalares. Como já foi mencionado anteriormente, todas a um nível de funcional M06-2X, do GAUSSIAN, G09, porém inicialmente dentro da base aug-cc-pvDZ, ao se obter resultados favoráveis, as otimizações são novamente conduzidas com a base aug-cc-pvTZ, conseguindo, assim, resultados termodinâmicos satisfatórios.

O passo seguinte era lançar mão dos dados obtidos através da base de melhor desempenho (TZ) e produzir um ponto de sela – ponto de máximo sobre a curva de energia mínima de uma reação – e, subsequentemente, coordenadas de reação (IRC); de onde foram extraídos vinte valores de frequência de seu arquivo de saída, sendo dez anteriores ao ponto-zero e dez posteriores. Em seguida, frequências vibracionais foram calculadas para 20 estruturas extraídas do caminho de reação (10 para cada lado, mais próximas do ponto de sela) e destas, sendo as propriedades moleculares incorporadas em arquivos de input para o programa kcvt, com a intenção de se determinar as respectivas constantes de velocidade para aquelas reações que possuem valores de barreira, possibilitando, assim, uma melhor interpretação energética do fenômeno aqui estudado.

Foi empregado como software, também, o programa kcvT, já destacado anteriormente neste texto, que possui algoritmo desenvolvido no ambiente do próprio laboratório de cinética química (LCQ), o que permitiu o cálculo de constantes de velocidade das reações de eliminação, dissociação, e também para as reações de decomposição dos radicais produzidos a partir das mesmas reações primeiramente mencionadas aqui, sendo necessário o desenvolvimento de um mecanismo fundamentado no conceito do método variacional para se obter, assim, dados e com isso permitir os devidos cálculos que culminam com a produção das respectivas constantes de velocidade.

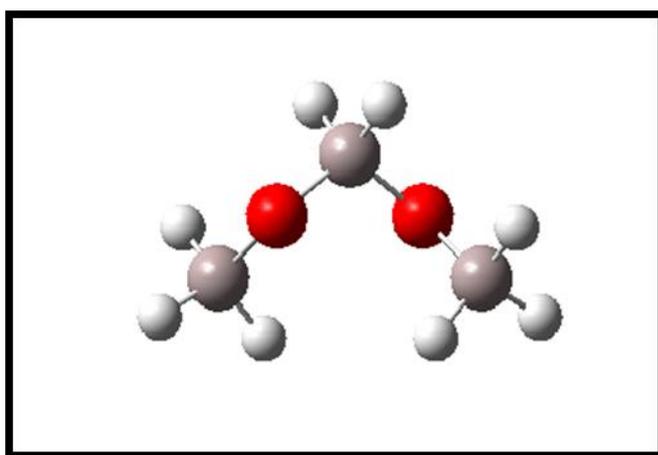
Com essa metodologia são utilizados parâmetros como frequências, energias, energias de ponto-zero, constantes de força, distâncias de ligação e momentos de inércia. Estes elementos foram alocados em uma planilha e esta servirá como fonte de dados para o algoritmo do programa kcvT e assim conseguir obter os respectivos valores para as constantes de velocidade das decomposições ocorridas nos radicais produzidos a partir do DMM.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 Propriedades Moleculares

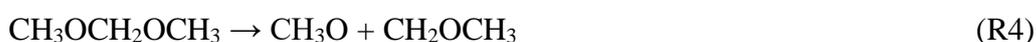
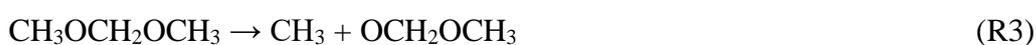
A presença do grupo dioximetila (O-CH<sub>2</sub>-O), o qual pode ser observado perfeitamente na figura 12, é o agente mais relevante dentro do estudo reacional do DMM, pois a sua presença, ao invés das ligações carbono-carbono (C-C), o que é observado nos combustíveis fósseis, inibe a formação de produtos de cadeia condensada, favorecendo a liberação de materiais oxigenados de melhor decomposição, como por exemplo, o formaldeído (H<sub>2</sub>CO), podendo se desdobrar, por exemplo, CO e H<sub>2</sub>, o que inibe a formação de material particulado. Tal fato pode ser corroborado pelo trabalho de Dias e colaboradores (2010), onde foram feitos estudos análogos às espécies DME e DEE.

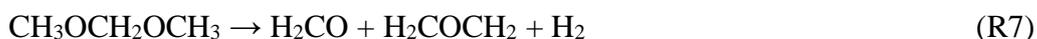
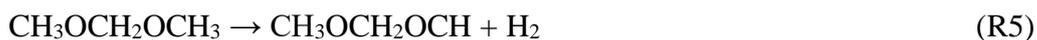
**Figura 12.** Modelo molecular do dimetóximetano



Fonte: O autor

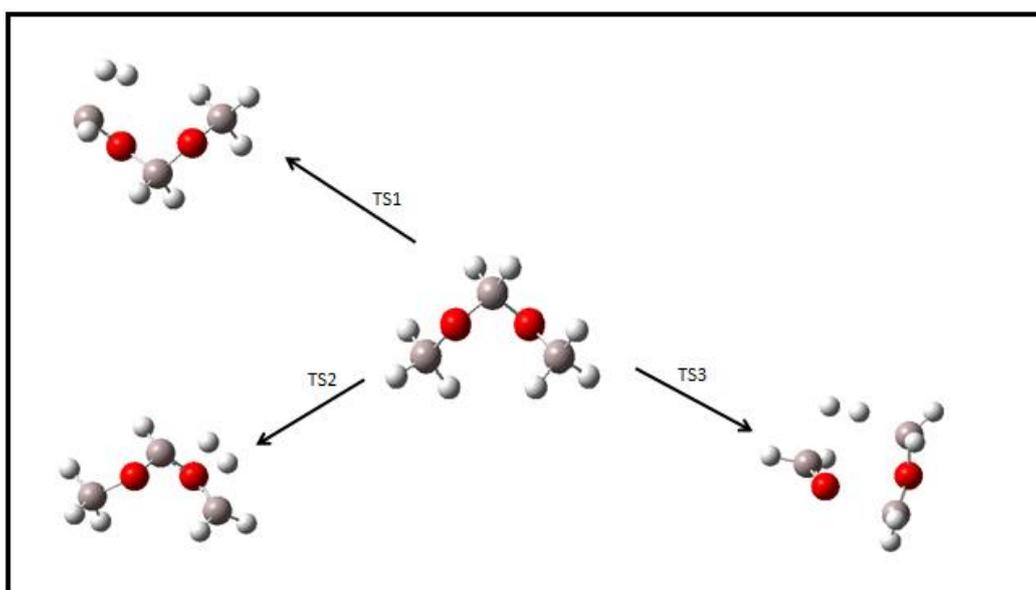
As reações estudadas são apresentadas abaixo.





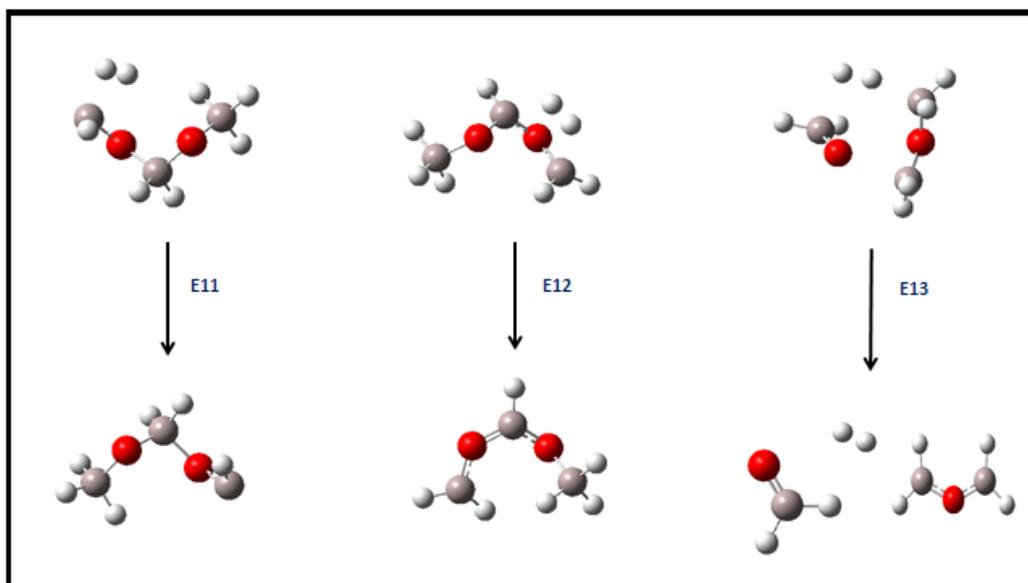
As reações R1 – 4 pertencem à categoria de dissociações unimoleculares, sendo R3 o principal caminho de reação, com um limite de dissociação no valor de 82,40 kcal.mol<sup>-1</sup>. Em sequência R4, sendo que o limite de dissociação obtido foi 87,38 kcal.mol<sup>-1</sup>, ambos obtidos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ. Tais fatos não são inéditos, já que segundo Golka e colaboradores (2018), as decomposições térmicas do DMM via fissão das ligações C-O são dominantes na etapa da pirólise desse combustível. Contudo é seguro afirmar que o presente estudo trouxe uma contribuição nova ao contexto da pirólise e combustão do dimetoximetano – as reações R5 - 7 que são caracterizadas como eliminações E11, E12 e E13 e que não foram identificadas anteriormente em quaisquer trabalhos localizados na literatura especializada – onde se formam radicais combustíveis do DMM, hidrogênio molecular e formaldeído, sendo R5 e R6 aquelas competitivas com R4, pois apresentam os valores de energia de barreira 87,05 e 85,90 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivamente, obtidos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ. Os pontos de sela e produtos das reações R5 – 7 são apresentados nas Figuras 13 e 14.

**Figura 13.** Pontos de sela das reações unimoleculares do DMM



Fonte: o autor

**Figura 14.** Produtos das reações R5, R6 e R7.



Fonte: o autor

As dissociações de átomos de hidrogênio apresentam contribuições significativas para o consumo de DMM principalmente sob temperaturas elevadas (JACOBS et al., 2019), ainda se deve considerar R3 e R4, caracterizadas pela cisão da ligação C – O, onde ocorre um perfil dominante na decomposição térmica do dimetoximetano (Golka et al., 2018)

tendo a segunda, como já mencionado anteriormente, um limite de dissociação que sugere uma competição entre esta etapa e as eliminações (R5 e R6).

Nas Tabelas 9 e 10 é possível observar as distâncias interatômicas existentes no reagente, pontos de sela e produtos das reações R5, R6 e R7. A análise de tais dados vem a fornecer um melhor entendimento do comportamento das reações unimoleculares deste possível combustível de motores de frota pesada.

**Tabela 9.** Distância das ligações CH<sub>x</sub>-O (Å)

	CH <sub>3</sub> -O	O-CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -O	O-CH <sub>3</sub>
REAGENTE	1,41	1,39	1,39	1,41
TS (R5)	1,42	1,37	1,43	1,33
produto (R5)	1,42	1,37	1,46	1,29
TS (R6)	1,43	1,35	1,31	1,31
produto (R6)	1,44	1,34	1,28	1,32
TS (R7)	1,23	2,24	1,26	1,39
produtos (R7)	1,20	-	1,29	1,29

Fonte: O Autor

Na Tabela 9 verifica-se que as distâncias interatômicas entre oxigênio e carbono no grupo CH<sub>3</sub>-O do reagente, cujo valor é 1,41 Å, são levemente maiores que as distâncias O-CH<sub>2</sub>, sugerindo que o rompimento das ligações entre átomos de carbono terminais e o oxigênio (CH<sub>3</sub>-O) demande menor gasto de energia de liberação do CH<sub>3</sub>, o que auxilia a interpretação dos resultados obtidos para os limites de dissociação de R3 e R4. Em relação às eliminações, observa-se que certas distâncias CO sofrem distensões e outras contrações de forma concertada. As mudanças nas distâncias CO são acompanhadas por mudanças nas distâncias CH (Tabela 10), que levam à dissociação dos átomos de H para formação de H<sub>2</sub>.

**Tabela 10.** Distância das ligações C-H<sub>x</sub> (Å)

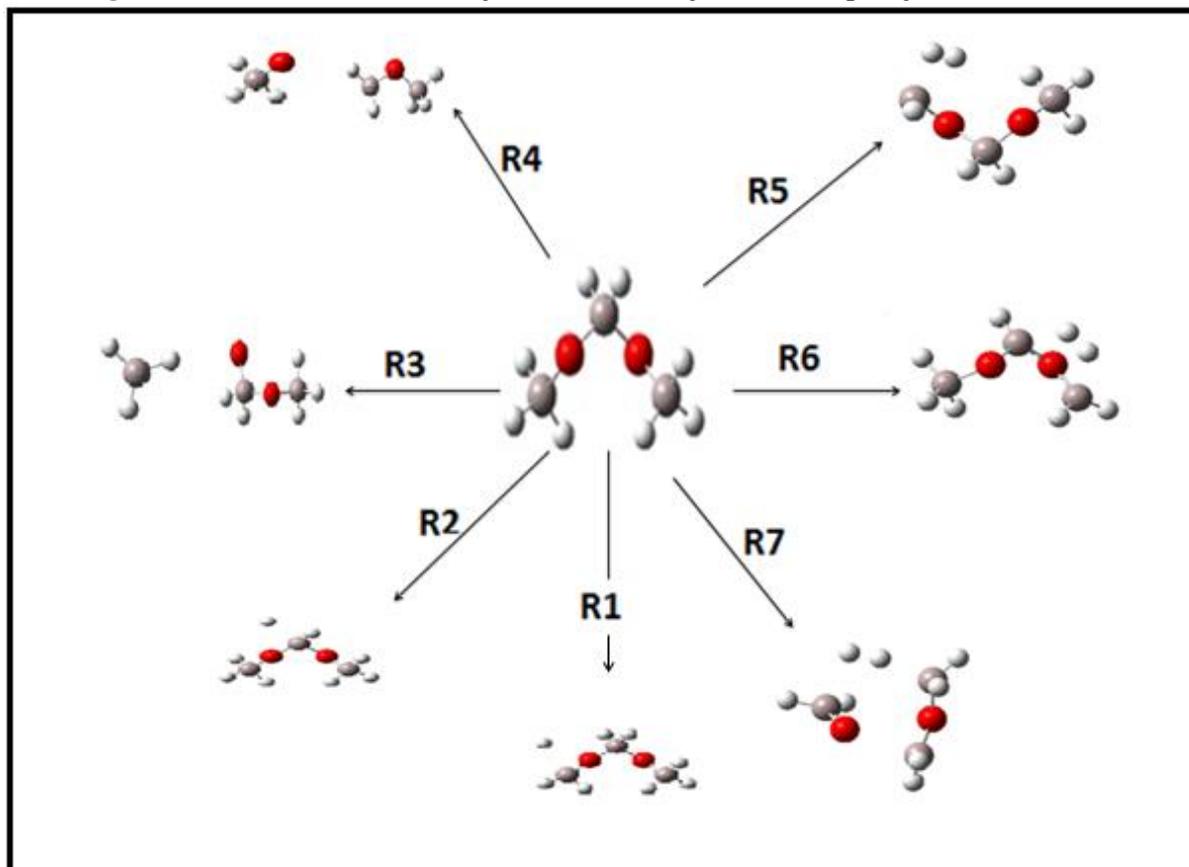
	C <sub>(1)</sub> H	C <sub>(1)</sub> H	C <sub>(2)</sub> H	C <sub>(3)</sub> H
REAGENTE	1,09	1,09	1,09	1,09
TS (R5)	1,75	1,43	1,09	1,09
produto (R5)	-	-	1,09	1,09
TS (R6)	1,96	1,08	1,89	1,09
produto (R6)	-	1,08	-	1,09
TS (R7)	1,81	1,10	1,09	3,14
produtos (R7)	-	1,10	1,08	-

Fonte: O Autor

## 5.2 Cinética das Reações Unimoleculares do DMM

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros cinéticos das reações unimoleculares do DMM, que possivelmente compõem a fase de iniciação nos mecanismos de pirólise e combustão deste material combustível, sintetizadas na Figura 15.

**Figura 15** Mecanismos das reações de dissociação e decomposição do DMM



Fonte: o autor

Os resultados obtidos, em termos de energia, através das análises dessas reações são resumidos na Tabela 11.

**Tabela 11.** Resultados obtidos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ para a diferença de energia de reação e altura da barreira ( $\Delta_r E^\circ$  e  $E^0$ , respectivamente, em kcal.mol<sup>-1</sup>; correções de energia de ponto zero estão incluídas).

	$\Delta_r E^\circ$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$E^0$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )
R1	94,56	-
R2	95,86	-
R3	82,40	-
R4	87,38	-
R5	81,85	87,95
R6	78,37	85,90
R7	96,28	117,83

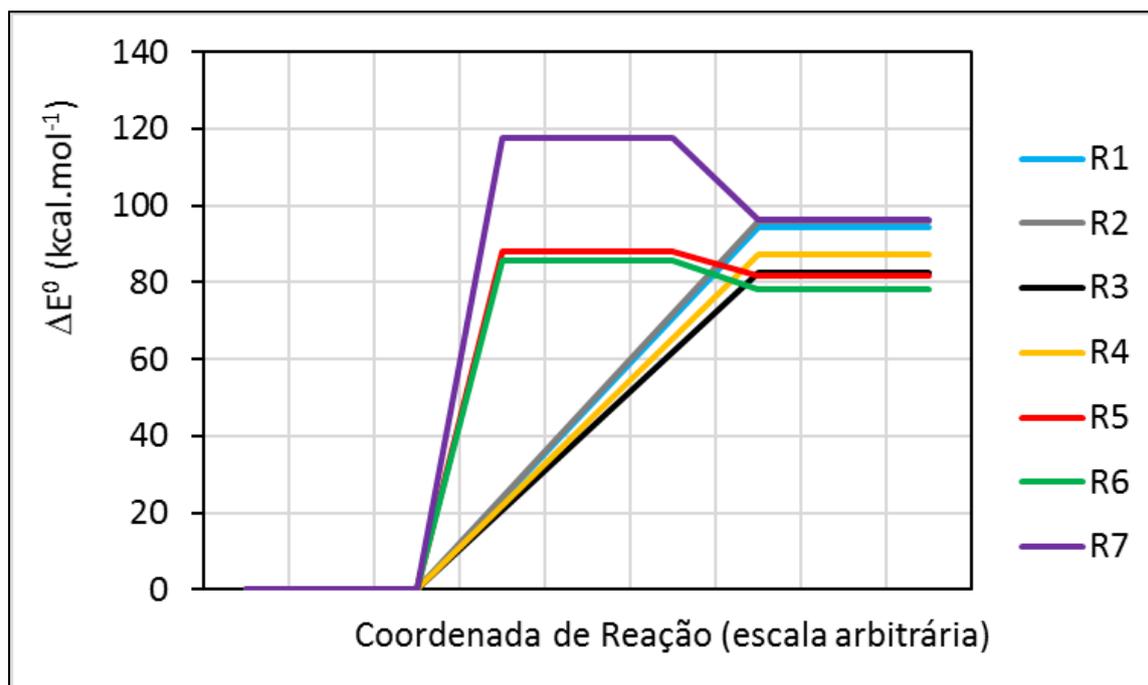
Fonte: O autor

Na tabela 11 são observadas as variações de energias de reação ( $\Delta_r E^\circ$ ) e de barreira ( $E^0$ ), de reação. Analisando os resultados, são identificadas as grandes demandas energéticas das reações R1, R2 e R7; as duas primeiras já mencionadas neste trabalho, e também na literatura (JACOBS et al., 2019) como sendo relevantes apenas sob altas temperaturas. A última, Jacobs e colaboradores (2019) atentam para a sua participação dentro da cadeia de reações da combustão do DMM, isso apesar de seu perfil desfavorável dentro do contexto termodinâmico.

Ao se destacar, agora, as reações R3 e R4, se pode considerar a existência de características reacionais análogas ao DME e DEE, o que será mais abordado logo adiante. R3, como já visto possui uma vantagem identificada através da fragilidade de ligações presentes no grupo CH<sub>3</sub>-O, o que favorece um menor gasto nas reações de decomposição. Com relação a reação R4, a tabela indica o que já fora dito antes – esta reação é competitiva em relação a R5 e R6 – duas reações de eliminação que se mostram favoráveis através de suas energias de barreira.

Na Figura 16 é apresentado o diagrama de energia considerando todos os caminhos de reação R1 – R7.

**Figura 16.** Diagrama de energia (M06-2X/aug-ccpVTZ) para os caminhos de reação do DMM.



Fonte: O autor

Com esse diagrama é possível indicar o elevado perfil energético de R1, R2 e R7, sendo estas as reações as mais endotérmicas entre as etapas unimoleculares no mecanismo de pirólise do DMM.

Foi possível visualizar, ainda pelo diagrama, a posição intermediária no contexto termodinâmico da reação R4, que gera como produtos os radicais metóxido ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) metoximetil ( $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ). As reações mais favorecidas tanto pela altura da barreira quanto pela termodinâmica são R3, R3 e R6.

No que concerne a reação R5, Kopp et al. (2018) salientam para uma vantagem entrópica das reações focadas nos sítios dos carbonos terminais, pois estas fornecem uma melhor probabilidade reacional do que as reações em que o carbono central vem a participar, porque enquanto este fornece duas possibilidades de reação que são representadas apenas pelas duas ligações com átomos de hidrogênio, enquanto que os carbonos terminais possuem, em conjunto, seis ligações com hidrogênio, fornecendo assim maior possibilidade de reação, o que promove uma melhor equalização energética do sistema.

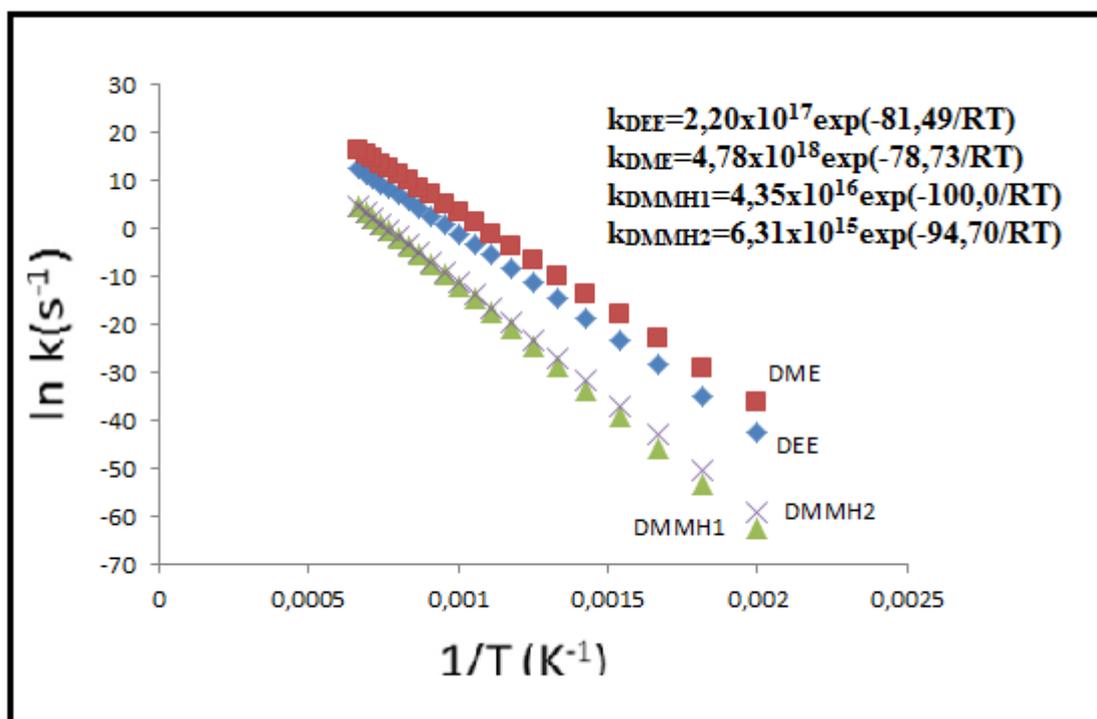
Para a determinação dos coeficientes de velocidade não foram obtidos registros bibliográficos referentes às reações de eliminação (R5, R6), o que implicou uma ação mais

laborativa em relação a esta classe de reações, pois fora necessária uma investigação em termos de mecanismos das reações aqui trabalhadas, como já mencionado, foram feitas, também, respectivas otimizações de frequência e geometria, tanto para reagente quanto para produtos; foram feitos, em sequência, cálculos para determinação de pontos de sela, assim como para determinação de caminhos de reação via IRC e posterior coleta de 20 pontos para otimização de frequências e por fim a inserção destes ao algoritmo do programa kcv, o que possibilitou o cálculo das devidas constantes de velocidade. Já em relação a R7, por se tratar de teor energético muito elevado e, por isso, desfavorável, foi decidido, então, depreciá-la neste trabalho. Julgando que seria mais proveitoso, foi realizada uma ação de construção para os coeficientes de velocidade das reações eliminação R5 e R6.

Com relação às reações R1 e R2, aquelas de dissociação com liberação de radical H, foram utilizados parâmetros cinéticos obtidos através do trabalho de Marrodan e colaboradores (2016). Para as reações R3 e R4, seguiu-se o mesmo princípio aplicado no trabalho de Dias et al. (2010), ou seja, adotar os parâmetros cinéticos das decomposições análogas do DME em R3 e DEE ( YASUNAGA et al. 2010) em R4, sempre em uma faixa de temperatura de 500K a 1500K.

Os coeficientes de velocidade calculados até aqui podem ser visualizados, em termos de comportamento, na Figura 17 e nela, é observado com R1 e R2, onde são formados os radicais  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2$  e  $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_3$ , respectivamente, um melhor desempenho sob temperaturas mais altas. Contudo, para as reações de decomposição representadas aqui por DME e DEE, o seu progresso ocorre a uma ampla faixa de temperatura, tendo em vista a menor inclinação de suas curvas. Como tais reações foram utilizadas de forma análoga para a interpretação cinética das reações de decomposição do DMM, R3 e de R4, é razoável considerar que estas se comportem de maneira semelhante aquelas dos respectivos éteres. Tal recurso foi utilizado por uma questão prioritária, visto que as dissociações em questão já foram abordadas em trabalhos pregressos, enquanto que no presente estudo são apresentadas modalidades de reações que não foram identificadas, pelo menos, na bibliografia acessada – reações de eliminação que trazem ao contexto do presente trabalho a formação dos radicais  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_2$  e  $\text{H}_2\text{COCH}_2$  – como estes eventos foram considerados uma nova contribuição ao desenvolvimento a respeito da combustão do dimetoximetano, fora decidido, então, dar uma maior atenção operacional a essas referidas reações, em detrimento momentâneo daquelas dissociações ressaltadas inicialmente.

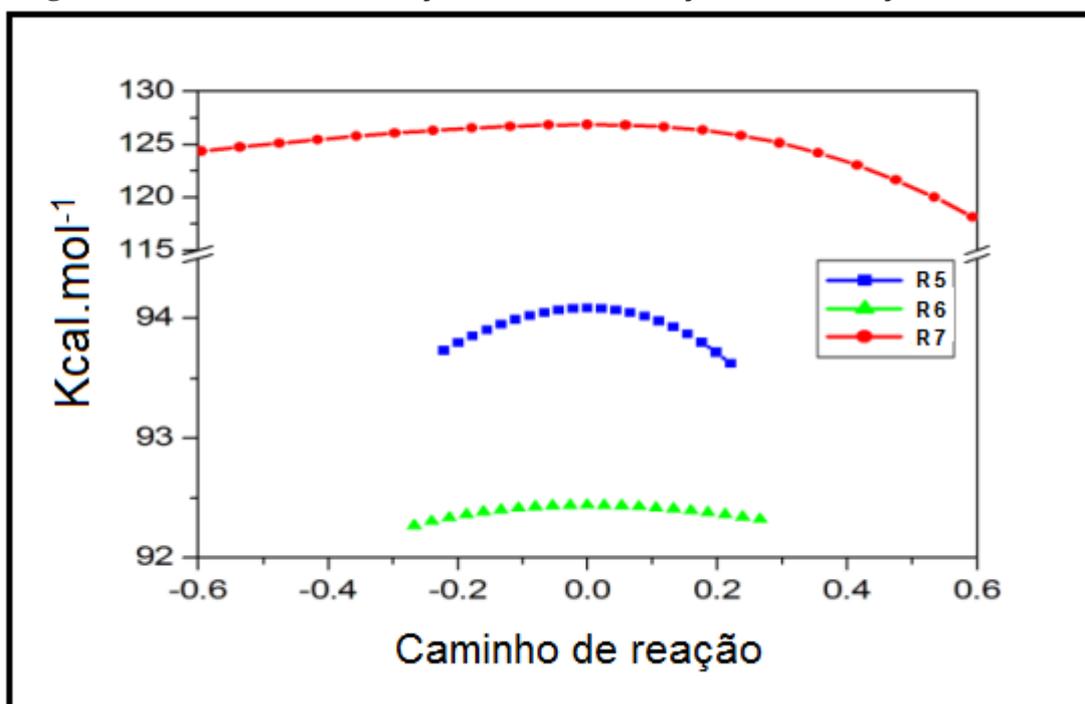
Figura 17. Coeficientes de velocidade DMMH1/DMMH2/DME/DEE



Fonte: O autor

Na determinação dos coeficientes de velocidade das reações R5 e R6 foram realizados trabalhos de otimização de geometria e frequência, determinação de pontos de sela; construção de coordenadas de reação, mediante cálculos de IRC, a qual pode ser observada na Figura 18, onde, novamente, é possível constatar a alta demanda energética da reação R7, assim como o perfil mais favorável das reações R5 e R6.

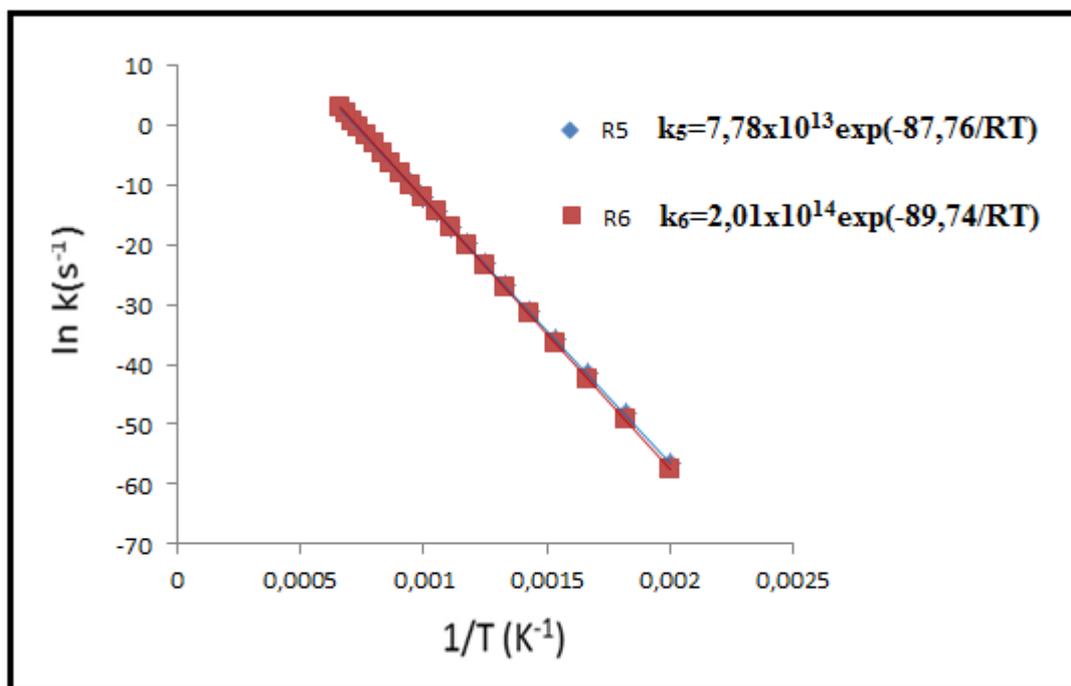
**Figura 18.** Coordenadas de reação referentes às reações de eliminação do DMM



Fonte: O autor

Focando novamente na construção dos coeficientes de velocidade para R5 e R6, primeiramente a partir do caminho de reação (IRC), foram extraídos 20 pontos do caminho de reação, que são respectivamente 10 valores de frequência antes e 10 posteriores ao ponto de valor zero no caminho de reação, estes então foram inseridos ao algoritmo do programa kcvf para assim se determinar os coeficientes de velocidade de cada reação e estas mais adiante, sendo linearizadas pela forma logarítmica da equação de Arrhenius, possibilitando a extração dos parâmetros cinéticos e tendo o seu desenvolvimento exposto na figura 19, voltando a ressaltar que tudo fora feito a uma faixa de temperatura 500 K a 1500 K e ao se analisar esta figura, são observadas que ambas as reações apresentam, sob temperaturas elevadas, comportamentos, em termos de decomposição térmica, muito semelhantes ou em até dados momentos, com valores muito próximos de coeficientes de velocidade. Elas só tendem a manifestar leve comportamento distinto quando em menores valores de temperatura, sendo, então neste contexto que é indicado para a reação R6, características cinéticas mais favoráveis.

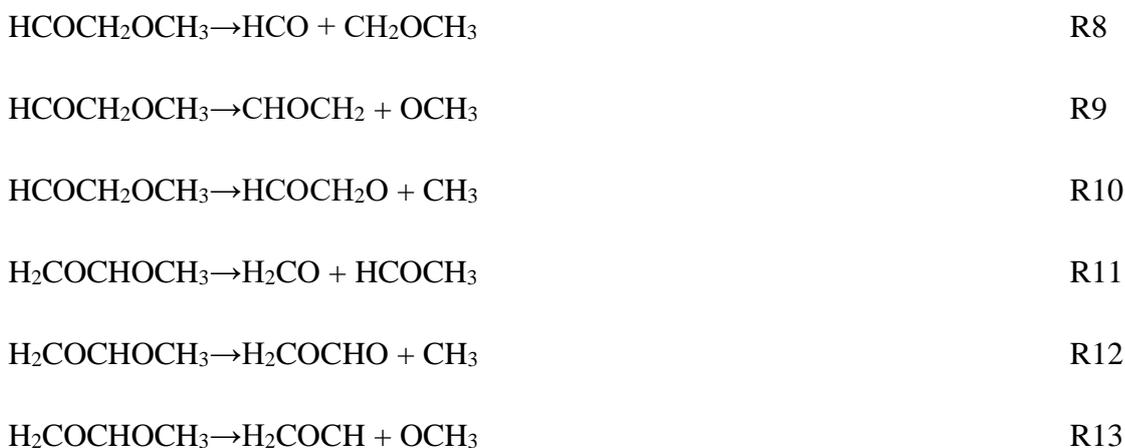
**Figura 19.** Coeficientes de velocidade para as eliminações E11 e E12



Fonte: O autor

### 5.3 Reações dos Radicais Formados em R5 e R6

São os processos que se seguem com os produtos oriundos das reações de eliminação e que por decomposição resultaram em formaldeído, radicais do formiato de metila, radical metóxido e outros radicais que derivam do DME.



Assim como anteriormente para todas as reações apresentadas aqui, cada uma em sua respectiva categoria, foram determinados os parâmetros termodinâmicos, os quais são

apresentados na Tabela 12 e nesta relação de valores, são indicadas variações de energia de reação incluindo as correções de energia de ponto zero. Com os valores apresentados na Tabela 12, é possível perceber uma característica dominante das reações sofridas pelo radical formado na reação R6 ( $\text{H}_2\text{COCHOCH}_3$ ), enquanto que as reações de decomposição do radical  $\text{HCOCH}_2\text{OCH}_3$  apresentam maior demanda energética.

**Tabela 12.** Energias de reação para radicais do DMM

	$\Delta_r E^\circ$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )
R8	15,87
R9	88,35
R10	78,06
R11	9,87
R12	-1,76
R13	84,86

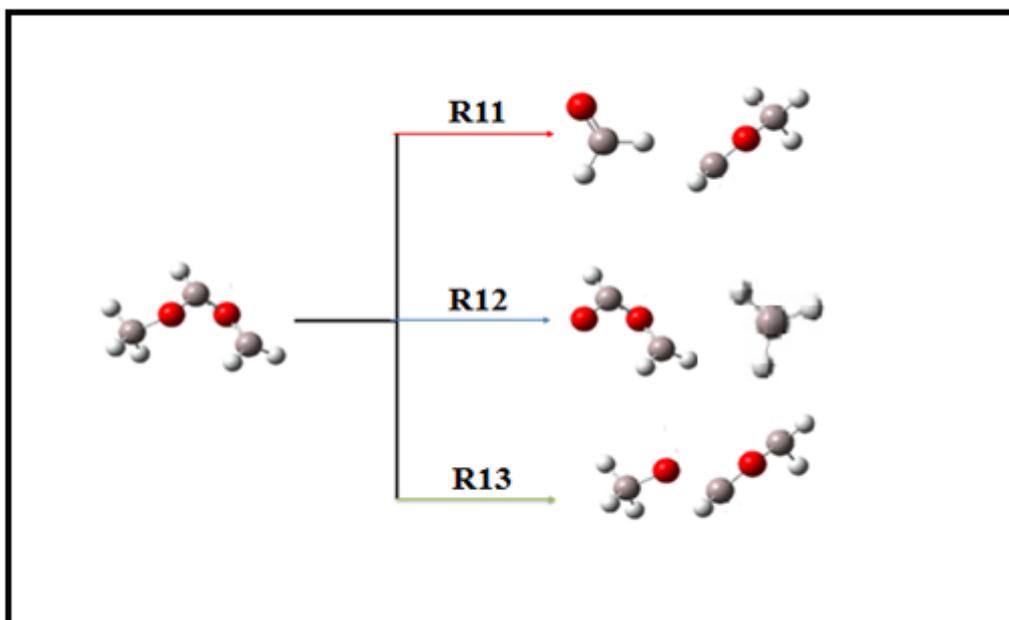
Fonte: O autor

Nas figuras 20 e 21 é possível observar as rotas de decomposição para os radicais  $\text{H}_2\text{COCHOCH}_3$  e  $\text{HCOCH}_2\text{OCH}_3$ , respectivamente. Foram também elaborados, para esses dois grupos de decomposição, diagramas de energias, os quais podem ser observados nas Figuras 22 e 23.

Na Figura 22 é possível constatar o favorecimento termodinâmico das reações R11 e R12, a primeira tendo como um dos produtos o formaldeído, espécie já indicada na literatura como sendo liberada na combustão do DMM, precisamente na decomposição da espécie DMMH1 (MARRODAN, et al., 2016). A segunda é exotérmica e permite a formação dos radicais metila e do derivado do formiato de metila. Vale ressaltar que tais espécies são participantes da etapa oxidante da combustão do DMM, tanto como produtos ou reagentes (DALY et. al., 2001).

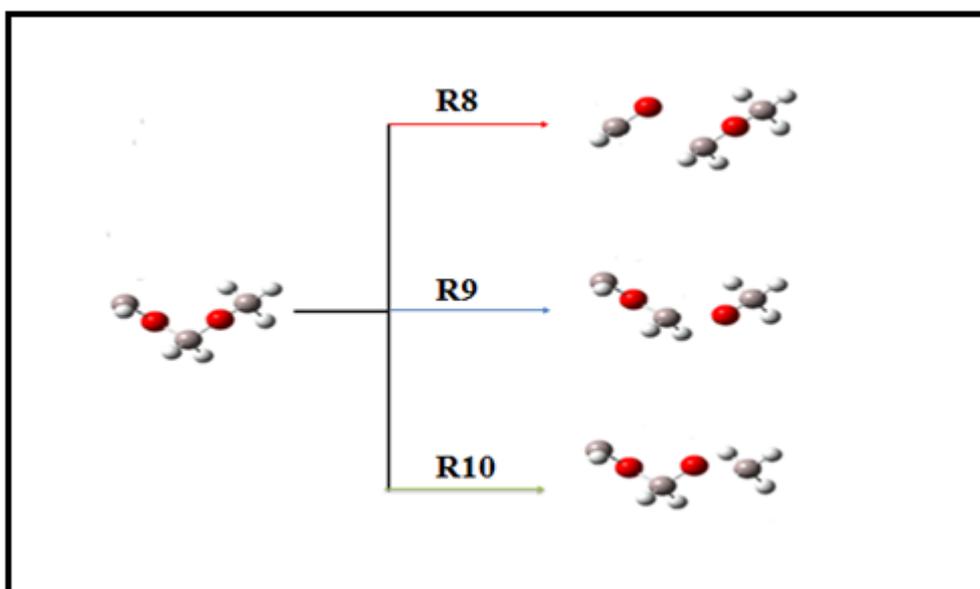
Das três reações que são abordadas na Figura 22, R12 se mostra como a única exotérmica – de forma sutil – dentro do sistema. A julgar pelo ajuste do distanciamento interatômico, já observado nos modelos, entre o oxigênio e carbono do radical  $\text{H}_2\text{COCHOCH}_3$  e a já indicada dominância das reações onde as cisões da ligação C – O são prevalecidas (SUN et al., 2018), é possível compreender o porquê de tal perfil termodinâmico.

**Figura 20.** Rotas de decomposição de  $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_2$



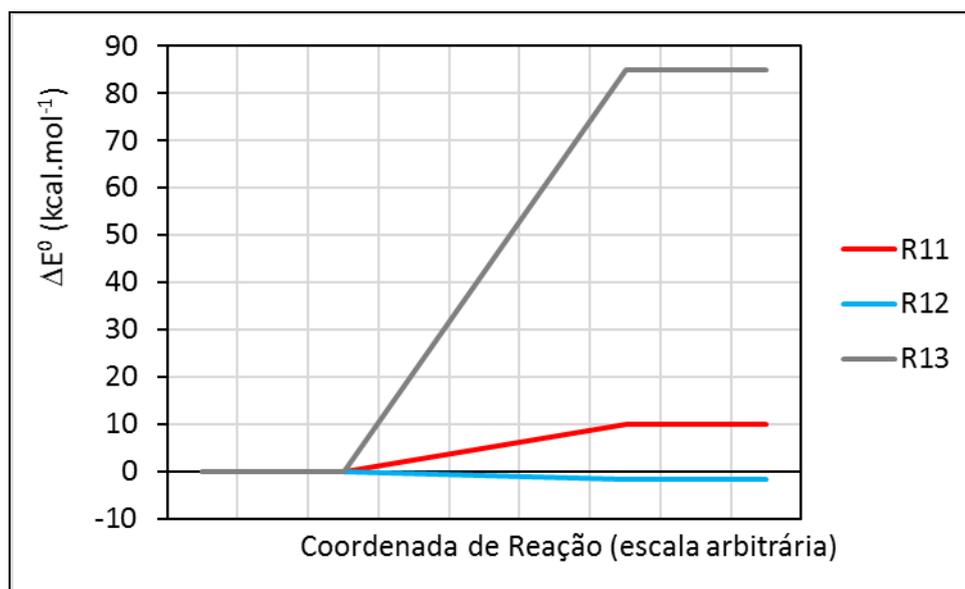
Fonte: O autor

**Figura 21.** Rotas de decomposição de  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}$



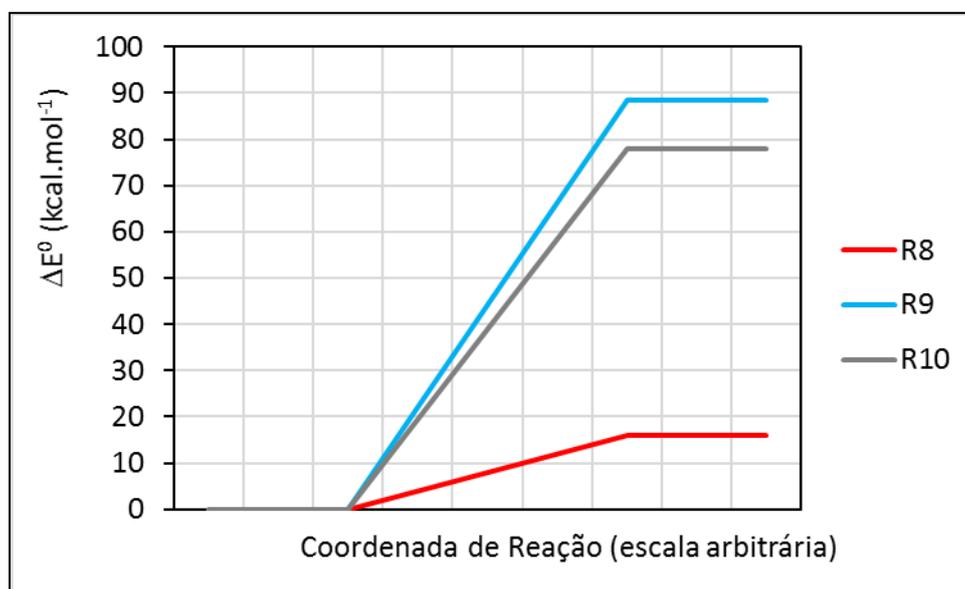
Fonte: O autor

**Figura 22.** Diagrama de energias totais de decomposição do radical  $\text{CH}_3\text{OCHOCH}_2$  ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )



Fonte: O autor

**Figura 23.** Diagrama de energias totais de decomposição do radical  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}$  ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )



Fonte: O autor

Na Figura 23 é confirmado um menor protagonismo termodinâmico das decomposições do radical  $\text{HCOCH}_2\text{OCH}_3$ , sendo este que se apresentou como tendo a formação mais favorável nas reações unimoleculares, porém, de forma geral, o respectivo radical demonstrou um melhor perfil, em termos de energia na sua decomposição, já que as reações R8 e R10 apresentaram

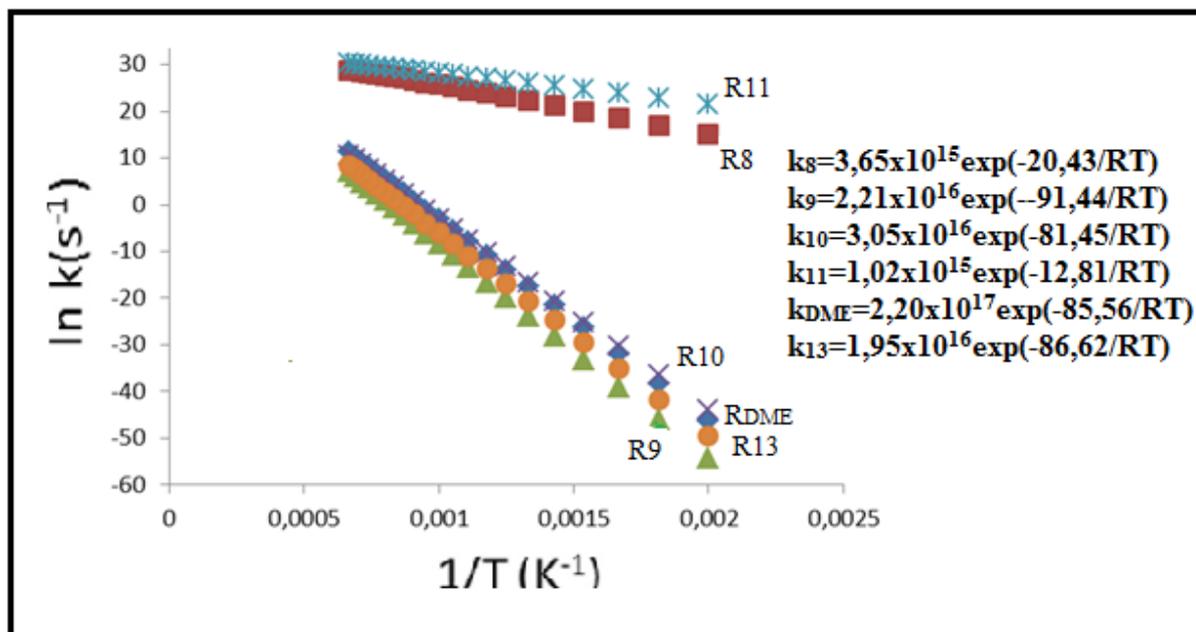
menor gasto energético em comparação à reação que originou  $\text{HCOCH}_2\text{OCH}_3$ . Foi observado um maior gasto energético, ainda superior ao apresentado na decomposição do  $\text{H}_2\text{COCHOCH}_3$ . É visível o caráter menos endotérmico da reação R8, contudo as reações R11 e R12, da decomposição de  $\text{H}_2\text{COCHOCH}_3$ , se mostraram com um perfil mais expressivo no contexto exotérmico e ainda deve-se salientar que as reações R10 e R11 apresentam um perfil expressivamente endotérmico.

Apesar de tais reações se apresentarem de forma desfavorável, já foi indicada a presença de seus produtos de funcionalidade oxidante (metóxido, metila e radical DME) dentro de determinado modelo de combustão do DMM (MARRODAN et al., 2016). Tal fato pode indicar que essas reações fazem parte do processo em cadeia da combustão do dimetoximetano.

Para os coeficientes de velocidade destacados na Figura 24 e estabelecidos, também, na faixa de temperatura compreendida entre 500 a 1500 K, foi utilizado o método do cálculo variacional, onde se constrói uma curva de Morse a partir de uma correlação vibracional entre produtos e reagentes de cada reação, nesta etapa do trabalho, as ações se consistiram em coletar as constantes de força relacionadas aos modos vibracionais que levam às dissociações; foram utilizados, também, valores de energia (hartrees) sem correção de ponto zero; em sequência, foram aplicadas tais correções – também em hartrees – tanto para reagentes como para produtos; aplicaram-se as distâncias de ligação ( $\text{\AA}$ ) a serem quebradas nos reagentes; utilizou-se valores de frequências imaginária e associadas às rotações e translações, assim como as frequências que conduzem às dissociações dos fragmentos de interesse. Os valores de frequência dos produtos são colocados em ordem crescente; são estabelecidos vinte passos para os caminhos de reação; utilizam-se, também, os valores de momento de inércia e massa molar do reagente; seus valores de energia em cada um dos 20 passos; são necessários os números de simetria das espécies, assim como as suas multiplicidades; por fim, usa-se a faixa de temperatura estabelecida para o trabalho. Com esta totalidade de dados que é aplicada a um respectivo algoritmo, é realizado um cálculo, onde se produz um arquivo que, em seguida, é inserido ao programa *kcvt*, finalmente produzindo os respectivos coeficientes de velocidade. Tal metodologia foi aplicada em todas as reações das classes estudadas neste momento do trabalho, com exceção para a reação R12, pois como esta, por possuir um perfil termodinâmico distinto das outras, demandaria outro método de cálculos para determinação de constantes de velocidade, portanto o uso do método de cálculo variacional fora descartado. Então, para a determinação da constante de velocidade aqui em questão, foi decidido nesta situação também, de forma análoga, lançar mão de parâmetros cinéticos da decomposição do DME prospectados da literatura (FERNANDES et al., 2009).

Ao se avaliar os coeficientes de velocidade apresentados na Figura 24, observa-se que, em termos de velocidade, e a julgar pelas ordens de grandeza do fator pré-exponencial, as reações apresentam comportamento semelhante, pois todas demonstram aumento em seus valores conforme o aumento de temperatura.

**Figura 24.** Coeficientes de velocidade para as reações de decomposição dos radicais



Fonte: O autor

As reações R8 e R11 parecem possuir um domínio dentro de uma faixa mais abrangente de temperatura, enquanto que R9, R10 e R13 se mostram favoráveis em temperaturas elevadas. Quanto a reação  $R_{DME}$ , usada aqui de forma análoga para o contexto da reação R12, identifica-se que ela tem um melhor desempenho sob alto valor de temperatura, sendo portanto possível interpretar que R12 apresente um comportamento cinético semelhante.

## 6. CONCLUSÕES

Com a utilização da metodologia de otimização de frequência e geometria empregada neste trabalho, foi possível chegar a resultados semelhantes àqueles expostos na literatura, tendo alguns um princípio experimental e outros teóricos.

- Foram realizadas otimizações de geometria e frequência, o que permitiu a produção de uma análise de parâmetros termodinâmicos de reações unimoleculares.
- Houve a produção de cálculos de coeficientes de velocidade para as reações estudadas e com elas, fora feita uma análise dos parâmetros cinéticos, sendo que alguns, como na literatura, foram determinados de forma análoga aos estudos do DME e DEE.
- Para as reações com os radicais do DMM, foi aplicada a mesma metodologia de trabalho, contudo, no que concernem os coeficientes de velocidade, fora utilizado o método do cálculo variacional, que se mostrou satisfatoriamente eficiente. Ainda no contexto das reações dos radicais, em específica reação houve a necessidade de se aplicar parâmetros cinéticos do DME, mas com tal procedimento foi possível realizar uma análise adequada da reação em questão.
- Através dos determinados coeficientes de velocidade ficou visível que algumas reações se protagonizam sob baixas e outras em elevadas temperaturas, porém todos aumentam o seu valor conforme a elevação de temperatura.

Com os dados desenvolvidos aqui neste trabalho, avalia-se ser proveitoso o desenvolvimento de um modelo de combustão para o dimetoximetano, podendo ser este o ponto de partida da construção de modelos para os OME de maior peso molecular.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2013. RESOLUÇÃO ANP Nº50, 23/12/2013 – DOU 24/12/2013. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2013/dezembro&item=ramp-50--2013>. Acesso em 02 de out 2020.

ATLAS DA ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL (2008). Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>. Acesso em 10 de mai 2019.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL (2018). Disponível em: <http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-303/topico-397/Relat%C3%B3rio%20S%C3%ADntese%202018-ab%202017vff.pdf>. Acesso em 15 de mai 2019.

Brasil lidera ranking mundial de uso na produção de energia, 2013, *Biomassa e Bioenergia*. Disponível em: <https://www.biomassabioenergia.com.br/imprensa/brasil-lidera-ranking-mundial-de-uso-da-biomassa-na-producao-de-energia/20130926-114923-f300>. Acesso em 08 de mar 2020.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A., 2004. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel: a questão dos particulados: estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Química nova*. São Paulo, v.27,n.3, 472– 482. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300018>. Acesso em 08 de mar 2020.

BURGER, J.; SIEGERTS, M.; STRÖFER, E., 2010. Poly(oxymethylene)dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts. *Fuel*, 89, 3315 – 3319.

Cenário da comercialização de energia elétrica para térmica a biomassa, ETHANOL SUMMIT 2019. *CCEE*, 1-12. Disponível em: [https://www.ccee.org.br/ccee/documentos/CCEE\\_648551](https://www.ccee.org.br/ccee/documentos/CCEE_648551). Acesso em 08 de mar 2020

DALY, C. A.; SIMMIE, J. M.; DAGAUT, P.; CATHONNET, M., 2001. Oxidation of Dimethoxymethane in a Jet-Stirred Reactor. *Combustion and Flame*, 125, 1106 – 1117.

DANIEL, R.; XU, H.; WANG, C., 2012. Combustion performance of 2,5-dimethylfuran blends using dual-injection compared to direct-injection in a SI engine. *Applied Energy*, 98, 59 – 68.

DIAS, V.; LORIES, X.; VANDOOREN, J., 2010. Lean and Rich Premixed Dimethoxymethane/Oxygen/Argon Flames: Experimental and Modeling. *Combustion Science*

and Technology, 182, 350 – 364.

FERNANDES, R. X.; FITTSCHEN, C.; HIPPLER, H., 2009. NIST Chemical kinetics Database. Disponível em: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=2009FER/FIT279-289:3>.

Fluxos logísticos, de produção, transporte e armazenagem de gasolina A e de óleo diesel A no Brasil: mapeamento, diagnóstico dos fatores de risco e ações de mitigação/Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Superintendência de Abastecimento – Rio de Janeiro: ANP, 2013. 101 p. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/livros-e-revistas/2380-fluxos-logisticos-de-producao-transporte-e-armazenamento-de-gasolina-a-e-de-oleo-diesel-a-no-brasil>. Acesso em 08 de mar 2020.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. A., Jr.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAN, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPROCH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. FUKUI, K. The Journal of Physical Chemistry 74, 4161, 1970.

GOLKA, L.; WEBER, I.; OLZMANN, M., 2018. Pyrolysis of dimethoxymethane and the reaction of dimethoxymethane with H atoms: A shock-tube/ARAS/TOF-MS and modeling study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 0000, 1 – 9.

GREVE DE CAMINHONEIROS. Disponível em: <https://noticias.bol.uol.com.br/ao-vivo/2018/05/25/greve-de-caminhoneiros.htm>. Acesso em 05 de jun 2019.

JACOBS, S.; DONTGEN, M.; ALQUAITY, A. B. S., 2019. Detailed kinetic modeling of dimethoxymethane. Part II: Experimental and theoretical study of the kinetics and reaction mechanism. *Combustion and Flame*, 205, 522 – 533.

KNOTHE, G., 2006. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. National Center for Agricultural Utilization Research, ARS, USDA, Peoria, Illinois 61604. JAOCS, Vol. 83, no. 10, 823-833.

KOHLHEPP, G., 2010. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. *Estudos avançados*. São Paulo, v.24,n.68, 223 – 253. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-40142010000100017](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142010000100017). Acesso em 08 de mar 2020.

KOPP, W. A.; KRÖGER, L. C.; DÖNTGEN, M., 2018. Detailed kinetic modeling of dimethoxymethane. Part I: Ab initio thermochemistry and kinetics predictions for key reactions. *Combustion and Flame*, 189, 433 – 442.

LAUTENSCHÜTZ, L.; OESTREICH, D.; SEIDENSPINNER, P.; ARNOLD, U.; DINJUS, E.; SAUER, J., 2016. Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylenedialkyl ethers. *Fuel*, 173, 129-137.

MARRODAN, L.; MONGE, F.; MELLERA, Á.; BILBAO, R.; ALZUETA, M. U., 2015. Dimethoxymethane Oxidation in a Flow Reactor. *Combustion Science and Technology*, 188, 719 – 729.

NATARAJAN, M.; FRAME, A. E.; NAEGELI, D. W.; ASMUS, T.; CLARK, W.; GARBAK, J., 2001. Oxygenates for Advanced Petroleum-Based Diesel Fuels: Part 1. Screening and Selection Methodology for the Oxygenates. *SAE SP-164*.

ORTEGA, R. J. C. TAAE (Terc-amil etil éter) como Aditivo para Gasolinas Automotivas. Síntese, Purificação e Aplicação. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U.; 2007. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química nova. São Paulo*, v.30, n.5, 1374 – 1380. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500054>. Acesso em 08 de mar 2020.

STAUFFER, E.; DOLAN, J. A.; NEWMAN, R., 2008. Fire Debris Analysis. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/flash-point>. Acesso em 25 de ago 2020.

TÁVORA, F. L., 2011. História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil. *Textos para Discussão. Centro de Estudos da Consultoria do Senado*, n.89, 1 – 78. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/publicacoes/estudos-legislativos/tipos-de-estudos/textos-para-discussao/td-89-historia-e-economia-dos-biocombustiveis-no-brasil>. Acesso em 08 de mar 2020.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R.; 2007. Matriz Energética Brasileira. *Novos Estudos. CEBRAP*, n.79, 47 – 69. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/nec/n79/03.pdf>. Acesso em 08 de mar 2020.

VERTIN, K. D.; OHI, J. M.; NAEGELI, D. W., 1999. Methylal and Methylal – Diesel Blended Fuels for Use In Compression – Ignition Engines. *SAE SP – 1458*.  
World Bio-trade Equity Fund Study, 2010. *IEA Bioenergy Task 40*, 1 - 30. Disponível em: <http://task40.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/09/biotradeequityfundfinalreport-1.pdf>.

XIAO, H.; HOU, B.; ZENG, P., 2017. Combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with 2,5-dimethylfuran and diesel blends. *Fuel*, 192, 53 – 59.

WOON, D. E.; DUNNING JR, T. H. *Journal of Chemical Physics* 98, 1358, 1993

World Energy Resources, 2016. *World Energy Council*, 1 – 1028, Disponível em: <https://www.worldenergy.org/assets/images/imported/2016/10/World-Energy-Resources-Full-report-2016.10.03.pdf>.

YASUNAGA, K.; GILLESPIE, F.; SIMMIE, J. M., 2010. NIST Chemical kinetics Database. Disponível em: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=2010YAS/GIL9098-9109:1> .

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. *Theoretical Chemical Accounts* 120, 215, 2008.

ZHANG, Q.; CHEN, G.; ZHENG, Z., 2013. Combustion and emissions of 2,5-dimethylfuran addition on a diesel engine with low temperature combustion. *Fuel*, 103, 730 – 735.

ZHANG, X.; KUMAR, A.; ARNOLD, U.; SAUER, J., 2014. Biomass-derived oxymethylene ethers as diesel additives: A thermodynamic analysis. *Energy Procedia*, 61, 1921 – 1924.