



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Leandro da Silva Pereira

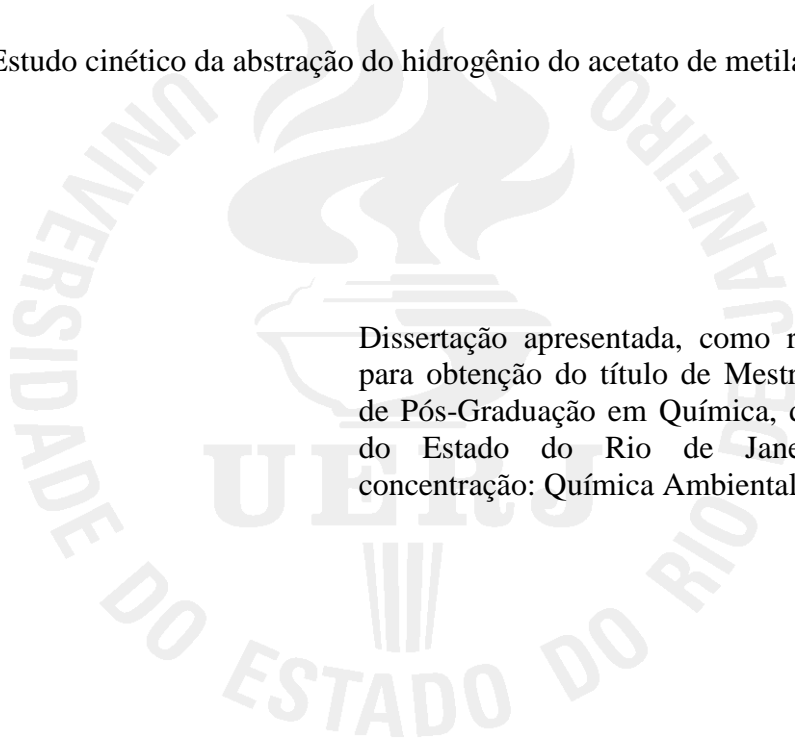
Estudo cinético da abstração do hidrogênio do acetato de metila

Rio de Janeiro

2022

Leandro da Silva Pereira

Estudo cinético da abstração do hidrogênio do acetato de metila



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof.º Dr. Leonardo Baptista

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

P436 Pereira, Leandro da Silva

Estudo cinético da abstração do hidrogênio do acetato de metila.
– 2022.
87 f.

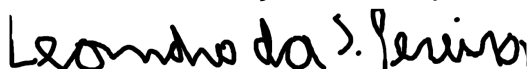
Orientador(a): Leonardo Baptista

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Biodiesel – Teses. 2. Combustíveis fósseis – Teses. I. Baptista,
Leonardo. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de
Química. III. Título.

CDU 662.756.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

01/08/2022

Data

Leandro da Silva Pereira

Estudo cinético da abstração do hidrogênio do acetato de metila

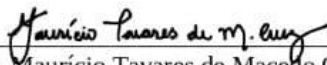
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovada em 24 de fevereiro de 2022.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Sc. Leonardo Baptista (Orientador)
Instituto de Química - UERJ



Prof. Dr. Maurício Tavares de Macedo Cruz
Instituto de Química - UERJ



Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt
Instituto de Química – UFRRJ



Prof. Dr. Alexandre Braga da Rocha
Instituto de Química – UFRJ

Rio de Janeiro

2022

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a Deus, meus pais e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que contribuíram para o meu desenvolvimento desse trabalho. Um agradecimento especial a Deus por me proteger, me guiar e nunca me abandonar. Agradeço também aos meus pais, José (que já não está mais aqui) e Raimunda, por me amarem incondicionalmente e pelos valores morais que carregarei por toda minha vida. Gostaria também de agradecer aos meus amigos que sempre estão me apoiando e me incentivando. Agradeço a todos os professores que tive ao longo da minha vida escolar e acadêmica, em especial aos professores do PPGQ, que foram muito importantes em tempos de pandemia. Um agradecimento mais do que especial vai para o meu orientador, Leonardo Baptista, pela paciência, amizade, dedicação, incentivo e mais uma série de coisas. Foi um prazer e uma honra se orientado por uma pessoa tão capacitada e tão humilde ao mesmo tempo. Alguém que sempre esteve disponível para me ouvir e orientar. Às agências de fomento CAPES, FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro.

A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.

Albert Einstein

RESUMO

SILVA, Leandro Pereira. *Estudo cinético da abstração do hidrogênio do acetato de metila*. 2022. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

A necessidade em diminuir as emissões de poluentes causados pela queima de combustíveis fósseis, levou a busca por alternativas para diminuir a dependência dos combustíveis de petróleo e reduzir as emissões de poluentes. O biodiesel é visto como um combustível capaz de diminuir o consumo do diesel de petróleo, tanto é que desde o ano de 2008 é adicionado uma fração do biodiesel no diesel de petróleo comercializado nos postos de gasolina e essa fração vem aumentando com o passar do tempo. Devido às vantagens que o biodiesel oferece e sua complexidade, um estudo teórico relacionado ao processo de ignição e combustão se mostram necessários. No entanto, um estudo teórico das reações de ignição do ésteres de ácidos graxos é computacionalmente inviável. Por este motivo, estudar a combustão de pequenas moléculas de ésteres metílicos, como por exemplo, o etanoato de metila (EM) pode ser de grande importância para o entendimento do processo de ignição de ésteres superiores. A combustão é fortemente afetada pelo atraso de ignição, que se inicia pela abstração de um hidrogênio do combustível, seguido de outras reações envolvendo radicais livres, e sua descrição detalhada pode auxiliar no desenvolvimento de modelos cinéticos melhorados para combustão do biodiesel. Com este objetivo, foram feitos cálculos utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) e teoria do estado de transição para obtenção dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos que regem a abstração de hidrogênio do EM por radicais O, OH, HO₂, H e a molécula de O₂. Foram utilizados os funcionais B3LYP-D3 e M06-2X com os conjuntos de base cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ para avaliação do efeito da metodologia no cálculo de parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Posteriormente, foram feitos cálculos *single-point* em nível CCSD(T)/cc-pVTZ considerando os parâmetros geométricos obtidos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ e recalculados os coeficientes de velocidade no intervalo de 250-3500K considerando as frequências vibracionais calculadas em DFT. Correções de tunelamento, rotor impedido das metilas e efeitos de anarmonicidade também foram incluídos nos cálculos dos coeficientes de velocidade. Os resultados a 298K e as equações de Arrhenius obtidas mostram que o funcional B3LYP-D3 superestima consistentemente os parâmetros cinéticos em relação ao funcional M06-2X. A análise da metodologia apontou que a escolha do funcional tem maior efeito nos resultados do que a escolha da base e que bases do tipo *double-zeta* não são suficientes para cálculo de coeficientes de velocidade precisos. A inclusão do efeito da anarmonicidade se mostrou importante para o cálculo de $k(T)$ em todo intervalo de temperatura, sendo este responsável pela diminuição dos coeficientes calculados.

Palavras-chave: Combustão. Ésteres Metílicos. DFT. Biodiesel.

ABSTRACT

SILVA, Leandro Pereira. *Kinetic study of hydrogen abstraction from methyl acetate* 2022. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The need to lower the pollutant emissions from fossil fuel burning motivated the search for alternative fuels to solve this problem and lower our dependency on fossil fuels. Biodiesel is seen as an excellent candidate to replace Diesel oil, and since 2008 a biodiesel fraction is added to the petrol Diesel. The tendency is to raise the biodiesel ratio in the Diesel continuously. Due to the advantages of biodiesel and its complexity, theoretical studies about its ignition seem to be relevant. However, a computational study of fatty acid esters ignition is infeasible. For this reason, the study of small methyl esters, like methyl ethanoate can help gain insights into biodiesel ignition and improve the known combustion models. The ignition delay affects the combustion quality related to the fuel ignition. This process occurs by hydrogen abstraction from the fuel, followed by reactions involving free radicals. A detailed description of such reactions is important to improve combustion kinetic models. The present study uses DFT methods and Transition State Theory to investigate the hydrogen abstraction reactions on methyl ethanoate by O, OH, HO₂, H radicals, and O₂ molecule. The chosen functionals were B3LYP-D3 and M06-2X with cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ, and aug-cc-pVTZ to conduct a methodologic evaluation. Further, single-point calculations at CCSD(T)/cc-pVTZ method were conducted considering the geometries optimized at M06-2X/aug-cc-pVTZ level and the kinetic parameters calculated at 250-3500 K, assuming the frequencies obtained at the DFT level. Tunneling hindered rotations, and anharmonic corrections were also included in k(T) calculations. The analysis of the results at 298K and the Arrhenius curves shows that the B3LYP-D3 method overestimates the calculated rate coefficients compared to the M06-2X functional. The evaluation of the level of theory indicated the functional choice is more important than the basis set and double-zeta basis sets are insufficient to calculate precise rate coefficients. The inclusion of vibrational anharmonicity seems necessary for k(T) calculation since this effect significantly lowers the calculated coefficients.

Keywords: Combustion. Methyl Esters. DFT. Biodiesel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Representação de reação genérica de transesterificação	18
Figura 2 –	Ilustração de um motor de ciclo diesel.....	25
Figura 3 –	Estruturas dos produtos e reagentes da reação 1	42
Figura 4 –	Complexo da reação 1 otimizada no método M06-2X/aug-cc-pVTZ	42
Figura 5 –	Pontos estacionários da reação 1 otimizada no método M06-2X/aug-cc-pVTZ.....	43
Figura 6 –	Esquema que representa o caminho da reação 1, juntamente com as barreiras.....	46
Figura 7 –	Ponto estacionário para a reação 2 otimizada no método M062-2X/aug-cc-pVTZ	50
Figura 8 –	Ponto estacionário para a reação 3 otimizada no método M062-2X/aug-cc-pVTZ	54
Figura 9 –	Ponto estacionário para a reação 4 otimizada no método M062-2X/aug-cc-pVTZ	56
Figura 10 –	Ponto estacionário para a reação 5 otimizada no método M062-2X/aug-cc-pVTZ	59
Figura 11 –	Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R1.....	63
Figura 12 –	Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R5.....	66
Figura 13 –	Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R1.....	69
Figura 14 –	Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R2.....	70
Figura 15a –	Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R3.....	72
Figura 15b –	Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R3.....	72
Figura 16 –	Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R4.....	73
Figura 17a –	Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R5.....	74
Figura 17b –	Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R5.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição de ácidos graxos	19
Tabela 2 –	Especificações nacionais para o biodiesel no Brasil	22
Tabela 3 –	Distâncias entre as ligações formadas e quebradas na reação 1	44
Tabela 4 –	Variação da energia livre de Gibbs para a reação 1.....	45
Tabela 5 –	Distâncias entre as ligações formadas e quebradas na reação 2	49
Tabela 6 –	Variação da energia livre de Gibbs para a reação 2.....	51
Tabela 7 –	Distâncias entre as ligações formadas e quebradas na reação 3	52
Tabela 8 –	Variação da energia livre de Gibbs para a reação 3.....	53
Tabela 9–	Distâncias entre as ligações formadas e quebradas na reação 4	55
Tabela 10–	Variação da energia livre de Gibbs para a reação 4.....	57
Tabela 11–	Distâncias entre as ligações formadas e quebradas na reação 5	58
Tabela 12–	Variação da energia livre de Gibbs para a reação 5.....	60
Tabela 13–	Valores dos coeficientes de velocidade	61
Tabela 14–	Parâmetros de Arrhenius para a reação 1	62
Tabela 15–	Parâmetros de Arrhenius para a reação 2	64
Tabela 16–	Parâmetros de Arrhenius para a reação 3	64
Tabela 17–	Parâmetros de Arrhenius para a reação 4	65
Tabela 18–	Parâmetros de Arrhenius para a reação 5	66
Tabela 19–	Parâmetros de Arrhenius (CCSD(T)) para a reação 1	68
Tabela 20–	Parâmetros de Arrhenius (CCSD(T)) para a reação 2	70
Tabela 21–	Parâmetros de Arrhenius (CCSD(T)) para a reação 3	71
Tabela 22–	Parâmetros de Arrhenius (CCSD(T)) para a reação 4	73
Tabela 23–	Parâmetros de Arrhenius (CCSD(T)) para a reação 5	74
Tabela 24–	Valores do operador S^2 para as cinco reações	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSSE	Erro de superposição de conjunto de base
CBS	Conjunto de base completa
CCSD(T)	Coupled cluster
DFT	Teoria do funcional da densidade
EM	Etanoato de metila
FAMEs	Ésteres metílicos de ácidos graxos
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
LDA	Aproximação da densidade local
LSDA	Aproximação da densidade spin local
MM	Metanoato de metila
VPT2	Teoria de perturbação vibracional de segunda ordem
SEP	Superfície de energia potencial
PC	Pós-complexo
RC	Pré-complexo
TST	Teoria do estado de transição
TS	Estado de transição
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus)
ZPE	Energia de ponto zero
$\Delta_r G$	Variação de energia livre
ΔG^\ddagger	Variação de energia livre de reação

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	14
1	OBJETIVOS	16
1.1	Objetivo Geral	16
1.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	O biodiesel	17
2.2	Motor à combustão	24
2.3	Trabalhos teóricos e experimentais envolvendo o etanoato de metila.....	26
2.4	Resolução da Equação de Schrodinger e métodos Quânticos	31
2.5	Teoria do Funcional da Densidade	32
2.6	Teoria do Estado de Transição	36
3	METODOLOGIA	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	Parâmetros geométricos	41
4.2	Parâmetros de Arrhenius: Resultados DFT e comparações	61
4.3	Resultados CCSD(T)/cc-pVTZ//M062X/aug-cc-pVTZ e comparações	68
	CONCLUSÕES	76
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A - Coordenadas das geometrias do estado de transição otimizadas M06-2X/aug-cc-pvtz	81

INTRODUÇÃO

Atualmente busca-se cada vez mais encontrar combustíveis que possam ser misturados ou até substituir os combustíveis fósseis, especialmente os derivados do petróleo. Entre os principais fatores que causam essa procura destacam-se as questões econômica e ambiental (PEARSON; TURNER, 2014). Essa procura leva em consideração fatores como as emissões de poluentes, a eficiência nos sistemas de motores e que a produção do combustível seja sustentável (KNOTHE; RAZON, 2017). Neste contexto, o biodiesel aparece como uma alternativa viável, pois se trata de um combustível que emite menos monóxido de carbono e material particulado, é de fonte renovável e alguns países já adicionam frações de biodiesel à gasolina e ao diesel que é comercializada. No ano de 2016, o biodiesel representou 7% de todo consumo de combustíveis líquidos para motores de Ciclo Diesel no Brasil. Em 2017, o percentual de mistura obrigatória de biodiesel no diesel passou para 8% com previsão de alcançar 10% em 2019 (BRASIL, 2017).

Apesar do vasto conhecimento sobre as técnicas para produção do biodiesel não serem algo relativamente recente, sua utilização em larga escala nunca ocorreu de fato. Alguns dos motivos que emperram a utilização do biodiesel estão relacionados com as suas propriedades (como por exemplo o número de cetano e a viscosidade) e como elas afetam os motores no processo de combustão do biodiesel (KNOTHE; RAZON, 2017).

Levando em conta que o biodiesel é um combustível composto por uma mistura ésteres metílicos de ácidos graxos, não é simples obter dados experimentais e teóricos para este combustível. O estudo de ésteres mais simples, como é o caso do acetato de metila (EM) ou butanoato de metila são alternativas viáveis ((YANG et al., 2015), pois estes ésteres participam do mecanismo de combustão do biodiesel, além de possuírem semelhanças estruturais com ésteres superiores que permitem inferências sobre o processo de ignição do biodiesel.

Uma das reações elementares que iniciam o mecanismo de combustão é a abstração de um hidrogênio do éster metílico por um radical livre (YANG et al., 2015). Por apresentarem o mesmo grupo funcional, é esperado que os parâmetros cinéticos para abstração de hidrogênio do grupo O-metil de ésteres menores sejam similares aos parâmetros

cinéticos para abstração de hidrogênio de ésteres de ácidos graxos. Também é esperado que os parâmetros cinéticos da reação de abstração de hidrogênio do grupo metila e do carbono β sejam pouco afetados pelo tamanho da cadeia principal. Desta forma, parâmetros cinéticos calculados para ésteres leves podem ser extrapolados para ésteres superiores e usados em modelos cinéticos de combustão do biodiesel. Por exemplo, pesquisadores do centro de combustão Nui Galway propuseram um modelo cinético de combustão para frações do biodiesel tomando como referência o butanoato de metila (FAROOQ et al., 2009).

Como foi demonstrado, o estudo dos parâmetros cinéticos de ésteres metílicos leves, como EM (Etanoato de Metila) ou outros, podem fornecer informações que auxiliam no desenvolvimento de modelos cinéticos detalhados para o biodiesel. Uma vez que muitos trabalhos citam que a inicialização do processo de combustão do biodiesel ocorre pela abstração de um átomo de H, o estudo das reações de abstração de um H metílico ou de um H ligado ao carbono beta, são muito mais simples de ser estudados nos ésteres metílicos leves.

O presente estudo tem como objetivo o uso de métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e cálculos *ab initio*, em conjunto a Teoria do Estado de Transição (TST), para calcular os parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações de abstração do hidrogênio do EM pelos radicais OH ($^2\Pi$), HO₂ ($^2A'$), H ($^2\Sigma_g$), O (3P) e a molécula de O₂ ($^3\Sigma_g$). Estas espécies estão presentes durante o mecanismo de combustão e tem um papel fundamental na ignição dos combustíveis. Logo, este estudo tem como objetivo adicional avaliar o processo de ignição de ésteres metílicos.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo geral

Aprimorar um modelo cinético para combustão do EM, via refino dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos das reações de inicialização da cadeia de combustão. O presente estudo se dedicará as reações de abstração de hidrogênio do EM por radicais livres tipicamente encontrados durante a combustão e responsáveis pela propagação da cadeia de combustão, além da molécula de O_2 não dissociada.

1.2. Objetivos específicos

- Estudar cinco diferentes reações de abstração de hidrogênio do EM;
- Obter parâmetros geométricos de todas espécies participantes das reações estudadas;
- Utilizar funcionais híbridos e diferentes bases para avaliar a influência destes nos parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações estudadas;
- Avaliar o efeito das correções empíricas para dispersão no cálculo de parâmetros cinéticos;
- Cálculo de parâmetros cinéticos em ampla faixa de temperaturas;
- Incluir efeitos de anarmonicidade e tunelamento nos cálculos dos coeficientes de velocidade;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O biodiesel

Com o início da utilização em larga escala dos motores de combustão, os combustíveis derivados do petróleo foram escolhidos em detrimento a combustíveis de outras fontes. Knothe e Razon (2017), pontuam que essa escolha se deu pelo fato da grande abundância de matéria-prima, no caso o petróleo, além do grande número de problemas ocasionados pela utilização de combustíveis oriundos de outras fontes nos motores à combustão, um exemplo disso era a formação de depósitos decorrente da queima de combustíveis produzidos a partir de óleos vegetais.

Um dos primeiros relatos que faz menção ao uso de óleos vegetais em veículos de ignição por compressão foi feito pelo criador do motor a diesel, Rudolf Diesel. Na Exposição Mundial em Paris, que aconteceu no ano de 1900, foi utilizado o óleo de amendoim em um pequeno motor com ignição por compressão. Posteriormente, com vistas a alcançar uma independência energética, foram sendo feitas outras tentativas de uso de óleos vegetais em motores, no entanto, em todas essas tentativas ocorriam problemas operacionais relacionados à alta viscosidade dos óleos. Esse problema foi parcialmente resolvido com a adição do glicerol para que o motor operasse com ácidos graxos (KNOTHE; RAZON, 2017).

A busca por combustíveis alternativos ficou adormecida após a segunda guerra mundial, sendo retomada no início dos anos de 1970, com o início de crises energéticas em diversas partes do mundo. A partir dessa época, as plantas oleaginosas frescas ou residuais, os óleos vegetais (comestíveis e não comestíveis), a gordura animal e as microalgas passaram a ser utilizados como um combustível renovável e biodegradável chamado de biodiesel, sendo utilizado em motores a combustão interna (VIGNESH; BApRIK, 2019).

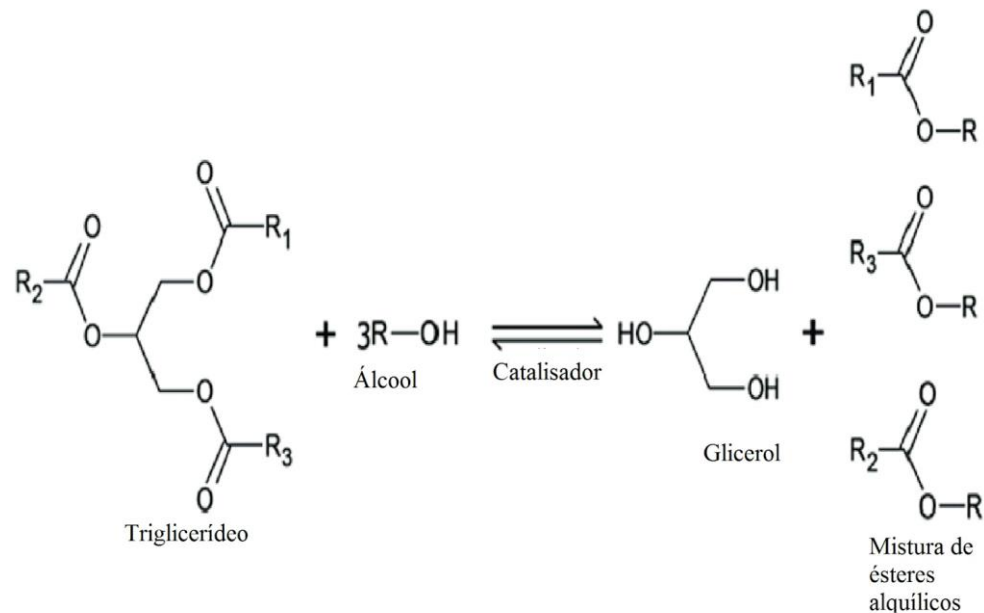
O biodiesel pode ser produzido a partir de quatro métodos: pirólise, diluição, microemulsão e transesterificação. Com a transesterificação sendo a técnica mais empregada

em larga escala e mais eficaz na diminuição da viscosidade, densidade e outras propriedades (VIGNESH; BARIK, 2019).

A transesterificação trata-se de uma reação importante e bastante utilizada na indústria de fabricação de sabões e detergentes. Praticamente todo o biodiesel produzido é formado por uma reação química de transesterificação catalisada por uma base, isso porque se trata de um método mais econômico e requer baixas pressões e temperaturas (VIGNESH; BARIK, 2019).

O método de transesterificação consiste na reação de um triglicerídeo (gordura/óleo) com um álcool na presença de catalisador para formar glicerol e uma mistura de ésteres, conforme pode ser observado na Figura 1. O biodiesel obtido por este processo é chamada de biodiesel de ésteres metílicos de ácidos graxos, conhecido pela sigla inglesa FAMES (*FAME: fatty acids methyl esters*).

Figura 1. Representação de reação genérica de transesterificação



Fonte: O autor, 2021.

A reação de transesterificação ocorre na proporção de 3:1, numa sequência de três reações reversíveis consecutivas, na qual o mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários. Devido a reversibilidade dessa reação, o agente transesterificante é adicionado em maior proporção para aumentar o rendimento de formação dos ésteres. Como o processo de produção do biodiesel depende da matéria-prima e do processo de esterificação, a

composição do combustível nem sempre é bem definida e dependente da matéria-prima (PEARSON; TURNER, 2014). Dá-se preferência ao uso do metanol como álcool reagente devido a maior facilidade de aração dos produtos de reação obtidos (MENEZES, 2009).

A matéria prima do biodiesel são os óleos vegetais e as gorduras, principalmente os triglicerídeos, pois a qualidade do biodiesel é afetada pelas insaturações gorduras insaturadas. Alguns dos muitos óleos utilizados para o preparo do biodiesel são os óleos de colza, canola, palma, soja e coco. Além dos triglicerídeos, o biodiesel tem em sua composição ácidos graxos livres, fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis (KNOTHE; RAZON, 2017). Na tabela 1, encontra-se um compilado com a composição de ácidos graxos em alguns óleos. Nesta tabela encontra-se um dos óleos mais utilizados para a produção de biodiesel de muitos países do mundo, o óleo de soja (SULZBACH, 2014).

Tabela 1. Composição de ácidos graxos em (% massa)

	Oléico (18:1) C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Palmítico (16:0) C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Linoléico (18:2) C ₁₈ H ₃₀ O ₂	Esteárico (18:0) C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Mirístico (14:0) C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Láurico (12:0) C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Algodão	19	22	50	5	1,5	-
Amendoim	42,3-61	6,0-11,4	13-33,5	3,0-6,0	0,5	-
babaçu	12-16	5,8-8,5	1,4-2,8	2,5-5,5	15-16,5	44-45
Coco	5-8,2	7,5-11	1,0-2,6	1-3	13-18,5	44-51
Dendê	38-53	32-45	6-12	4,0-6,3	0,6-2,4	-
Girassol	14-43	3,6-6,5	44-68	1,3-3	-	-
Linhaça	13-37	6	5-23	0,6-2,4	-	-
Milho	43	7	39	-	-	-
Oliva	64-84	7-16	4-15	-	1,3	-
Soja	23,5-51	2,3-11	49-51,5	-	-	-

Fonte: MENEZES, 2009

Nos últimos anos, o biodiesel (assim como outros biocombustíveis) vem sendo visto como uma alternativa de vários países para diminuir a dependência dos combustíveis fósseis. O mercado europeu é um dos principais mercados de consumo do biodiesel, inclusive, foi na Alemanha que se introduziu o uso de biodiesel “puro” (B100) de óleo de colza (KNOTHE;

RAZON, 2017). Porém, no ano de 2006, após um aumento de impostos, o biodiesel passou a ser comercializado numa mistura com o diesel fóssil (PEARSON; TURNER, 2014). Atualmente, a Indonésia e os Estados Unidos são os maiores produtores e consumidores no ranking internacional.

O Brasil está entre os três primeiros países consumidores e produtores de biodiesel no mundo. Em 2020, foram consumidos 6,4 bilhões de litros de biodiesel no Brasil, o que representou um aumento de cerca de 10% em relação a 2019. Tais números representam a importância que os combustíveis alternativos têm para o país (EPE, 2021).

A indústria brasileira utiliza óleos misturados ao combustível a diesel desde os anos de 1920. Nos anos da década de 1980 o governo criou o programa Proóleo que visava a utilização de 30% de biodiesel no diesel de petróleo, entretanto, o programa foi deixado de lado devido ao alto custo. No ano de 2002, o governo criou o programa Probiodiesel, e em 2004 foi criado o Plano Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) regulamentado pela lei nº 11.097 de 2005 (SULZBACH, 2014). Dentre outros, o PNPB determinou que a partir de 2008 fosse adicionado uma mistura de 2% de biodiesel (B2) e que fossem sendo feitos sucessivos aumentos. Desde o ano de 2018, quando a porcentagem do biodiesel acrescida ao diesel estava em 10% passou a vigorar a regulamentação do CNPE nº 16 de 2018 que prevê o aumento do percentual mínimo de biodiesel acrescido ao óleo diesel comercial. Essa legislação prevê que o uso de biodiesel no diesel avance no mínimo 1% ao ano até 2023. O B15 é a mistura limite autorizada para o uso em veículos equipados com motores a diesel, uma mistura diesel-biodiesel acima de 15% reduziria a eficiência do sistema de tratamento de gases dos motores Euro 6, que serão adotados na fase do Proconve (Programa de Controle de Emissões veiculares) P8, uma vez que esta será a tecnologia de redução de poluentes no escapamento que poderá ser utilizada no Brasil a partir de 2022/2023 (EPE, 2021). Desde o início do PNPB foram produzidos 47 bilhões de litros de biodiesel até dezembro de 2020.

Uma vantagem para a utilização de um combustível produzido a partir óleos vegetais comestíveis apontadas por Vignesh e Barik (2019), é o rompimento da dependência de combustíveis derivados do petróleo, um bem finito e que nem todos os países dispõem de reservas suficientes para suprir suas demandas (PEARSON; TURNER, 2014). Mas, a

utilização de óleos vegetais comestíveis como fonte para combustível provoca uma competição com a indústria de alimentos podendo ocasionar a escassez de alguns alimentos (VIGNESH; BARIK, 2019). A escassez de alimentos pode fazer com que o preço de muitos produtos suba, o que pode levar a um problema de insegurança alimentar para muitas pessoas, principalmente para os mais pobres, que dispõem de poucos recursos.

Do ponto de vista ambiental, alguns estudos indicam que a substituição dos combustíveis derivados do petróleo pelo biodiesel possibilita o rompimento do uso de combustíveis cuja a combustão libera poluentes como o material particulado, óxidos de enxofre e nitrogênio, monóxido de carbono, carbono orgânico total e compostos orgânicos voláteis. Outros estudos, como o feito por Ribas e colaboradores (2016), apontam para um aumento nas emissões de NOx em motores a diesel alimentados unicamente pelo biodiesel, ou então por misturas de diesel e biodiesel em diferentes proporções. Isso pode ser causado por três motivos. O primeiro motivo seria pela reação de N₂ e O₂, que em elevadas temperaturas podem reagir por meio de reações em cadeia através do mecanismo de Zeldovich, em reações que envolvem o nitrogênio atmosférico (RIBAS et al., 2016).



O segundo motivo, poderia ter relação com a formação de NOx, que ocorre fragmentos de hidrocarbonetos intermediários da combustão de combustíveis, que reagem com N₂, dentro da câmara de combustão. O terceiro motivo teria relação com a oxidação das espécies contendo nitrogênio a NO durante o processo de combustão.

Os mesmos autores apontam que o uso do biodiesel pode resultar na diminuição das emissões de compostos (na forma de gás e partícula) que são comprovados ou suspeitos de serem carcinogênicos, como o formaldeído, acroleína, PAHs, nitro-PAHs, benzeno, sulfato e etc. Ainda segundo os autores o problema nas emissões de NOx devem ser atenuados através de modificações nos motores e/ou alterações no combustível (RIBAS et al., 2016).

Na literatura encontram-se várias propriedades para o biodiesel, algumas foram compiladas na Tabela 2. Além das propriedades do biodiesel, foram listados os métodos recomendados para determinação de tais propriedades e a faixa de valores permitidos para estas propriedades.

Tabela 2. Especificações nacionais para o biodiesel no Brasil

Propriedades	Limites	Métodos
Ponto de fulgor (°C)	100 mín.	NBR14598; D93; EN/ISO3679
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	3,0 a 6,0	NBR10441; D445; EN/ISO3104
Cinzas sulfatadas (% m/m)	10 máx.	NBR6294; D874; EN/ISO3987
Enxofre total (mg/kg)	0,02 máx.	NBR15867; D5453; EN/ISO20846/20884
Corrosividade ao cobre por 3 a 50° C	Nº.1 máx.	NBR14359; D130; EN/ISO2160
Teor de éster (% m/m)	96,5 mín.	NBR15764; EN14103
Número de cetano		D613/6890; EN/ISO5165
Índice de acidez (% mg KOH/g)	0,50 máx.	NBR14448; D664; EN14104
Estabilidade oxidativa a 110° (h)	8 min.	EN14112/15751
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	19*	NBR14747; D6371; EN116

* o valor de ponto de entupimento de filtro a frio é válido apenas para alguns estados brasileiros

Fonte: RAMOS et al., 2017

É interessante ressaltar que o limite para o ponto de entupimento de filtro a frio para o diesel de petróleo é de 6 °C, Isso torna-se importante uma vez que as características dos combustíveis a baixas temperaturas são afetadas se não houver fluidez do combustível desde a sua saída até a sua injeção na câmara de combustão (MENEZES, 2009). Outra questão importante é que em 2019 o limite da estabilidade oxidativa passou de 8 h para 12 h. Além dessas propriedades existem outras que são determinadas pela composição do éster graxo

associado a ele (KNOTHE; RAZON, 2017).

A fim de garantir a qualidade e, conseqüentemente, a comercialização do biodiesel é extremamente importante certificar que não haja componentes secundários frutos da reação de transesterificação, como por exemplo, o glicerol, os acilgliceróis e os ácidos graxos. Além destes subprodutos a presença de fósforo e outros elementos, oriundos da matéria-prima e métodos de armazenamento, trazem problemas ao uso do biodiesel em motores (TODOLÍ et al., 2015). Várias propriedades afetam a eficiência e os produtos de combustão de um diesel combustível, dentre as quais destacam-se a viscosidade e o número de cetano.

A viscosidade cinemática tem relação direta com os problemas de fluxo em todas as temperaturas às quais um combustível pode ser exposto e influencia fortemente a atomização do combustível podendo formar deposição de resíduos na parte interna do motor. A viscosidade aumenta com o aumento do tamanho da cadeia carbônica e com o grau de crescente de saturação (KNOTHE; RAZON, 2017).

O número (ou índice) de cetano é o principal indicador de qualidade de ignição de um combustível utilizado em motores com ignição por compressão. O número de cetano está relacionado com o tempo de injeção de combustível e o início da combustão, ou seja, o intervalo de tempo entre a injeção e o começo da ignição do combustível (KNOTHE; RAZON, 2017). Quanto maior for o número de cetano, menor será o atraso de ignição e melhor deverá ser a qualidade da combustão. Assim, se o combustível possuir um baixo número de cetano, mais tempo ele permanecerá sem dar início a queima. Uma consequência direta disso, é o mau funcionamento do motor, devido a perda de potência do motor devido a perda de energia do pistão e maior formação de poluentes devido a queima incompleta dos combustíveis. Combustíveis com um alto número de cetano ocasionam um avanço na ignição aumentando a temperatura na câmara e conseqüentemente aumentando a formação de material particulado (CATALUÑA et al., 2012). O número de cetano aumenta com o comprimento da cadeia carbônica não ramificada e o tempo de injeção deve ser otimizado segundo o número de cetano do combustível.

O biodiesel possui mais cetano do que o diesel de origem fóssil, visto que o índice de cetano aumenta com o comprimento da cadeia carbônica não ramificada. Combustíveis

com elevado teor de parafinas apresentam alto número de cetano, enquanto os combustíveis ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano (CATALUÑA et al., 2012).

O padrão americano estabelece que o diesel deve ter um mínimo de cetano igual a 40 (pelo método ASTM D975) e o biodiesel deve conter um mínimo de cetano igual a 47 (método ASTM D6751). Enquanto o padrão europeu prescreve o mínimo de cetano igual a 51, tanto diesel (método EN ISO 590) quanto no biodiesel (método EN ISO 14214) (KNOTHE; RAZON, 2017).

2.2. Motor à combustão

Os primeiros motores a combustão externa apareceram no século XVII, sendo utilizada a explosão de pólvora para elevar o pistão dentro de um cilindro e o combustível utilizado era a lenha, estes motores eram utilizados em máquinas estacionárias. A partir do século XIX, surgiram os primeiros motores a combustão interna, neste tipo de motor o combustível era queimado dentro do próprio motor. O motor de combustão interna rapidamente provocou uma revolução devido a sua versatilidade, eficiência, menor peso por cavalo vapor, funcionamento inicial rápido e possibilidade de adaptação a diferentes tipos de máquinas (MORATTO, 2015).

O primeiro motor a combustão interna foi construído pelo mecânico alemão Lenoir, em 1860, e possuía a potencia de um cv. Pouco tempo depois, Otto e Lagen construíram um motor que comprimia uma mistura de gás de iluminação e ar, com a ignição feita por uma centelha elétrica. Em seguida, o engenheiro francês Beau de Rochas, desenvolveu um motor de ciclo Otto, que usava como combustível o gás de carvão e o gasogênio, com ignição feita por centelha elétrica. Em 1889, Beau fez o primeiro teste do motor a ciclo Otto em veículos, utilizando como combustível a gasolina (MORATTO, 2015).

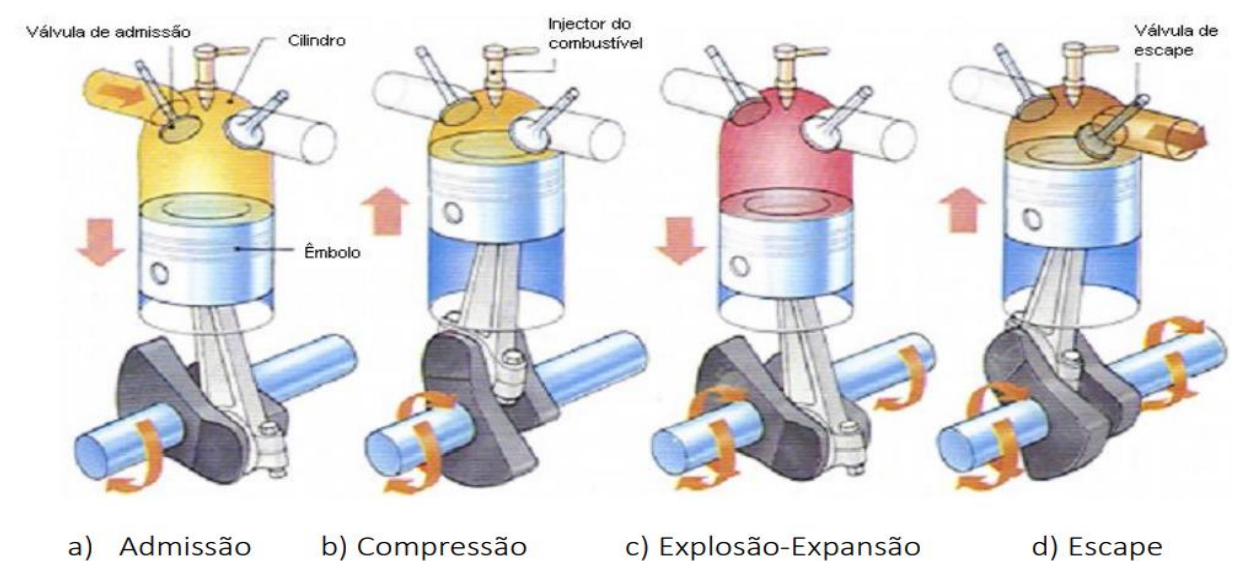
Em 1893, o engenheiro alemão Rudolf Diesel descreveu um novo motor, no qual a ignição era feita a partir da compressão da mistura de ar com combustível. Diesel denominou este motor como “motor térmico racional”, ficou conhecido como motor a diesel

(MORATTO, 2015).

Os motores de ciclo Otto e ciclo diesel são similares sob o ponto de vista mecânico, mas se diferem sob o ponto de vista de sua alimentação. No motor a ciclo Otto o combustível é vaporizado e misturado com o ar atmosférico antes de ser misturado na câmara de combustão, onde é comprimido e a reação de oxidação se inicia por meio de uma centelha elétrica. Enquanto no motor de ciclo à diesel o ar atmosférico é inserido no cilindro de combustão e comprimido. O aumento da pressão faz aumentar a temperatura para uma faixa de 500-800°C. O combustível é injetado, na forma líquida. Devido as alta temperatura da massa de ar que foi aquecida, fazendo com que ocorra a auto-ignição, sem que haja necessidade de uma centelha elétrica (WESTBROOK, 2013).

O processo de combustão do motor a Diesel (ilustrado na Figura 2) tem início com o movimento do êmbolo variando o volume interno da câmara desde o ponto morto inferior, quando o volume interno atinge o seu máximo, até o ponto morto superior, quando o volume interno atinge o mínimo. O ar é recolhido para dentro do cilindro através da válvula de admissão (a). Em seguida, a válvula de admissão fecha-se e o êmbolo sobe até comprimir o o ar aquecendo-o (b). O combustível é injetado até que, ao entrar em contato com o ar comprimido ocasiona a explosão e a conseqüente expansão dos gases (c). Por último, a válvula de exaustão (escape) é aberta e o êmbolo ao subir, expelle do cilindro os gases de combustão (d).

Figura 2. Ilustrações do funcionamento de um motor a diesel



Fonte: Disponível em:

<https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5193414/mod_resource/content/1/Cap%C3%Adulo%205%20-%20Motores%20de%20combust%C3%A3o%20interna%20I.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2022.

À medida em que os jatos de combustível penetram a câmara de combustão vaporizando e arrastando o ar comprimido, a razão de equivalência, que inicialmente era alta, vai sendo reduzida conforme ocorre a mistura do ar com o combustível. Em determinado momento, enquanto a razão de equivalência ainda é um tanto quanto rica em combustível, ocorre a inflamação. Quando todo o oxigênio do ar for consumido, mas nem todo o carbono e hidrogênio forem convertidos para dióxido de carbono e água, a reação continuará formando outros produtos, como por exemplo, a fuligem (WESTBROOK, 2013).

2.3. Trabalhos teóricos e experimentais envolvendo o etanoato de metila

O estudo experimental de ésteres metílicos semelhantes aos encontrados no biodiesel é complexo devido à baixa pressão de vapor e a complexidade destas moléculas. O tamanho da cadeia dos ésteres metílicos dificulta a construção de um modelo cinético que descreva sua reação de combustão, uma vez que o mecanismo da reação de ignição, que está relacionado com as etapas de inicialização do mecanismo de combustão, de um éster aumenta consideravelmente com o aumento no tamanho da cadeia carbônica e em baixas temperaturas.

Neste sentido, Farooq et al. (2009), propuseram realizar estudos teóricos e experimentais sobre a decomposição do etanoato de metila, propanoato de metila e o butanoato de metila.

A partir desses estudos, eles desenvolveram um modelo aprimorado para o butanoato de metila a partir de um estudo *ab initio*. Os autores partem do pressuposto que na pirólise destes ésteres em altas temperaturas ocorre uma reação de abstração do hidrogênio, fazendo com que o éster se decomponha em CO₂ sem que haja qualquer relação com o tamanho da cadeia carbônica. O estudo consistiu no confinamento de uma mistura de éster/Ar em um tubo de choque à temperatura 1260 - 1653 K e pressões de 1,4 - 1,7 atm. A partir dos experimentos, é possível perceber um alto rendimento de CO₂ em temperaturas acima de 1500 K (isso ocorreu para os três ésteres considerados) indicando que não haveria relação do tamanho da cadeia carbônica do éster com o produto final da reação. A medição feita na

temperatura de 1377 K, aos autores observar que a quantidade do CO₂ produzido na pirólise do EM foi 25% menor do que observado para os outros dois ésteres, indicando que ocorrem reações secundárias nesta faixa de temperatura. Posteriormente, os autores usaram um modelo de combustão aprimorado para o butanoato de metila para analisar a variação dos produtos de pirólise em diferentes faixas de temperatura e pressão. Com isso, foi possível observar que em 1426 K e 1,58 atm, o CO₂ formado proveniente das reações de decomposição do butanoato de metila pôde ser corretamente predito pelo modelo cinético aprimorado, corrigindo erros de outros modelos cinéticos (FAROOQ et al., 2009). Vale destacar que sob essas condições, há vias de decomposição do butanoato de metila que formam CO. Como conclusão, os autores indicam que não há forte dependência do tamanho da cadeia carbônica dos ésteres com a produção do CO₂ e que os modelos cinéticos descritos na literatura subestimam a produção de CO₂.

Peukert e colaboradores (2012) desenvolveram um trabalho teórico e experimental para estudar a decomposição do metanoato de metila (MM) e de EM. Os autores partiram de trabalhos teóricos, baseados em cálculos *ab initio*, que apontam a possibilidade de fazer medições das constantes de velocidade da abstração de hidrogênio a partir da fissão de ligação, mesmo que esta não fosse considerada uma via principal. Os autores construíram um tubo de choque onde amostras com elevado grau de pureza de MM e EM foram confinadas. Os experimentos foram feitos numa faixa de temperatura de 1194 – 1371 K e pressão de 0,5 atm.

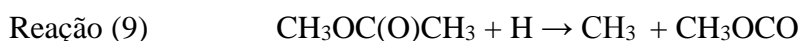
Como principais resultados, os autores identificaram experimentalmente que as reações onde há maior formação de átomos de H e, conseqüentemente mais sensíveis para a decomposição de MM, são:



Enquanto as reações mais sensíveis que afetam a decomposição do EM são:



Peukert e colaboradores concluem que os resultados teóricos e experimentais indicaram que em temperatura de combustão o canal de decomposição do MM para formar HCO₂ e CH₃ deve ser considerado. O canal de decomposição para formar o EM foram:



No trabalho de Huang e Peng et al. (2015) foi realizado o estudo experimental do atraso da ignição do EM. Segundo os autores, esses parâmetros são essenciais para a construção e validação de um modelo cinético de combustão. O trabalho consistiu na montagem de um sistema de tubo de choque, onde foi confinado uma mistura de reagentes de EM, oxigênio e argônio. Os autores variaram a temperatura na faixa de 1120 – 1760 K, a pressão na faixa de 1,2 - 10 atm e a composição do combustível na faixa de fração molar de 0,5 – 2 %. Os resultados obtidos indicam que os tempos de atraso de ignição aumentam com uma diminuição da pressão, um aumento na razão da equivalência ou uma diminuição na concentração do EM. Os dados obtidos foram validados em alguns modelos cinéticos disponíveis na literatura. As simulações da via de reação foram feitas sob as seguintes condições: concentração do EM 1%, pressão 1,2 atm, temperatura 1300 - 1600 K, razão de equivalência de 1,0 e 20% do consumo de combustível. Um dos modelos utilizados nas simulações foi o modelo de Princeton (DIÉVART et al., 2013). Nesse modelo, a temperatura de 1300 K os autores observaram que o EM é predominantemente consumido por meio das reações de abstração de hidrogênio por radicais livres. O radical H é responsável por 42% do consumo do combustível, enquanto os radicais OH, CH₃ e O consomem 15,6%, 10,8% e 2,4%, respectivamente. A simulação feita no modelo de Yang et al. (2015) mostra um comportamento bem diferente do modelo de Princeton a 1300 K. O modelo de Yang et al. (2015) prevê como principal responsável pela abstração do hidrogênio o radical CH₃. De acordo com o modelo de Yang, esse radical é responsável por 68,8% da abstração do hidrogênio, enquanto o H e o OH contribuem com 18,7% do consumo do combustível. A simulação em modelo combinado mostrou que nas mesmas condições reacionais, o H e o OH são responsáveis por 60% do consumo do combustível.

Dentre os autores que escolheram propor um modelo cinético melhorado para a combustão do EM, o trabalho de Tan et al. (2015), merece destaque. Apesar do EM ser um éster de baixa reatividade, ele se encontra presente como substituto e produto nas reações de combustão, e intermediário nas reações de pirólise. Sendo assim, os autores buscaram estudar as reações de combustão entre o EM e os principais radicais (O, H, OH, CH₃ e HO₂) que abstraem um hidrogênio do éster metílico numa faixa ampliada de temperaturas, que foi de 250-2000 K com a adição de incrementos de 50 K. A metodologia do trabalho de Tan (2015)

foi fundamentada na DFT usando o com o funcional M08-HX e bases cc-pVTZ. As frequências vibracionais e energia de ponto zero foram obtidas dentro da aproximação harmônica e escalonadas por um fator para correção de anarmonicidade, pois, segundo a descrição dos autores, o funcional escolhido é preciso para a termoquímica e cinética do sistema estudado.

Tan et al. (2015) obtiveram as frequências vibracionais dos estados de transição, reagentes e produtos, além de confirmarem que as geometrias otimizadas dos estados de transição fazem parte do caminho de menor energia entre reagentes e produtos por cálculos de IRC (coordenadas intrínsecas de reação). As energias foram refinadas por cálculos pós-Hartree-Fock e *coupled cluster* na base cc-pVXZ. Os coeficientes de velocidade a alta pressão foram calculadas pela Teoria do Estado de Transição convencional e os modos de torção foram tratados como rotores internos dentro da aproximação unidimensional (1D) de rotor impedido. A SEP (Superfície de Energia Potencial) rotacional das geometrias de equilíbrio foi obtida por uma varredura relaxada, onde os ângulos diedros de rotação foram alterados em incrementos fixos de 10 Å. Nas reações de abstração do hidrogênio do EM pelos radicais OH ou HO₂, foi observado que há formação de um RC (pré-complexo) via ligação de hidrogênio, entre o hidrogênio do radical e o oxigênio do EM antes de atingir o estado de transição normal da reação. O mesmo ocorre na extremidade do produto, formando um complexo PC (pós-complexo) dos produtos. Foram usados dois estados de transição para calcular os coeficientes de velocidades da reação de abstração do H não diretas e a Teoria do Estado de Transição variacional para investigar o canal de entrada sem barreiras. O potencial de Morse foi usado para descrever energia potencial ao longo do grau de entrada das reações sem barreiras. Também foi feito um ajuste de correção assimétrica de tunelamento Eckart nos coeficientes finais e foram obtidas as expressões de Arrhenius na faixa de temperatura considerada. Os resultados de Tan et al. (2015) mostram que os métodos teorias CCSD(T) e MRACPF2 fornecem energias dentro do esperado. O método MRACPF2 levou a barreiras 2 kcal/mol maiores do que a CCSD(T) para abstrações feitas por H, O, OH e CH₃. Na reação de abstração do H feita por HO₂, foi observado um comportamento inverso.

A investigação das reações entre o EM e o os radicais OH e HO₂, mostrou que a formação do RC foi irrelevante devido a semelhança nos coeficientes de velocidade calculados pela TST (Teoria do Estado de Transição) convencional e variacional. Os coeficientes de velocidade obtidos mostraram-se condizentes com os dados experimentais de velocidades de abstração do H nos diferentes sítios do EM.

O trabalho de Yang et al. (2015), partiu do pressuposto que os estudos cinéticos das reações elementares de decomposição e oxidação do EM existentes na literatura são limitados e insuficientes para descrever tais reações. Uma vez que os processos de difusão e mistura de radicais presentes na combustão são mais rápidos que os canais de lentos de decomposição do EM associados a abstração de hidrogênio. Segundo os autores, a razão de ramificação dos coeficientes de velocidade de abstração de hidrogênio pelos radicais, como é o caso da hidroxila, não são bem determinados e consistentes. Diante disso, os autores propuseram fazer estudos teórico e experimental para caracterizar a cinética da decomposição do EM. Foi estudada a pirólise e a oxidação do EM em um reator em fluxo a pressão atmosférica com intervalo de temperaturas de 500 - 1150 K. Os autores também realizaram o experimento de velocidade de propagação de chamas a baixa pressão e cálculos *ab initio* e o uso da teoria RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) para determinar as coeficientes de velocidade de abstração de H pelas espécies H, CH₃, OH, O e HO₂. As propriedades rovibracionais dos reagentes, estados de transição e produtos foram obtidas usando o nível de teoria M08HX/cc-pVTZ. As energias eletrônicas foram corrigidas em nível CCSD(T)/CBS e os coeficientes de velocidades foram obtidos através da teoria do estado de transição e teoria RRKM em uma faixa de temperatura 250-2000 K. Novamente foi observado que as reações entre o EM e o radical OH formam um complexo pré-reativo, com isso, os coeficientes de velocidade foram calculados com um modelo de dois estados de transição. Em todos os cálculos foram feitas varreduras da SEP ao longo de um ângulo diedro no nível M08-HX/cc-pVTZ, possivelmente rotações nas metilas. Foram feitas correções de tunelamento usando barreiras unidimensionais. Os coeficientes de velocidade obtidos foram condizentes com outros modelos disponíveis na literatura, sendo possível estendê-los para uma faixa de temperatura mais ampla.

Como resultados, Yang et al. (2015) propuseram um modelo de pirólise satisfatório, no entanto, o mesmo não foi possível para o modelo de oxidação. Os autores apontam para o que seria um mecanismo de oxidação em duas etapas que pode ter início em baixas temperaturas pela abstração do H por O₂. Ainda, segundo os autores, é difícil estimar os coeficientes de velocidade de velocidade para essas reações porque a barreira dos dois radicais do EM têm barreiras de dissociação muito superiores da barreira de isomerização, diferentemente do que ocorre com outros combustíveis oxigenados. Os autores observaram que a combustão do EM em uma chama de baixa pressão, na temperatura de 1100 K, leva a destruição do EM principalmente via abstração H, com formação para formar de dois radicais: 70% CH₃COOCH₂ e 30% CH₂COOCH₃. A maior parte desses radicais se dissocia em outras

espécies, principalmente em $\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$. Com isso, os autores concluíram que há uma tendência em formar radicais oxigenados, como por exemplo, o ácido acético, cetona e metanol.

Por questões de não haver muitos trabalhos recentes envolvendo a combustão do EM, optou-se por utilizar apenas os trabalhos citados nesse tópico. Vale ressaltar que existem outras referências mais antigas na literatura, que podem ser consultadas a qualquer momento pelo site: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/rpSearch?cas=79209>

2.4 Resolução da Equação de Schrodinger e métodos Quânticos

É possível obter as propriedades estruturais e eletrônicas de uma molécula a partir da resolução da equação de Schrodinger independente do tempo.

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

De acordo com a equação (1), o \hat{H} é o operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda, enquanto E é a energia total do sistema. O operador H descreve as interações presentes no sistema molecular e está descrito na eq. 2.

$$\boxed{H = - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{l=1}^N \frac{\nabla_l^2}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} + \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{r}{r_{ij}} + \sum_{l=1}^N \sum_{l>j}^N \frac{r}{r_{lj}}} \quad (2)$$

A equação (2) representa os termos contidos no operador Hamiltoniano, onde os índices minúsculos representam os elétrons e os índices em maiúsculo representam os núcleos. Os dois primeiros termos da equação do operador expressam respectivamente, a energia cinética dos elétrons e núcleos. Os outros três termos representam a atração elétron-núcleo, a repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.

Uma vez que não há solução analítica da equação de Schrödinger para sistemas moleculares se faz necessário recorrer a simplificações ou aproximações. A aproximação de Born-oppenheimer é uma divisão do Hamiltoniano que separa o movimento nuclear do movimento eletrônico. Tal suposição pode ser feita uma vez que os elétrons possuem massa muito menor se comparado com o núcleos, sendo assim, é coerente imaginar os elétrons

podem se ajustar quase que instantaneamente a qualquer disposição nuclear. Então, primeiro resolve-se a equação de Schrödinger para a parte eletrônica onde os núcleos estão fixos.

$$\hat{H}(r,R)\Psi(r,R)=E\Psi(r,R) \quad (3)$$

onde $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots)$ se refere às coordenadas nucleares e $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots)$ às coordenadas eletrônicas. O Hamiltoniano \hat{H} contém apenas os termos de energia cinética eletrônica, atração elétron-núcleo e repulsão elétron-elétron.

Uma consequência da aproximação de Born-Oppenheimer é a dependência da energia eletrônica com a posição nuclear que permite a construção de uma hipersuperfície que relaciona a energia eletrônica com a posição dos núcleos. Esta hipersuperfície apresenta $3N-6$ coordenadas para as moléculas poliatômicas não-lineares e $3N-5$ coordenadas para as moléculas poliatômicas lineares, sendo N o número total de átomos. A partir da aproximação de Born-Oppenheimer é possível também definir a estrutura química do sistema em estudo, por meio da caracterização dos pontos de mínimo e de sela da SEP.

Estruturas que são pontos de mínimo na SEP representam reagentes, intermediários e produtos de uma dada reação. Enquanto que pontos de sela de primeira ordem representam os estados de transição. Para caracterização destas estruturas é preciso: 1) Resolver a equação de Schrodinger para diversas configurações nucleares (processo de otimização de geometria); 2) caracterizar as estruturas obtidas por meio do teste da primeira e segunda derivada das coordenadas nucleares em função da posição dos átomos. Logo, o primeiro problema a ser resolvido é obter um método que possibilite a resolução aproximada, mas precisa, da equação de Schrodinger para o sistema de interesse.

2.5 Teoria do Funcional da Densidade

Os métodos *ab-initio* resolvem a equação de Schrödinger eletrônica usando as cargas e massas do elétron e de núcleos como a única entrada empírica. Os cálculos *ab-initio* de alto nível oferecem os melhores resultados computacionais e raramente falham na reprodução dos resultados experimentais, no entanto, tanta precisão demanda um elevado custo computacional, principalmente nos sistemas com muitos átomos e/ou elétrons (JAMBRINA; ALDEGUNDE, 2016).

A resolução da equação de Schrödinger para um sistema formado por N-elétrons não é possível devido a interação elétron-elétron. Uma forma de superar esse obstáculo é usar um modelo de partícula independente, onde para cada elétron, tais interações são representadas por meio de um potencial médio que depende apenas da posição do elétron. É nesse contexto onde a metodologia conhecida como campo auto-consistente (SCF) ou método Hartree-Fock é visto como extremamente útil por sua simplicidade e como sendo um ponto de partida para tratamentos mais avançados do problema eletrônico (JAMBRINA; ALDEGUNDE, 2016).

A DFT é uma abordagem da mecânica quântica utilizada como solução aproximada da equação de Schrödinger, sendo frequentemente empregada na Química e na Física (CAPELLE, 2006). Esta faz uso da densidade eletrônica como grandeza básica do formalismo no lugar da função de onda eletrônica. A vantagem desta metodologia reside no fato de se trabalhar com uma grandeza matemática real de fácil interpretação no lugar da função de real, que é uma grandeza complexa e sem interpretação física. Adicionalmente o método seria uma forma de recuperar o efeito de correlação eletrônica negligenciado no método de Hartree-Fock.

Segundo Duarte (2001), a primeira tentativa de descrever um sistema eletrônico em função da densidade eletrônica foi feita por Drude. Ao aplicar a teoria cinética dos gases a um metal para o estudo da condução térmica e elétrica, Drude desprezou as interações elétron-elétron e elétron-íon. Posteriormente, o modelo proposto por Thomas-Fermi utilizou conceitos da mecânica estatística para aproximar a distribuição dos elétrons. Esse modelo apresentou uma grande inovação ao descrever a chamada de LDA (Aproximação Local da Densidade) baseada na ideia do gás de elétrons uniforme aplicada a sistemas moleculares. Thomas e Fermi propuseram um modelo onde os elétrons estão dispostos uniformemente no espaço, no qual um funcional de energia (Equação (4) com $c_x = 0$) foi adicionado ao modelo. Posteriormente foi incluído a energia de troca para um gás desenvolvido por Dirac, no modelo TFD (Thomas-Fermi-Dirac) que está descrito na equação (4) (DUARTE, 2001).

$$E_{\text{TFD}}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr - C_X \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (4)$$

Onde $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$ e $C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$

Os quatro primeiros termos da direita são correspondentes à energia cinética, ao potencial externo, ao potencial de Coulomb e à energia de troca, respectivamente. Já ρ e r correspondem a densidade eletrônica e as coordenadas, respectivamente (DUARTE, 2001).

O grande avanço na DFT ocorreu em 1964, quando Hohenberg e Kohn publicaram dois teoremas no qual a densidade eletrônica é utilizada como variável. Um sistema eletrônico molecular de M -núcleos e N -elétrons na aproximação de Born-Oppenheimer descrito pelo Hamiltoniano não relativístico na equação abaixo, onde T é a energia cinética, V_e o operador de repulsão elétron-elétron que inclui a repulsão coulombiana e todos os termos não clássicos e \hat{U} é um potencial externo relacionado aos elétrons, normalmente devido às cargas do núcleo, conforme pode ser visto na equação (5) (COUTINHO; MORGON, 2007).

$$H=T+V_e+U \quad (5)$$

O primeiro teorema por Hohenberg-Kohn estabelece que a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo, o número de elétrons e , conseqüentemente, o Hamiltoniano do sistema. Com isso, o potencial externo é um funcional único de $\rho(r)$, além de uma constante aditiva capaz de fornecer a energia de um sistema eletrônico. O segundo teorema estabelece que, para o caso de aproximação da densidade eletrônica $\rho(r)$ de modo que $\rho(r) \geq 0$ e $\int \rho(r)dr=N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\rho] \geq E[\rho] = E_0$ (COUTINHO; MORGON, 2007). A princípio, como consequência do segundo teorema, a DFT também é um método variacional. Para que esses dois teoremas funcionem de acordo com o princípio variacional, é necessário que a densidade eletrônica determine o verdadeiro potencial externo e que este potencial seja N -representável, ou seja, que ele foi obtido a partir de uma função de onda antissimétrica. (DUARTE, 2001).

A forma de garantir que a densidade eletrônica tentativa seja N -representável é garantir que esta obedeça às condições descritas abaixo:

$$\rho(r) > 0$$

$$\int \rho(r) dr = N$$

$$\int |\nabla \rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty$$

A primeira condição garante que a densidade eletrônica deve ser positiva, a segunda garante que a integral em todo espaço deve retornar o número total de elétrons do sistema,

enquanto que a última mostra que a energia cinética dos elétrons deve ser finita. A forma de garantir que a densidade eletrônica determine um potencial que seja v -representável é através da formulação de Levy da procura restrita. Este método testa todas as densidades tentativas e, fornece funções de onda que minimizem $F[\rho]$ e que gerem aquela densidade eletrônica (COUTINHO; MORGON, 2007)..

As equações de Khon-Sham introduzem o conceito de um sistema de referência de partículas independentes e não interagentes que tem a mesma densidade eletrônica do sistema de elétrons que interagem. Nesse sentido, Khon-Sham propuseram uma teoria em que os elétrons não interagentes movem-se em um campo autoconsistente de uma forma que é exata em princípio para a energia e densidade do estado fundamental. Segundo Becke, a DFT desenvolvida por Khon-Shan é dirigida apenas a sistemas que apresentam orbitais ocupados (BECKE, 2014). Com isso, os problemas computacionais que demandam muito tempo de processamento passaram a ser tratados com um custo computacional consideravelmente menor (PERDEW et al., 2009).

As grandes vantagens da DFT frente a métodos *ab initio* Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock, incluem o fato deste método poder ser usado para estudar sistemas que vão de tamanho moderado a grande, com uma precisão química aceitável, a um custo computacional bem inferior se comparado a outros métodos correlacionados como a teoria de perturbação e o *coupled cluster* (COUTINHO; MORGON, 2017).

A forma analítica exata dos funcionais de troca e correlação não é conhecida. Por isso são utilizadas aproximações para estes funcionais sendo as aproximações mais conhecidas a LDA e a GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado). A aproximação LDA foi proposta para um modelo de gás de elétrons sendo mais indicada para sistemas nos quais a densidade eletrônica não tem grandes variações de um ponto do espaço a outro (SANTIAGO, 2014).

A equação (6) é usada para representar a energia de troca-correlação na LDA

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r)\epsilon \quad (6)$$

O modelo LSDA (Aproximação da Densidade Spin Local) é semelhante ao modelo LDA, a única diferença consiste que na LSDA são utilizadas duas densidades eletrônicas para a construção desse funcional, uma para os elétrons com spin alfa e outra para os elétrons com o spin beta. Uma consequência direta dessa característica é que o funcional pode ser usado em sistemas com elétrons desemparelhados ou estados de multiplicidade de spin diferente de

singlete. A mesma estratégia é utilizada na aproximação do gradiente generalizado, onde a energia de troca e correlação calculadas são divididas em duas partes, como pode ser observado na equação (7) (SANTIAGO, 2014).

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (7)$$

Onde o primeiro termo do somatório trata da energia de troca, enquanto o segundo termo trata da energia correlação. Assim, a energia de troca-correlação pode ser calculada por uma função local de densidade eletrônica e do seu gradiente visando a inclusão da não homogeneidade da densidade eletrônica.

Outra aproximação muito comum consiste na construção de funcionais híbridos. Um funcional híbrido pode ser considerado uma mistura de funcional de troca obtido pelos orbitais de Kohn-Sham, por meio de uma expressão análoga à do método Hartree-Fock, com funcionais de troca e correlação obtidos por outros métodos de estrutura eletrônica. O mais comum é a inclusão de uma parcela de integrais de troca HF no funcional de troca obtido pela DFT. Assim, pode-se determinar o valor da energia de troca-correlação da DFT através da equação (8) (SANTIAGO, 2014).

$$E_{xc} = \int_0^1 \lambda_{xc} d\lambda \quad (8)$$

Na formula descrita na equação (8), descreve uma conexão de todos os sistemas com diferentes níveis de interação intereletrônica, tanto para os casos onde não ocorre interação ($\lambda=0$), tanto pelos casos com interações parciais ($0 < \lambda < 1$) e para os casos de sistemas completamente interagentes ($\lambda=1$).

2.6. Teoria do Estado de Transição

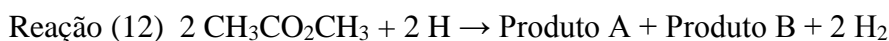
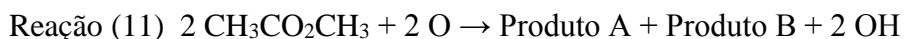
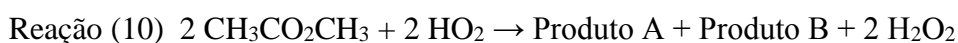
A Teoria do Estado de Transição (TST) foi desenvolvida no início da década de 1920 com intuito de fornecer resultados quantitativos pela medição de propriedades das estruturas de transição por técnicas espectroscópicas. Com o avanço dos cálculos mecânicos quânticos precisos foi possível fazer interpretações de estruturas levando em consideração a ideia de

uma estrutura que represente o estado de transição com estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais quantizado. Com isso, tem-se que teoria que é aplicada nos dias de hoje, que é válida apenas para reações eletronicamente adiabáticas, ou seja, reações que ocorrem em uma única superfície de energia potencial de Born-Oppenheimer. Além disso, a teoria do estado de transição prevê coeficientes de reação em conjuntos térmicos e coeficientes microcanônicos em conjuntos com energia total fixa ou energia total fixa e momento angular (BAO; TRUHLAR, 2017).

A TST originalmente negligencia efeitos quânticos que possam afetar o caminho de reação. Um dos efeitos ignorados é o tunelamento. O tunelamento quântico é o processo pelo qual uma partícula tem uma probabilidade finita de passar por uma barreira, mesmo que a partícula possua energia menor do que a barreira em consideração. O tunelamento ocorre em energias mais baixas, onde os fatores de Boltzmann são maiores, isso faz com que o tunelamento seja um dos mais importantes fenômenos para coeficientes de velocidade. Já foi observado que este efeito é importante para as reações que envolvem a transferência de átomos leves (como átomos de hidrogênio) e processos em baixas temperaturas (TRUHLAR, 1984). O coeficiente de tunelamento $k(t)$ para a Teoria do Estado de Transição Variacional é a razão entre a média térmica da probabilidade de tunelamento quântico e a probabilidade de transmissão quase clássica (BAO; TRUHLAR, 2017).

3. METODOLOGIA

A metodologia usada para o presente trabalho consistiu na otimização da geometria dos reagentes, produtos e o estado de transição das espécies participantes do mecanismo da reação entre o EM com os radicais OH ($^2\Pi$), HO₂ ($^2A'$), H ($^2\Sigma_g$), O (3P) e a molécula de O₂ ($^3\Sigma_g$) de acordo com as reações contidas abaixo.



A escolha pelo estudo destas reações se deve ao fato de que o EM pode ser utilizado como molécula protótipo para compreender o atraso de ignição, processo inicial de combustão do biodiesel em altas temperaturas, visto que a via inicial de decomposição do EM ocorre pela abstração de um átomo de hidrogênio no grupo O-metil do éster (o qual é denominado de produto A) e do carbono β da cadeia principal (ou produto B).

Por se tratar do estudo de reações entre o EM com radicais que possuem elétrons desemparelhados, o presente estudo deve levar em consideração que pode ocorrer a contaminação de spin e, conseqüentemente erros nos resultados. Isso porque nos sistemas onde a multiplicidade é diferente de um, não é possível usar uma função Hartree-Fock restrita (RHF), que é uma função onde os orbitais moleculares podem ser obtidos a partir de soluções de funções de base da combinação linear dos orbitais atômicos, proposto por Roothaan (LEVINE, 2009). Neste caso, as funções de onda resultantes são autofunções do operador eqspin S^2 , com S^2 sendo calculado por $S(S+1)$, onde S é o número de elétrons desemparelhados vezes o valor do elétron desemparelhado ($1/2$). Nos casos onde o sistema em questão não é um singlete, é utilizado a função Hartree-Fock não restrita (UHF) na qual cada elétron tem uma parte espacial e de spin distinta. Por conseqüência funções UHF não são autofunções do operador S^2 , logo o estado spin não é determinado corretamente ao utilizar essa função de onda. Nesses casos podem ser observados casos de contaminação de spin.

Os métodos *ab initio* e DFT são capazes de tratar sistemas de tamanhos moderados a grandes, com certa eficiência a um custo computacional razoável comparado a outras teorias (COUTINHO; MORGON, 2007 p. 73).

Os funcionais escolhidos foram B3LYP-D3, funcional híbrido com correção empírica GD3 de Grimme, e M06-2X, um funcional meta-GGA híbrido. O primeiro mostrou excelentes resultados para obtenção de parâmetros geométricos e interações de hidrogênio, enquanto o segundo tem se mostrado adequado para o estudo de mecanismos de reação. (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988). O método B3LYP-D3 inclui o funcional de troca de Becke com três parâmetros e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr, além da correção de dispersão GD3 de Grimme (GRIMME, 2010), a fim de avaliar seu impacto no cálculo dos coeficientes de velocidade. Os funcionais da densidade foram combinados aos conjuntos de base *correlation consistent* de Dunning cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ. A escolha desses níveis de teoria ocorreu com base na utilização prévia destes métodos a sistemas semelhantes fornecendo frequências vibracionais, geometrias e barreiras de reação com sucesso (BAPTISTA; SILVEIRA, 2014).

A avaliação das espécies que compõe a SEP ocorreu por intermédio da análise nas frequências harmônicas dos modos vibracionais das estruturas otimizadas. A partir da análise dos modos de vibração é possível verificar quais espécies correspondem a pontos de mínimo ou pontos de sela de primeira ordem. O cálculo da Coordenada Intrínseca de Reação (IRC) foi usado para indicar se cada estrutura de transição se conecta com os reagente e produtos através do caminho da reação. A partir das estruturas de todas as espécies otimizadas, os valores de energia eletrônica, correção de ponto zero e energia livre de Gibbs foram tabelados para análise do mecanismo de reação. Nas reações onde há ponto de sela foi empregada a Teoria do Estado de Transição convencional para o cálculo dos coeficientes de velocidade, enquanto que a versão variacional da teoria RRKM foi usado para as reações que não apresentam ponto de sela (ROBERTO-NETO, 1998).

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados pelas equações da termodinâmica estatística e os parâmetros cinéticos via Teoria do Estado de Transição canônico convencional e variacional. Todos os parâmetros cinéticos foram calculados inicialmente a temperatura de 298,15 K e pressão de 1,0 atm assumindo inicialmente os modelos do oscilador harmônico e rotor rígido. Este cálculo foi feito com o objetivo de avaliar o efeito da metodologia nos parâmetros cinéticos.

Os parâmetros termodinâmicos e cinéticos foram calculados numa faixa ampliada de temperatura de 250 a 3500 K para obtenção dos parâmetros Arrhenius de cada reação. A estes parâmetros de Arrhenius foi ajustada uma equação de três parâmetros do tipo da equação (9).

$$k(T) = AT^m e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (9)$$

As equações de Arrhenius foram obtidas em nível CCSD(T)/cc/pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ com correções de tunelamento pelo método de Eckart. Posteriormente foram incluídos efeitos de anarmonicidade torsional devido a rotação dos grupos metila, assumindo que o momento de inercia e energia eletrônica ao longo do ângulo diedro de rotação obedecem a uma série de senos e cosseno do tipo da equação (10).

$$V_{(x)} = V_0 + \sum_{n=1}^N V_n \cos(n\sigma_V(x + \phi_V)) \quad (10)$$

Finalmente o efeito da anarmonicidade dos modos vibracionais foi incluído no cálculo dos coeficientes de velocidade. A princípio foram calculados as correções de anarmonicidade utilizando o método VPT2 (*second order vibrational perturbation theory*). Em seguida os elementos diagonais da matriz de anarmonicidade foram usados para corrigir os coeficientes de velocidade assumindo a separação dos modos vibracionais e rotacionais. A energia de n osciladores anarmônicos não acoplados é descrita pela equação (11).

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^s \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_{i=1}^s X_{ii} \left(v_i + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (11)$$

sendo ω_i o número de onda de cada vibração, X_{ii} a correção diagonal da matriz de anarmonicidade e s o número de osciladores. Os cálculos dos coeficientes de velocidade com e sem correção de anarmonicidade foram feitos nos códigos ktools e thermo do pacote Multiwell 2021 (BARKER et al., 2021). Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados no pacote Gaussian 16 (FRISCH, 2016).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

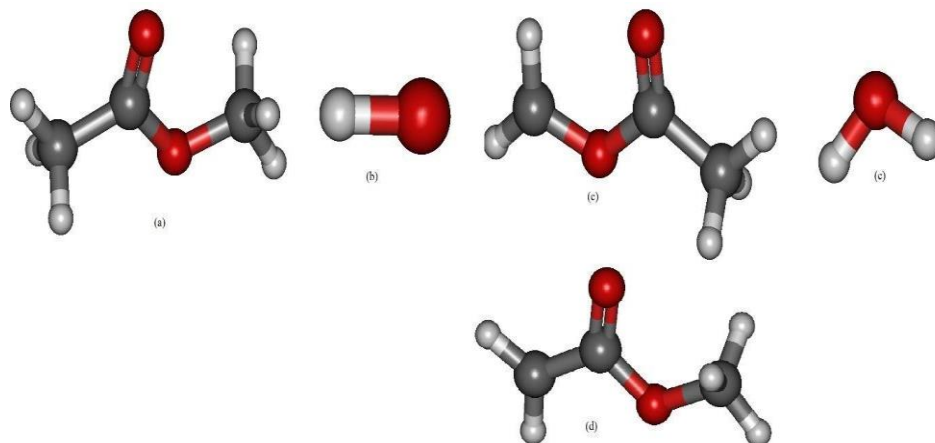
Os resultados são apresentados em três etapas. A primeira etapa consistiu na análise da metodologia aplicada no cálculo de parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações estudadas. Nessa etapa, foram obtidos a geometria otimizada de reagentes, produtos e estado de transição das espécies participantes de cada reação, foram calculados os valores de variação de energia eletrônica, com e sem correção por ZPE, energia livre de Gibbs de reação e coeficiente de velocidade para todas as reações estudadas. Tanto as energias quanto os coeficientes de velocidade foram obtidas na temperatura de 298.15 K e 1 atm de pressão, com a finalidade de compreender a influência dos funcionais usados e o aumento da base no resultado dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos.

4.1. Parâmetros geométricos

R1

As estruturas otimizadas em M06-2X/aug-cc-pVTZ de reagentes e produtos podem ser observadas na Figura 3. As geometria do complexo e dos pontos de estacionários para formação dos do produto A (a) e do produto B (b) otimizadas no funcional M06-2X/aug-cc-pVTZ, encontram-se na Figura 4 e Figura 5, respectivamente.

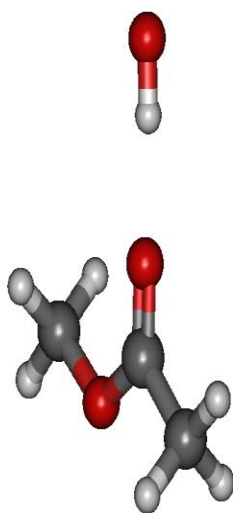
Figura 3. Estruturas dos produtos e reagentes da reação



Legenda: (a) etanoato de metila; (b) hidroxila; (c) produto A; (d) produto B; (e) água.

Fonte: O autor, 2021.

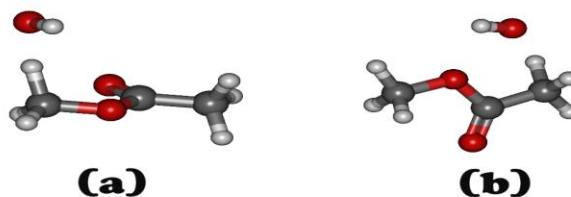
Figura 4. Complexo da reação 1 otimizada no método M06-2X/aug-cc-pVTZ



Legenda: Complexo para formação do produto A.

Fonte: O autor, 2021.

Figura 5. Pontos estacionários da reação 1 otimizada no método M06-2X/aug-cc-pVTZ



Legenda: (a) Estrutura de formação do produto A; (b) Estrutura de formação do produto B.

Fonte: O autor, 2021.

Na Tabela 3 encontram-se os valores de distância de equilíbrio dos átomos de oxigênio da hidroxila e de um dos hidrogênios do EM, além da distância do carbono e o hidrogênio que foi abstraído na estrutura de transição otimizada. Pode-se verificar que, no ponto estacionário, o átomo de hidrogênio ainda interage com o átomo de carbono, pois este continua mais próximo do átomo de carbono do que do átomo de oxigênio.

Ao relacionar as distâncias de ligação das estruturas otimizadas nos funcionais M06-2X e B3LYP-D3, percebe-se que, em alguns casos pode haver uma grande variação no comprimento da ligação. Um bom exemplo disso pode ser observado na distância de ligação do hidrogênio metílico (produto A) nos dois funcionais, enquanto no nível de teoria M062X/aug-cc-pVTZ a distancia da hidroxila para esse átomo era de 1,42 Å, no funcional B3LYP-D3 na mesma base, a distância entre os mesmos átomos foi de 1,36 Å. Vale ressaltar que em alguns casos, a distância entre um nível de teoria e outro aumentou. Tal observação pode ser atribuída ao conjunto funcional e base, que, no caso do funcional B3LYP-D3, o efeito das correções de dispersão foram desaparecendo conforme o tamanho da base foi diminuindo.

Quando os valores obtidos são confrontados com dados experimentais nota-se que para a distância de ligação entre C-H, a média para 444 diferentes moléculas contendo a

ligação C-H foi de 1,190 Å (com variação de ± 0.018 , onde o valor mínimo é de 0,931 Å e o máximo de 1,140 Å). Já para a ligação HO-H o valor médio dessa ligação em 44 moléculas foi de 0,967 Å (com variação de ± 0.022 , onde o valor mínimo é de 0,912 Å e o máximo de 1,033 Å) (NIST, 2003).

Diante desses dados, nota-se que ambos os níveis de teoria forneceram valores de distância da ligação C-H apontando de ainda existir interação. Enquanto no caso da ligação HO-H (que está sendo formada), a distância de ligação foi ligeiramente superior ao valor médio dos dados experimentais, indicando não haver interação efetiva entre os átomos de oxigênio e hidrogênio.

Tabela 3. Distâncias entre as ligações formadas e quebradas na reação 1 (valores em Å)

	M06-2X			
	HO-H		C-H	
	TS-A	TS-B	TS-A	TS-B
aug-cc-pVTZ	1,42	1,33	1,17	1,20
aug-cc-pVDZ	1,37	1,34	1,19	1,20
cc-pVTZ	1,34	1,33	1,19	1,20
cc-pVDZ	1,33	1,31	1,20	1,21
	B3LYP-D3			
	HO-H		C-H	
	TS-A	TS-B	TS-A	TS-B
aug-cc-pVTZ	1,36	1,35	1,17	1,20
aug-cc-pVDZ	1,39	1,36	1,19	1,20

cc-pVTZ	1,46	1,33	1,16	1,20
cc-pVDZ	1,44	1,31	1,18	1,22

Fonte: O autor, 2021,

Foi observado que na reação 1 a variação de energia livre de Gibbs no funcional M06-2X foram levemente mais baixas do que as energias obtidas no funcional B3LYP-D3, conforme consta na Tabela 3. Outra observação interessante é a de que com a adoção de bases difusas, a diferença de energias entre os dois funcionais foram ligeiramente próximas, algo bem diferente do que aconteceu quando foram comparadas as bases sem difusas, nessas bases, a diferença aumentou, mas a tendência do funcional B3LYP-D3 de fornecer maiores energias permaneceu inalterada. Além disso, nota-se que no funcional B3LYP-D3, a reação de formação do produto B apresentou valores mais baixos do que a formação do produto A, enquanto no funcional M06-2X, essa tendência foi observada apenas na base aug-cc-pVTZ. É possível perceber que a inclusão de funções difusas e uso de uma base *triple-zeta* diminuem Δ_rG , sendo maior o efeito das funções difusas na endoergicidade da reação.

Tabela 4. Variação da energia livre de Gibbs para a reação 1. Cálculos feitos a 298,15 K e 1 atm (kcal mol⁻¹)

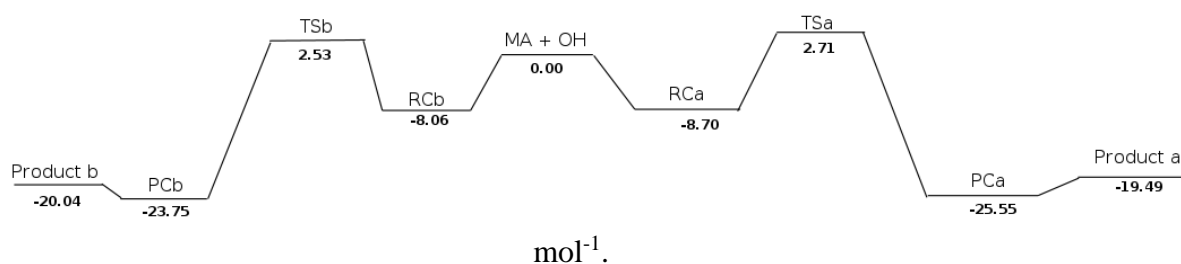
BASES	R1			
	M06-2X		B3LYP-D3	
	PRODUTO A	PRODUTO B	PRODUTO A	PRODUTO B
aug-cc-pVDZ	-20,46	-20,38	-20,19	-20,27
aug-cc-pVTZ	-20,19	-20,22	-20,23	-20,44
cc-VDZ	-16,68	-16,44	-15,99	-16,32
cc-VTZ	-19,18	-19,13	-18,77	-19,48

Fonte: O autor, 2021.

Os cálculos da barreira de reação a partir da energia livre de Gibbs de produtos e reagentes apontam para a formação de um complexo. Tal observação foi a mesma para ambos os funcionais e em todas as bases. Por este motivo, foram otimizadas estruturas para este

complexo, referentes a abstração do hidrogênio da metila (produto B) e do carbono β da cadeia principal (produto A). Consequentemente as primeiras barreiras calculadas foram em relação ao complexo pré-barreira. Cabe ressaltar que tal observação foi a mesma do trabalho de Yang et al. (2015). A Figura 6 representa o esquema pelo qual a reação 1 ocorre.

Figura 6. Esquema que representa o caminho da reação 1, juntamente com as barreiras. Energia eletrônica corrigida por ZPE. Resultados M06-2X/aug-cc-pVTZ. Valores em kcal



Fonte: O autor, 2021

A formação de um complexo pré-reativo era esperado por Tan et al (2015), pois este é um comportamento típico de reações que têm a participação de radicais OH. A partir dos dados contido na Figura 6, notou-se que a formação de RC estabiliza os reagentes à medida que eles se aproximam. Entretanto, ao considerar o reagente separado como referência, o $\Delta_r G$ para a formação do complexo e o $\Delta_r G^\ddagger$ para a reação concertada apresentam valores positivos, possivelmente devido a efeitos entrópicos. Assim, os resultados obtidos indicam que o RC pode ser negligenciado no mecanismo de abstração à medida que a temperatura aumenta.

Também é observado a formação de um complexo pós-barreira, antes da dissociação dos fragmentos e formação do produto. Esta análise preliminar mostrou a necessidade de se obterem dois estados de transição adicionais para descrição do mecanismo abstração com radicais OH e posterior cálculo dos coeficientes de velocidade.

A análise do mecanismo de reação mostra que o coeficiente de velocidade para abstração de hidrogênio via radicais OH depende do cálculo do coeficiente de velocidade para formação do complexo pré-barreira, coeficiente de velocidade para dissociação do complexo

nos reagentes e coeficiente de velocidade para conversão do complexo pré-barreira em complexo pós-barreira. Foi assumido que o complexo pré-barreira se encontra em estado estacionário e a reação inversa, do complexo pós-barreira se convertendo a complexo pré-barreira pode ser negligenciada. Com estas considerações foi obtida a equação (12).

$$k_{\text{global}} = \frac{k_1 \times k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (12)$$

As geometrias dos complexos pré-barreira foram obtidas a partir da estrutura do RC onde foi sendo feito o afastamento da hidroxila de um dos átomos de hidrogênio de cada metila. A distância de equilíbrio do oxigênio da hidroxila para o átomo de hidrogênio metílico (produto A) foi de 2,581 Å. Enquanto a distância da hidroxila para o hidrogênio do carbono beta (produto B) foi de 2,636 Å. Para obtenção do coeficiente de velocidade, direto e inverso, para formação do complexo pré-barreira foi utilizado a Teoria do Estado de Transição Variacional. Para esta finalidade *scans* relaxados do caminho da reação iniciados entre os pré-complexos e os reagentes (EM mais hidroxila) foram realizados partindo das distâncias de equilíbrio com incrementos de 0,2 Å a cada ponto, obtendo 28 pontos ao longo do caminho de reação. As frequências vibracionais foram calculadas a cada ponto do caminho de reação. Após este cálculo, os cinco valores mais baixos de frequência foram ajustados segundo a função de morse para que convergissem para os valores de frequência da supermolécula a 7,981 Å e 8,036 Å, referente a formação dos produtos A e B foram respectivamente.

$$v = (v_f - v_i) \times \left(1 - e^{-\alpha * (r - r_e)}\right)^2 \quad (13)$$

Na equação (13) v_f e v_i são os valores na supermolécula e na distância de equilíbrio do complexo, respectivamente. α é a curvatura do potencial de Morse, obtido pelo ajuste da energia eletrônica em função da distância ao potencial, e r_e é a distância de equilíbrio. Após o cálculo e correção das frequências, foram ajustados um polinômio de grau cinco para a localização do máximo da energia livre de Gibbs. Depois de localizado o máximo da energia de Gibbs, o coeficiente de velocidade foi calculado pela Teoria do Estado de Transição.

R2

A reação 2 trata da abstração de um hidrogênio do EM pela molécula de oxigênio. A molécula de O_2 é o oxidante típico em reações de combustão, no entanto, esta molécula se dissocia ou forma um radical livre (por exemplo HO_2) antes de reagir com o combustível. Logo, não é esperado que em baixas temperaturas a reação com O_2 tenha importância para ignição do combustível. Mas devido ao excesso de oxigênio e as elevadas temperaturas que o sistema pode atingir à medida que a reação prossegue, é esperado que as reações de abstração por O_2 passem a ter relevância em altas temperaturas. Por este motivo estas reações foram incluídas no presente trabalho.

Como esperado, este processo deve ser endotérmico e apresentar a maior energia de ativação de reação dentre as reações estudadas. No entanto, como O_2 está presente na maioria dos sistemas de combustão, é importante investigar seu papel nas reações de combustão.

Na Tabela 5 são apresentadas as distâncias de ligação de um dos átomos de oxigênio da molécula de O_2 com um átomo de hidrogênio do EM, e da ligação C-H que vai ser quebrada. Para esse caso, nota-se que o átomo de hidrogênio que foi abstraído encontra-se muito mais próximo do átomo de oxigênio da molécula de O_2 do que do carbono. Ao fazer um comparativo com dados experimentais da distância de ligação entre os átomos O-H e C-H, semelhante ao que foi feito em R1, nota-se que a ligação O-H encontra-se dentro da média estabelecida para esse tipo de ligação, apontando para uma quase formação de ligação (diferente do que aconteceu em R1). Já para a ligação C-H, é observado que a distância de ligação entre esses átomos encontra-se distante do valor médio estabelecido experimentalmente para esse tipo de ligação. Isso mostra que a interação entre os átomos é pouco efetiva, comportamento diferente do que foi visto em R1.

Como a reação é muito endotérmica, Tabela 5, a geometria do estado de transição já se assemelha ao produtos da reação, como esperado pelo postulado de Hammond (HAMMOND,1955).

Tabela 5. Distâncias entre as ligações formadas e quebradas na reação 2 (valores em Å)

	M06-2X			
	O ₂ -H		C-H	
	TS-A	TS-B	TS-A	TS-B
aug-cc-pVTZ	1,08	1,07	1,56	1,57
aug-cc-pVDZ	1,08	1,07	1,57	1,58
cc-pVTZ	1,08	1,07	1,56	1,57
cc-pVDZ	1,08	1,06	1,55	1,59
	B3LYP-D3			
	O ₂ -H		C-H	
	TS-A	TS-B	TS-A	TS-B
aug-cc-pVTZ	1,06	1,05	1,66	1,67
aug-cc-pVDZ	1,05	1,04	1,66	1,70
cc-pVTZ	1,06	1,04	1,66	1,70
cc-pVDZ	1,05	1,03	1,66	1,77

Fonte: O autor, 2021

Na Figura 7 encontram-se o ponto estacionário para a formação do produto A (a) e produto B (b) otimizados em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ. Como já foi discutido, na estrutura de transição já se observa claramente a formação do radical HO₂.

Figura 7. Ponto estacionário para a reação 2 otimizada no método M062-2X/aug-cc-pVTZ



Legenda: (a) Estado de transição para a formação do produto A; (b) Estado de transição para a formação do produto B.

Fonte: O autor, 2021.

Na análise da termodinâmica da reação 2 a 298 K mostrou que o funcional B3LYP-D3 forneceu menores valores de energia livre de Gibbs comparado ao funcional M06-2X. Conforme pode ser observado na Tabela 6, a reação 2 apresentou valores de energia livre de Gibbs nas bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ e cc-pVTZ próximas umas das outras, aumentando com o tamanho da base. Na base cc-pVDZ, os valores de energia aumentaram em maior proporção se comparado com as outras bases. No funcional B3LYP-D3, a base aug-cc-pVDZ apresentou valores de variação da energia livre de Gibbs levemente inferiores a base aug-cc-pVTZ. A base cc-pVTZ apresentou valores relativamente próximas às bases *triple-zeta* e a base cc-pVDZ apresentou valores mais distantes dessas bases. Diferente da reação 1, a inclusão de funções difusas altera o $\Delta_r G$ em aproximadamente 1 kcal/mol. Indicando que o efeito da base nesta reação é menor do que no primeiro caso estudado.

A energia livre de Gibbs para a reação direta indica que, no funcional B3LYP-D3, a reação de abstração do hidrogênio que forma o produto B é levemente mais favorável do ponto de vista termodinâmico em todas as bases consideradas. No funcional M06-2X, com exceção da base aug-cc-pVTZ (que indica para a formação do produto B), todas as outras bases apontam para um leve favorecimento da formação do produto A. No entanto, como os métodos utilizados não apresentam precisão inferior a 2 kcal/ mol, podemos supor que na presença de O₂ ambos produtos de abstração são igualmente favoráveis do ponto de vista termodinâmico.

Tabela 6. Variação da energia livre de Gibbs para a reação 2. Cálculos feitos a 298,15 K e 1 atm (kcal mol⁻¹)

BASES	R2			
	M06-2X		B3LYP-D3	
	PRODUTO A	PRODUTO B	PRODUTO A	PRODUTO B
aug-cc-pVDZ	48,31	48,40	45,62	45,54
aug-cc-pVTZ	48,28	48,25	45,73	45,33
cc-pVDZ	50,99	51,23	48,92	48,59
cc-pVTZ	48,89	48,95	46,57	45,85

Fonte: O autor, 2021.

R3

A reação 3 trata-se da abstração de um hidrogênio do EM pelo radical hidroperoxila, um dos principais propagadores da cadeia de combustão. Esta reação leva a formação de H₂O₂ que posteriormente se dissocia em dois radicais OH, que darão continuidade a oxidação do combustível.

A Tabela 7 mostra a distância de ligação que foi formada entre um oxigênio da hidroperoxila e um hidrogênio do EM, e a quebra de ligação entre o carbono e hidrogênio. Novamente a análise das estruturas otimizadas para os estados de transição, Figura 8, e os respectivos parâmetros geométricos, Tabela 6, indicam a similaridade da estrutura de

transição com os produtos da reação. A inspeção visual da estrutura de transição aponta a possibilidade de formação de uma ligação de hidrogênio e o produto da abstração do EM.

Com exceção do nível de teoria B3LYP-D3/cc-pVTDZ, os valores obtidos para R3 partir dos cálculos DFT para a ligação C-H em ambos os funcionais forneceram valores que mostram um bom acordo com o valor médio obtido experimentalmente para essa ligação. Enquanto os valores obtidos para a ligação O-H, foram superiores ao valor médio experimental para moléculas que possuem esta ligação, assim como ocorreu em R1.

Desta forma pode haver a formação de um complexo pós-barreira que estabiliza os produtos da reação. Este complexo não foi avaliado no presente estudo porque foi assumido que ele não seria importante nas condições de combustão e conseqüentemente para o modelo cinético de combustão que está em estudo. Os resultados apontam um pequeno efeito da metodologia nas distâncias de ligação estudadas, havendo um bom acordo entre os níveis de teoria que as distâncias de ligação HO₂-H são menores para formação do produto B, e que a ligação C-H já foi quebrada na estrutura de transição.

Tabela 7. Distâncias entre as ligações formadas e quebradas na reação 3 (valores em Å)

	M06-2X			
	HO ₂ -H		C-H	
	TS-A	TS-B	TS-A	TS-B
aug-cc-pVTZ	1,16	1,14	1,36	1,39
aug-cc-pVDZ	1,16	1,14	1,36	1,39
cc-pVTZ	1,15	1,14	1,36	1,39
cc-pVDZ	1,14	1,12	1,39	1,41

B3LYP-D3

	HO ₂ -H		C-H	
	TS-A	TS-B	TS-A	TS-B
aug-cc-pVTZ	1,14	1,14	1,36	1,41
aug-cc-pVDZ	1,14	1,14	1,36	1,41
cc-pVTZ	1,14	1,14	1,36	1,41
cc-pVDZ	1,12	1,12	1,39	1,46

Fonte: O autor, 2021.

Para a reação 3, como pode ser observado na Tabela 8, os valores de ΔrG obtidas no funcional M06-2X foram inferiores ao funcional B3LYP-D3. A base aug-cc-pVTZ forneceu os menores valores de energia em ambos os funcionais. Vale destacar que no funcional M06-2X, as energias obtidas foram muito próximas, com exceção da base cc-pVDZ. O mesmo comportamento foi observado no funcional B3LYP-D3. A energia livre de Gibbs indica que no funcional B3LYP-D3, a formação do produto B é levemente mais favorecida em todos os funcionais, exceto no aug-cc-pVTZ, enquanto no funcional M06-2X, em todos as bases fornecem valores similares para ΔrG para formação do produto A. Com a base cc-pVDZ o funcional B3LYP-D3 calculou valores de ΔrG de aproximadamente 2 kcal/mol superiores aos resultados M06-2X. O aumento da base diminuiu a diferença de resultados obtidos entre os funcionais, mas indica que estes resultados são mais sensíveis a base usada.

Tabela 8. Variação da energia livre de Gibbs para a reação 3. Cálculos feitos a 298,15 K e 1 atm (kcal mol⁻¹)

BASES	R3			
	MO6-2X		B3LYP -D3	
	PRODUTO A	PRODUTO B	PRODUTO A	PRODUTO B
aug-cc-pVDZ	12,42	12,50	13,58	13,50
aug-cc-pVTZ	12,17	12,15	13,53	13,13
cc-pVDZ	15,30	15,55	17,26	16,93

cc-pVTZ	12,77	12,83	14,48	13,76
---------	-------	-------	-------	-------

Fonte: O autor, 2021.

A estrutura do estado de transição expressa na Figura 8 indica que há formação de um complexo reativo, uma vez que pode haver interação entre um hidrogênio do peróxido de hidrogênio, fazendo com que a estrutura se estabilize formando outros produtos.

Figura 8. Ponto estacionário para a reação 3 otimizada no método M06-2X/aug-cc-pVTZ



Legenda: (a) Ponto estacionário para a formação do produto A; (b) Ponto estacionário para a formação do produto B.

Fonte: O autor, 2021.

R4

A reação 4 trata-se da abstração de um hidrogênio do EM pelo átomo de oxigênio levando a formação de radical OH. Este radical formado pode abstrair um hidrogênio de outra molécula de EM ou dar continuidade ao mecanismo por meio de outras reações de oxidação típicas do mecanismo de combustão.

A Tabela 9 apresenta as distâncias de ligação do átomo de oxigênio com um átomo de hidrogênio do EM, e da ligação C-H que vai ser quebrada. Para esse caso, nota-se que o átomo de hidrogênio que foi abstraído encontra-se em uma distância intermediária entre os átomos de carbono e oxigênio, mas ligeiramente mais próximo do átomo de oxigênio. A frequência imaginária -1696.96 cm^{-1} (TS produto B) indica claramente a migração do átomo de hidrogênio do átomo de carbono em direção ao átomo de oxigênio. A avaliação da estrutura em conjunto de energia indica que a estrutura de transição correta foi otimizada e esta pertence ao caminho de menor energia entre produtos e reagentes. Neste caso o nível de teoria utilizado teve um pequeno efeito nos parâmetros geométricos analisados, mas apontam uma leve tendência para uma ligação O-H mais curta na estrutura de transição para formação do produto B.

O comparativo entre o valor médio da distância de ligação O-H obtido experimentalmente com os valores obtidos neste trabalho mostra que, a interação entre esses átomos ainda é pouco efetiva no TS para formar os produtos. Já para a ligação C-H, os valores obtidos para esta ligação também encontra-se fora da média obtida experimentalmente. Em ambos os casos, percebe-se que a escolha dos funcionais não teve tanta influência nos resultados, enquanto houve maior variação de acordo com o tamanho da base.

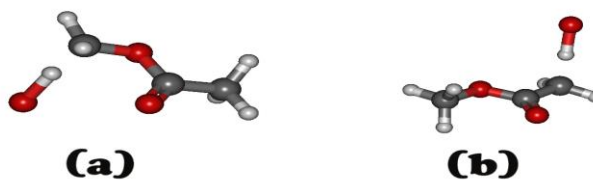
Tabela 9. Distâncias entre as ligações formadas e quebradas na reação 4 (valores em Å)

	M06-2X			
	O-H		C-H	
	TS-A	TS-B	TS-A	TS-B
aug-cc-pVTZ	1,25	1,22	1,27	1,28
aug-cc-pVDZ	1,25	1,23	1,27	1,28
cc-pVTZ	1,24	1,22	1,28	1,29
cc-pVDZ	1,22	1,20	1,29	1,30

	B3LYP-D3			
	O-H		C-H	
	TS-A	TS-B	TS-A	TS-B
aug-cc-pVTZ	1,27	1,24	1,26	1,28
aug-cc-pVDZ	1,28	1,25	1,26	1,28
cc-pvVTZ	1,26	1,24	1,27	1,28
cc-pVDZ	1,23	1,21	1,30	1,30

Fonte: O autor, 2021.

Figura 9. Ponto estacionário para a reação 3 otimizada no método M062-2X/aug-cc-pVTZ



Legenda: (a) Estado de transição para a formação do produto A; (b) Estado de transição para a formação do produto B. Fonte: O autor, 2021.

A Tabela 10 apresenta os valores para a reação 4. Em todos os casos o funcional B3LYP-D3 forneceu os menores valores de energia livre de Gibbs, se comparado ao funcional M06-2X. Assim como aconteceu nas outras reações, chama atenção a diferença de energia entre a base cc-pVDZ e outras bases foi relativamente maior em ambos os funcionais.

Conforme pode-se observar na Tabela 9, a energia livre de Gibbs obtida no funcional M06-2X indica que a formação do produto A é mais favorável, exceto na base aug-cc-pVTZ. Enquanto no funcional B3LYP-D3, todas as quatro bases indicam que a formação do produto B é favorecida. Com as bases menores pode ser observado que o funcional B3LYP-D3 leva a valores de aproximadamente o dobro dos obtidos com o funcional M06-2X. É verificado também que a base usada tem um efeito significativo no ΔG . Pode-se verificar que a inclusão de funções difusas na base cc-pVDZ e o uso de uma base *triple-zeta* podem levar a um aumento de até 3 vezes o valor do ΔG calculado.

Tabela 10. Variação da energia livre de Gibbs para a reação 4. Cálculos feitos a 298,15 K e 1 atm (kcal mol^{-1})

BASES	R4			
	M06-2X		B3LYP -D3	
	PRODUTO A	PRODUTO B	PRODUTO A	PRODUTO B
aug-cc-pVDZ	-5,93	-5,85	-8,84	-8,92
aug-cc-pVTZ	-5,90	-5,93	-9,05	-9,45
cc-pVDZ	-1,62	-1,38	-4,02	-4,34
cc-pVTZ	-4,81	-4,76	-7,63	-8,34

Fonte: O autor, 2021.

A reação 5 trata-se da abstração de um hidrogênio do EM por um átomo de hidrogênio levando a formação de H_2 . A Tabela 11 apresenta as distâncias de ligação do átomo de hidrogênio com um átomo de hidrogênio do EM, e da ligação C-H que vai ser quebrada. Para esse caso, nota-se que o átomo de hidrogênio que foi abstraído encontra-se muito mais

próximo do átomo de hidrogênio do que do carbono, próximo da distância de equilíbrio da molécula de hidrogênio -1622.23 cm^{-1} (produto A).

Ao fazer um comparativo entre a distância de ligação H-H obtido por este trabalho e o distância obtida experimentalmente entre os átomos da molécula de hidrogênio, nota-se que no TS ainda não há uma interação efetiva, visto que o valor experimental encontrado para a molécula de H_2 foi de $0,7414 \text{ \AA}$ (HUBER; HERZBERG, 1979). Já para a ligação C-H no TS, os valores obtidos foram maiores do que valor médio estimado para essa mesma ligação em outras moléculas. Os valores obtidos mostram que não houve um efeito aparente do funcional e da base.

A inspeção das estruturas de transição mostra que mesmo sendo uma reação exotérmica a geometria otimizada tem maior similaridade com os produtos da reação do que dos reagentes. Isso se deve ao pequeno volume atômico do hidrogênio que precisa se aproximar muito do EM para abstrair um hidrogênio metílico. Nessa reação houve pouca variação dos parâmetros geométricos com o nível de teoria utilizado.

Tabela 11. Distâncias entre as ligações formadas e quebradas na reação 5 (valores em \AA)

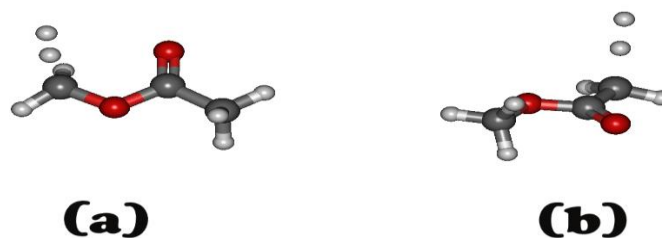
	M06-2X			
	H-H		C-H	
	TS-A	TS-B	TS-A	TS-B
aug-cc-pVTZ	0,95	0,95	1,33	1,31
aug-cc-pVDZ	0,94	0,94	1,36	1,34
cc-pVTZ	0,95	0,95	1,33	1,31
cc-pVDZ	0,95	0,94	1,35	1,35

	B3LYP-D3			
	H-H		C-H	
	TS-A	TS-B	TS-A	TS-B
aug-cc-pVTZ	0,96	0,97	1,33	1,30
aug-cc-pVDZ	0,95	0,97	1,35	1,32
cc-pVTZ	0,96	0,97	1,32	1,30
cc-pVDZ	0,96	0,97	1,35	1,33

Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 10 estão representadas as geometrias do estado de transição para a reação 5. Na imagem pode-se observar que a posição dos átomos indica que há um movimento de abstração de um átomo de hidrogênio do EM.

Figura 10. Estado de transição da reação 5 otimizada no método M062X/aug-cc-pVTZ



Legenda: (a) Ponto estacionário para a formação do produto A; (b) Ponto estacionário para a formação do produto B. Fonte: O autor, 2021.

Os valores de energia livre de Gibbs de reação calculados para a reação 5 mostram que o funcional B3LYP-D3 forneceu os menores valores de energia se comparado ao funcional M06-2X, independente da base utilizada. Nessa reação, foi possível perceber que ΔrG calculado usando as bases *double-zeta* foram maiores em ambos os funcionais. E independente da base, o funcional B3LYP-D3 apresentou os menores valores de energias. Como já foi discutido sobre a precisão da metodologia aplicada, visto que ΔrG calculado para formação de cada produto difere em menos de 1 kcal/mol, é possível supor que do ponto de vista termodinâmico ambos os produtos são igualmente favorecidos.

Tabela 12. Variação da energia livre de Gibbs para a reação 5. Cálculos feitos a 298,15 K e 1 atm (kcal mol⁻¹)

BASES	R5			
	M06-2X		B3LYP -D3	
	PRODUTO A	PRODUTO B	PRODUTO A	PRODUTO B
aug-cc-pVDZ	-4,41	-4,32	-7,51	-7,59
aug-cc-pVTZ	-5,93	-5,96	-9,39	-9,79
cc-pVDZ	-4,48	-4,24	-7,74	-8,06
cc-pVTZ	-5,92	-5,86	-9,37	-10,09

Fonte: O autor, 2021.

A Tabela 12 sumariza os coeficientes de velocidade calculados para todas as reações na etapa de análise metodológica. Os valores de $k(T)$ tabelados são para reação global, isto é, o somatório dos dois canais de abstração possíveis. Com exceção de R1, o funcional B3LYP-D3 em todos os casos levou aos menores valores de $k(T)$. Este resultado era esperado pois a análise das barreira indicou que o método levava consistentemente a valores menores de barreira para as reações elementares. A escolha do funcional se mostrou mais sensível que a base de cálculo usada. No entanto, o use de bases *double-zeta* levou aos resultados mais distintos dos obtidos com as outras bases. Sendo o método B3LYP-D3 mais sensível ao uso da base menor. A deficiência do método B3LYP-D3 com bases *double-zeta* de Pople já foi apontada por Kruse e colaboradores (KRUSE et al., 2012), para sistemas distintos, e os resultados indicam que o método não é eficiente também com bases cc-pVDZ.

Uma comparação da magnitude dos coeficientes de velocidade a 298 K mostra que o caminho predominante de abstração é R4, reação com O (³P). Em seguida são as reações na presença de átomos de hidrogênio. Este comportamento é consistente em todos os níveis de teoria analisados.

R1 é a reação mais sensível a metodologia adotada, sendo observado flutuações de várias ordens de grandeza em $k(T)$ de acordo com método e base usados. Este comportamento está possivelmente relacionado a descrição do pré-complexo. É sabido que o funcional B3LYP-D3 descreve satisfatoriamente estruturas complexos fracamente ligados e complexos estabilizados por ligação de hidrogênio (GOTTSCHALK, 2018; 2020). Neste caso, é possível que o método B3LYP-D3 leve a uma melhor descrição da estrutura eletrônica do pré-

complexo, e conseqüentemente a cinética da reação. Pode-se verificar que este funcional apresentou maior consistência em seus resultados em função da base de cálculo.

A comparação dos resultados obtidos para R2 com os obtidos por Yang et al., (2015), $8,94 \times 10^{-46} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mostram um bom acordo entre os dados da literatura e os calculados neste trabalho. A exceção observada foi em nível B3LYP-D3/cc-pVDZ. Ao analisar a geometria para este método, notou-se que a estrutura o movimento dos átomos não é característica do estado de transição, indicando que não houve convergência da geometria.

Tabela 13. Valores dos coeficientes de velocidade obtidos a 298,15 K ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

	M06-2X			
	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ
R1	$1,12 \times 10^{-37}$	$1,63 \times 10^{-29}$	$1,12 \times 10^{-37}$	$5,28 \times 10^{-34}$
R2	$6,67 \times 10^{-48}$	$2,19 \times 10^{-48}$	$1,76 \times 10^{-48}$	$3,55 \times 10^{-48}$
R3	$4,50 \times 10^{-27}$	$1,16 \times 10^{-27}$	$4,46 \times 10^{-26}$	$2,87 \times 10^{-27}$
R4	$8,76 \times 10^{-16}$	$1,57 \times 10^{-16}$	$1,09 \times 10^{-16}$	$7,94 \times 10^{-17}$
R5	$4,44 \times 10^{-20}$	$2,86 \times 10^{-20}$	$7,34 \times 10^{-20}$	$2,77 \times 10^{-20}$
	B3LYP-D3			
	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVDZ
R1	$3,33 \times 10^{-39}$	$2,98 \times 10^{-40}$	$3,33 \times 10^{-39}$	$3,27 \times 10^{-38}$
R2	$2,17 \times 10^{-43}$	$2,87 \times 10^{-46}$	$*8,05 \times 10^{-25}$	$7,55 \times 10^{-45}$
R3	$1,62 \times 10^{-25}$	$2,46 \times 10^{-26}$	$2,56 \times 10^{-24}$	$9,33 \times 10^{-26}$
R4	$5,77 \times 10^{-12}$	$1,49 \times 10^{-12}$	$2,13 \times 10^{-12}$	$1,12 \times 10^{-12}$
R5	$2,77 \times 10^{-15}$	$1,94 \times 10^{-15}$	$7,07 \times 10^{-15}$	$2,23 \times 10^{-15}$

Fonte: O autor, 2021.

4.2. Parâmetros de Arrhenius: Resultados DFT e comparações

Os parâmetros de Arrhenius para a reação 1 foram obtidos numa faixa de temperatura que variou de 250 a 3000 K, enquanto os coeficientes de velocidade para as demais reações foi de 250 a 3500 K. As frequências vibracionais e as energias usadas foram obtidas via DFT em todos os níveis de teoria empregados neste estudo e foi incorporado a correção de

tunelamento quântico. Como foi feito nos parâmetros geométricos, os parâmetros de Arrhenius obtidos nessa etapa serviu para avaliar o comportamento de um funcional para o outro e a variação de uma base para a outra. Todos os coeficientes de velocidade que serão apresentados a partir desse ponto foram calculados em unidades de $\text{cm}^3/\text{moleculas s}$.

A Tabela 14 e Figura 11 apresentam os resultados dos parâmetros cinéticos para R1. Como discutido previamente, o método M06-2X prevê os maiores coeficientes de velocidade. É possível observar que os valores de energia de ativação obtidos com este funcional são em alguns casos menores que 50% do valor correspondente obtido com o funcional B3LYP-D3. Os resultados indicam uma estabilização do complexo pré-barreira por parte do funcional B3LYP-D3, que por consequência leva a uma cinética de abstração mais lenta.

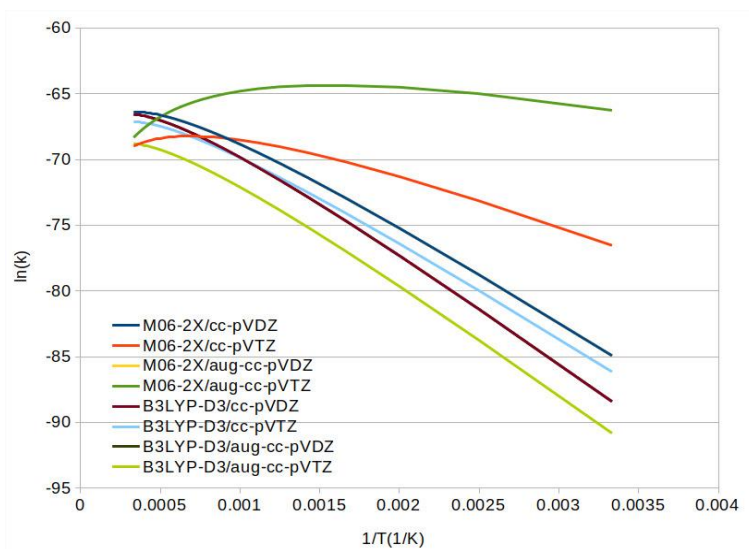
Na Tabela 14 encontram-se os parâmetros de Arrhenius calculados para o produto A e produto B separadamente. Esses valores foram obtidos levando em conta apenas o tunelamento quântico. As rotações, a anarmonicidade e a degenerescência não foram consideradas. É importante destacar que nos trabalhos encontrados na literatura não há menção de que a degenerescência foi incluída nas contas.

Tabela 14. Parâmetros de Arrhenius para a reação 1 (valores de energia de ativação em E_a/R)

	B3LYP-D3						
	PRODUTO A			PRODUTO A			
	ln(a)	m	E_a	ln(a)	M	E_a	
aug-cc-pVTZ	-18,02	-1,74	4534,42	-26,12	-0,95	4875,55	
aug-cc-pVDZ	-15,98	-1,83	4419,16	-25,90	-0,86	4933,13	
cc-pVTZ	-20,58	-1,31	4149,51	-23,75	-1,19	4117,91	
cc-pVDZ	-15,98	-1,83	4419,15	-25,90	-0,86	4933,13	
	M06-2X						
	PRODUTO A			PRODUTO B			
	ln(a)	m	E_a	ln(a)	M	E_a	
	aug-cc-pVTZ	-9,38	-2,77	1035,46	-16,02	-2,45	2282,35
	aug-cc-pVDZ	-23,52	-1,28	4070,45	-17,37	-1,56	4287,98
cc-pVTZ	-22,95	-1,36	3804,64	-14,90	-2,31	1525,35	
cc-pVDZ	-14,90	-2,31	1525,16	-17,37	-1,56	4287,98	

Fonte: O autor, 2021.

Figura 11. Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R1



Fonte: O autor, 2021.

A Tabela 15 apresenta os resultados dos parâmetros de Arrhenius obtidos para R2. Foram obtidos parâmetros de Arrhenius em DFT para todos os níveis de teoria, exceto para B3LYP-D3/cc-pVDZ. Como já foi mencionado na discussão dos parâmetros geométricos, acredita-se que o problema esteja relacionado ao tamanho da base de cálculo utilizada. Kruse e colaboradores (KRUSE et al., 2012) já haviam apontado que o uso de bases *double-zeta* de Pople levam a resultados inadequados devido ao problema do erro de superposição de conjunto de base (BSSE). Nossos resultados parecem estar de acordo com Kruse, sendo a base *double-zeta* insuficiente para descrever a abstração de hidrogênio por O₂ usando o funcional B3LYP-D3.

As energias de ativação obtidas para R2 foram maiores no funcional M06-2X, mostrando a tendência do funcional B3LYP-D3 em estabilizar a estrutura de transição, que por consequência leva a maiores coeficientes de velocidade. Não foi possível observar um perfil consistente do efeito da base na energia de ativação. Pois em nível M06-2X/cc-pVDZ foi obtido o maior valor para E_a, mas a inclusão de difusas e o aumento do número de funções de base levou a uma oscilação nos valores de E_a.

Tabela 15. Parâmetros de Arrhenius para a reação 2 (valores de energia de ativação em Ea/R)

	B3LYP-D3			M06-2X		
	ln(a)	m	Ea	ln(a)	M	Ea
aug-cc-pVTZ	-45,91	3,48	21537,284	-53,08	4,55	23452,331
aug-cc-pVDZ	-38,19	3,15	21834,291	-48,02	3,70	22866,010
cc-pVTZ	-48,39	4,03	21.118,871	-53,82	4,63	23190,420
cc-pVDZ				-43,45	3,50	24676,958

Fonte: O autor, 2021.

Os parâmetros para a reação 3 estão mostrados na Tabela 16. Com relação a esses valores, nota-se que permaneceu a tendência do nível de teoria B3LYP-D3/cc-pVDZ de fornecer um valor de energia de ativação inferior se comparado aos outros conjuntos. Enquanto que em nível M06-2X/cc-pVDZ foi observado um valor de energia de ativação maior do que o obtido com outras bases. Este resultado é mais um indicativo que bases de qualidade *double-zeta*, mesmo que *correlation-consistent*, são insuficientes para cálculo de parâmetros cinéticos precisos.

Tabela 16. Parâmetros de Arrhenius reação para a reação 3 (valores de energia de ativação em Ea/R)

	B3LYP-D3			M06-2X		
	ln(a)	M	Ea	ln(a)	M	Ea
aug-cc-pVTZ	-52,95	4,13	6397,405	-57,09	4,62	6304,484
aug-cc-pVDZ	-51,54	4,04	6268,302	-55,26	4,42	6221,448
cc-pVTZ	-50,61	3,84	6566,367	-55,24	4,40	6342,666
cc-pVDZ	-54,32	4,20	4527,468	-50,54	3,81	7361,579

Fonte: O autor, 2021.

Na Tabela a 17 são apresentados os parâmetros de Arrhenius obtidos para R4 no intervalo de temperatura estudado. É observado novamente que o funcional B3LYP-D3 retorna os menores valores de energia de ativação e fator pré-exponencial. A estabilização da estrutura de transição no funcional B3LYP-D3 leva a valores de Ea menores que 1 kcal/mol, indicando uma reação é mediada basicamente por difusão das espécies. Em ambos funcionais a base aug-cc-pVDZ levou aos menores valores de Ea. Este resultado também corrobora as

observações feitas até o momento de quão sensível são os resultados obtidos ao nível de teoria usado.

Tabela 17. Parâmetros de Arrhenius reação para a reação 4 (valores de energia de ativação em E_a/R)

	B3LYP-D3			M06-2X		
	ln(a)	m	E_a	ln(a)	M	E_a
aug-cc-pVTZ	-37,48	2,72	338,569	-42,39	3,36	2308,307
aug-cc-pVDZ	-36,57	2,62	74,735	-40,21	3,12	2056,941
cc-pVTZ	-43,37	2,77	393,420	-43,37	3,46	2290,406
cc-pVDZ	-37,06	2,77	458,962	-40,86	3,21	2630,302

Fonte: O autor, 2021.

Os parâmetros de Arrhenius para R5 estão listados na Tabela 18 e Figura 12. No caso desta reação, nota-se uma considerável diferença entre as energias de ativação obtidas no funcional M06-2X e B3LYP-D3, sendo que algumas bases, a diferença de energia de ativação foi de quase quatro vezes. As maiores barreiras foram observadas no funcional M06-2X. Na análise das bases, algo similar foi que as bases *double-zeta* forneceram valores maiores do que as *triple-zeta*, com exceção da base cc-pVDZ no funcional B3LYP-D3.

A reação de abstração no grupo metóxi já via sido estudada por outros grupos e a comparação dos resultados pode ser vista na Figura 12. Wang (2014) estudou as reações de abstração com o funcional BhandHLYP com e sem correção de tunelamento. Em seu trabalho foi mostrado como a correção interfere nos parâmetros cinéticos calculados em toda faixa de temperaturas de interesse. Também já foi descrito na literatura que o funcional BhandHLYP leva a coeficientes de velocidade precisos (BAPTISTA et al., 2008). Por este motivo, é interessante comparar os resultados de nosso trabalho com estes resultados da literatura. Os resultados de Wang reproduzem adequadamente o comportamento da curva de Arrhenius de Peukert e colaboradores (PEUKERT et al., 2012), enquanto que os resultados M06-2X apresentam um bom acordo com os resultados de Peukert a baixas temperaturas. No entanto, os coeficientes de velocidade calculados com os funcionais M06-2X e B3LYP-D3 apresentam um decaimento mais rápido com a temperatura do os coeficientes da literatura. Novamente é observado que o funcional B3LYP-D3 prevê os maiores coeficientes de velocidade. Como o funcional BhandHLYP apresenta 50% de integrais de troca Hartree-Fock,

enquanto que o funcional B3LYP inclui 20% de integrais de troca, a estabilização da estrutura de transição que resulta em maiores valores de $k(T)$ pode estar associado a correção de dispersão empírica.

Tabela 18. Parâmetros de Arrhenius para a reação 5 (valores de energia de ativação em Ea/R)

	B3LYP-D3			M06-2X		
	ln(a)	m	Ea	ln(a)	m	Ea
aug-cc-pVTZ	-34,89	2,40	1365,571	-41,62	3,24	3696,335
aug-cc-pVDZ	-34,23	2,33	1409,976	-37,71	2,77	4184,014
cc-pVTZ	-34,82	2,40	1352,442	-41,62	3,24	3712,360
cc-pVDZ	-33,93	2,30	1169,203	-50,54	2,79	4046,894

Fonte: O autor, 2021.

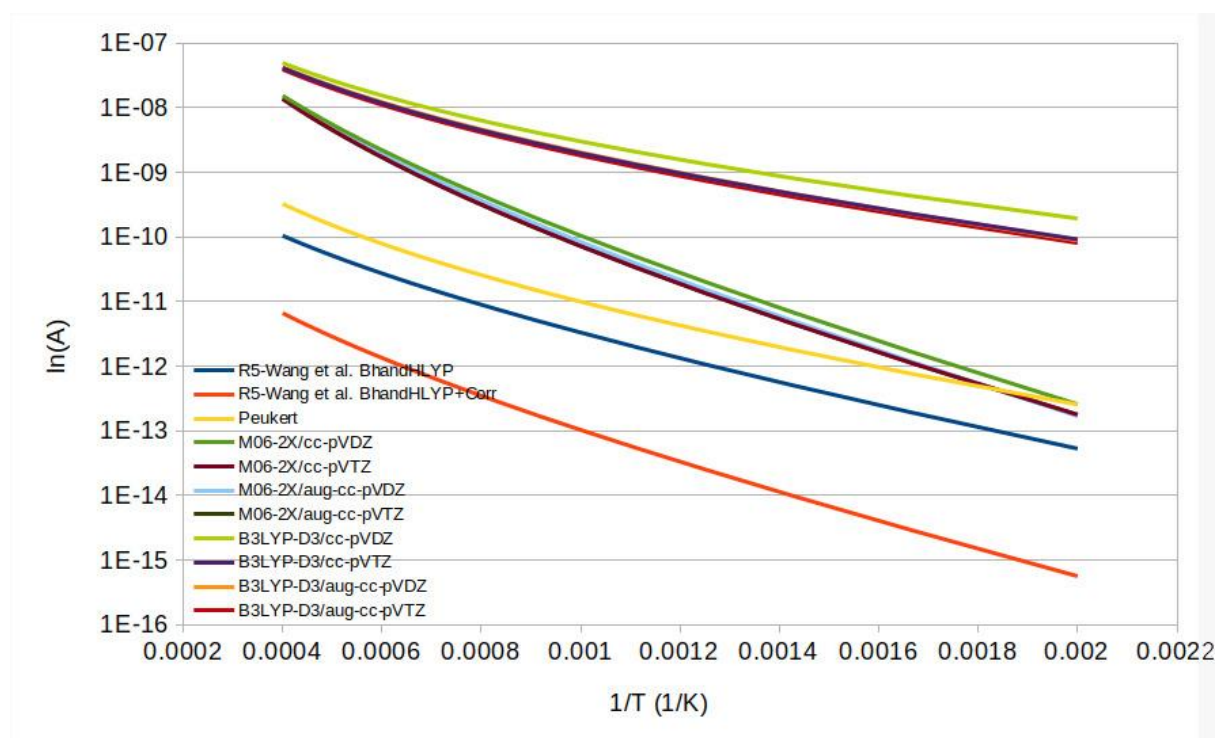


Figura 12. Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R5.

Fonte: O autor, 2021.

4.3. Resultados CCSD(T)/cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ e comparações

Como o objetivo deste trabalho é melhorar modelos de combustão e pirólise do EM, os coeficientes de velocidade para as reações de abstração foram calculados em nível CCSD(T)/cc-pVTZ//M06-2X/aug-cc-pVTZ considerando diferentes correções nos parâmetros vibracionais usados para os cálculos. Os parâmetros para a reação 1 estão listados na Tabela 19.

Cálculos *single-point* em nível CCSD(T)/cc-pVTZ, considerando todas as estruturas otimizadas em nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ foram realizados. Foram incluídas correções de tunelamento, consideração da degenerescência dos caminhos de abstração, inclusão das rotações dos grupos metila e correções de anarmonicidade. Todos os coeficientes de velocidade calculados consideraram a degenerescência do caminho de reação igual a 3. Visto que cada grupo metila apresenta e hidrogênios equivalentes passíveis de serem abstraídos. Para se examinar o efeito das anarmonicidades, os coeficientes de velocidade foram calculados com e sem esta correção. Pelo fato de existir um complexo pré-barreira no canal de abstração que estabiliza os reagentes, Yang empregou um formalismo de equação mestre multipoços para calcular o $k(T)$ para esta reação. No entanto, um exame do procedimento de variação adotado para calcular $k(T)$ para a $EM + OH \rightleftharpoons RC$, mostrou que o RC diminui sua importância para a cinética à medida que a temperatura aumenta. O procedimento de minimização da soma dos estados mostrou que o mínimo se move de 4,4 Å para 2,6 Å (a distância de ligação da estrutura RC) à medida que a temperatura aumenta. Indicando que o estado de transição variacional está localizado em uma região próxima à estrutura RC do PES. Por esta razão, os coeficientes de velocidade foram calculados seguindo duas abordagens: 1) Empregando a equação do trabalho de Yang e colaboradores (2015), em todas as faixas de temperatura; 2) Considerando um mecanismo concertado em todas as faixas de temperaturas. Os coeficientes de velocidade obtidos encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19. Parâmetros de Arrhenius para a reação 1 (valores de energia de ativação em Ea/R)

	Com anarmonicidade			Sem anarmonicidade		
	ln(a)	m	Ea	ln(a)	m	Ea
ka	-39,98	1,03	1537,34	-57,99	5,06	1342,21
kb	-44,69	1,92	942,42	-63,75	5,43	515,68
K global	-43,90	1,83	1000,84	-59,08	5,20	1145,52

Equação 1 do artigo

	Com anarmonicidade			Sem anarmonicidade		
	ln(a)	m	Ea	ln(a)	m	Ea
ka	-32,96	-0,59	1938,29	-38,60	1,74	2470,84
kb	-35,33	0,01	1829,68	-46,53	2,45	1841,14
K global	-34,83	-0,04	1825,78	-39,12	1,82	2399,89

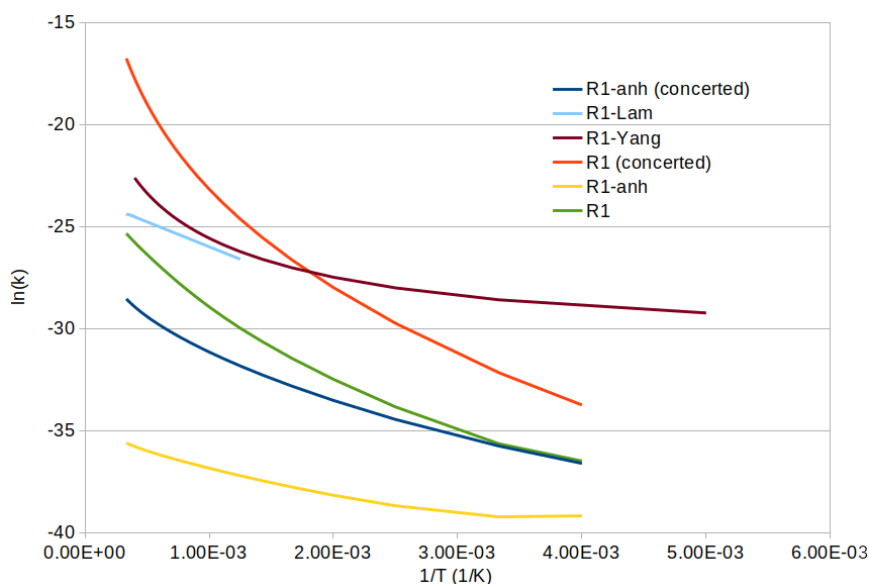
Fonte: O autor, 2021.

A partir da Figura 13 é possível ver que nenhuma das abordagens resultou em coeficientes de velocidade com qualidade semelhante ao estudo de Yang (YANG et al., 2015). O resultado do Yang é considerado como referência, pois seus valores podem reproduzir medidas experimentais em temperaturas mais baixas encontradas na literatura (NIST, 2013). Os resultados experimentais em altas temperaturas de Lam et al. (LAM et al., 2012) também foram incluídos na Figura 13. Observa-se uma razoável concordância entre os resultados de Lam e Yang, porém a dependência com a temperatura de ambos os gráficos de Arrhenius difere. Os resultados de Lam decaem mais rapidamente à medida que a temperatura diminui, enquanto os resultados de Yang decaem suavemente com a temperatura. A dependência com a temperatura observada pelos resultados de Yang é bem reproduzida pelo gráfico de Arrhenius obtido considerando a Equação 1 em todas as faixas de temperatura, incluindo as correções anarmônicas (R1-anh).

A melhor concordância, considerando os valores de proximidade e perfil da parcela, foi obtido utilizando o mecanismo concertado. Isso diverge dos resultados de Yang e colaboradores (2015) obtiveram bons resultados incluindo todos os complexos no procedimento da equação mestra para avaliar os coeficientes de velocidade. No entanto, todos os parâmetros de Arrhenius calculados indicaram que o uso de uma extrapolação completa do

conjunto de bases é fundamental para avaliar os coeficientes de velocidade precisos para todas as reações de abstração consideradas.

Figura 13. Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R1.



Fonte: O autor, 2021.

Os parâmetros para a reação 2 estão listados na Tabela 20. Nota-se que a energia de ativação para formação do produto B é maior do que a barreira para formar o produto A, considerando ou não as correções para anarmonicidade vibracional. Logo a abstração ocorrerá majoritariamente no grupo metóxi do éster.

A Figura 14 faz um comparativo entre os dados de Yang et al (2015) e o coeficiente global calculado neste trabalho, $k_{\text{ProdA}} + k_{\text{ProdB}}$. As principais diferenças entre a metodologia de Yang e a usada neste trabalho são o tamanho da base e os parâmetros vibracionais calculados. Os resultados de Yang foram obtidos com extrapolação a base infinita (CBS), diferente de nossa metodologia que fez uso de bases finitas. Enquanto que o presente estudo calculou todos os efeitos de anarmonicidade pelo método VPT2 e os incluiu no cálculo dos coeficientes de velocidade, efeitos estes negligenciados por Yang. Primeiramente observamos que a correção de anarmonicidade diminuiu os coeficientes calculados, e que os resultados obtidos sem a anarmonicidade vibracional apresentam um melhor acordo com os dados de Yang em altas temperaturas. Em baixas temperaturas observa-se uma convergência dos

resultados sem anarmonicidade com os dados incluindo anarmonicidade. Pela figura pode-se verificar que a curva de Arrhenius sem anarmonicidade decresce mais rapidamente em função da temperatura que a curva que inclui a anarmonicidade.

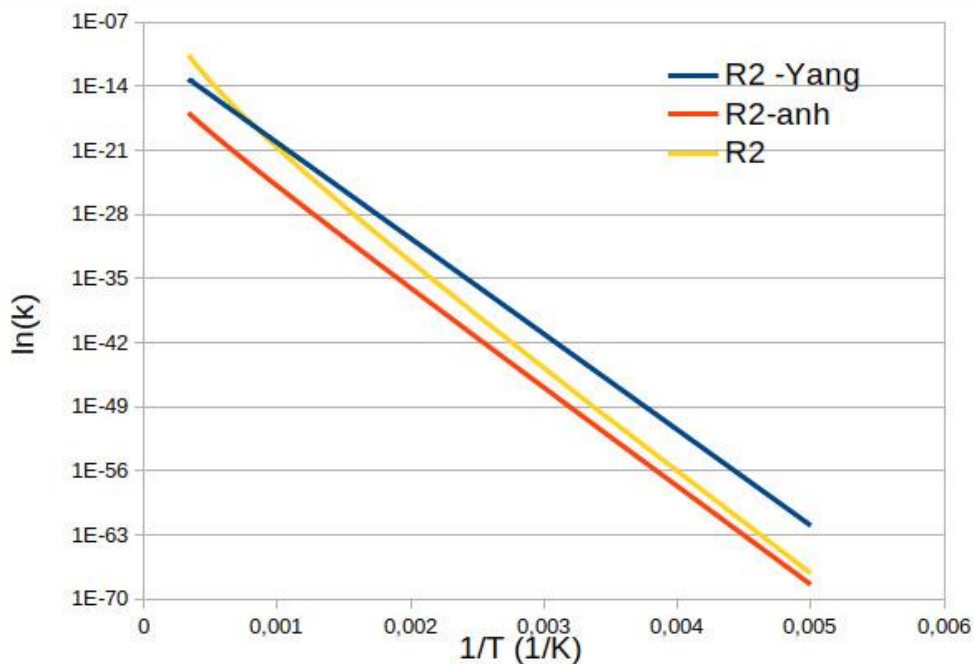
Tabela 20. Parâmetros de Arrhenius para a reação 2 (valores de energia de ativação em E_a/R)

	Com anarmonicidade			Sem anarmonicidade		
	$\ln(a)$	m	E_a	$\ln(a)$	m	E_a
k_a	-34,24	0,2	24902,11	-61,63	5,5	24214,62
k_b	-46,13	2,1	25248,15	-65,88	6,4	25047,58
k_{global}	-46,32	2,1	24211,25	-67,89	6,6	24113,42

Fonte: O autor, 2021.

Figura

14. Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos



parâmetros para R2.

Fonte: O autor, 2021.

Os parâmetros de Arrhenius obtidos para a reação 3 encontra-se na Tabela 21 e Figura 15a e 15b. Com base nas informações contidas nesta tabela percebe-se que a energia de ativação para a formação do produto B é maior do que para a formação do produto B.

Tabela 21. Parâmetros de Arrhenius para a reação 3 (valores de energia de ativação em Ea/R)

	Com anarmonicidade			Sem anarmonicidade		
	ln(A)	m	Ea	ln(a)	m	Ea
ka	-48,09	2,2	7722,75	-70,68	6,5	7381,29
kb	-53,23	2,8	8055,21	-75,10	6,9	7583,32
k global	-50,19	2,5	7664,54	-71,22	6,6	7375,53

Fonte: O autor, 2021.

As Figuras 15a e 15b apresentam os parâmetros de Arrhenius para a abstração pelo radical HO₂ no grupo O-metil e no carbono β, respectivamente. O modelo cinético inclui seis reações duplicadas, com diferentes parâmetros de Arrhenius, para descrever a reação de abstração pelo radical HO₂. As reações foram numeradas por ordem de aparecimento no modelo quando nenhum comentário foi incluído. As reações R3-Yang-1, R3-Yang-2 e R3-Tan estão incluídas no modelo de Yang para descrever a abstração em carbono β, sendo os parâmetros R3-Tan estimados por Tan e colaboradores para a abstração em alta temperatura, e incluído no modelo como uma reação duplicada. As reações R3-Yang-3,4,5 são reações duplicadas com diferentes parâmetros cinéticos para a abstração do grupo O-metil. Como primeira observação, esta reação é um bom alvo para futuras simplificações do modelo cinético, devido ao excesso de reações que descrevem este canal e a importância do HO₂ para a ignição do combustível. Examinando a Figura 15a, a reação R3-Yang-4 converge para nossos resultados teóricos devido a inclusão da anarmonicidade em alta temperatura, enquanto as reações R3-Yang-3 e R3-Yang-5 convergem para nossos resultados em temperaturas mais baixas. A Figura 15b também mostra que os parâmetros R3-Tan convergem para nossos resultados corrigidos pela desarmonia em alta temperatura, enquanto os parâmetros R3-Yang-1 convergem para nossos resultados em temperaturas mais baixas. Este é um indicativo de que os presentes resultados podem ser usados para simplificar as reações de abstração envolvendo o radical HO₂.

Figura 15a. Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R3

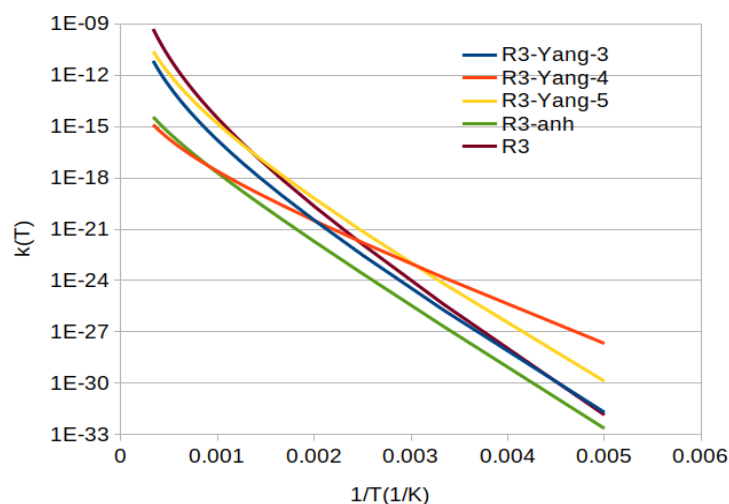
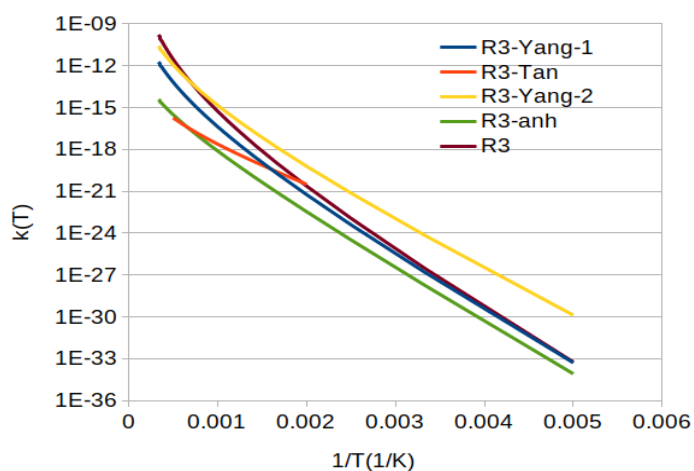


Figura 15b. Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R3



Fonte: O autor, 2021.

A Figura 16 compara o coeficiente de velocidade geral para a abstração por O (3P). Como observado, os parâmetros incluídos no modelo cinético cruzam os resultados sem anarmonicidades próximos a 1000 K. Abaixo desta temperatura os resultados obtidos por este trabalho são inferiores aos da literatura, enquanto acima de 1000 K os parâmetros sem desarmonicidades são maiores que os valores da literatura (YANG et al., 2015). As principais diferenças entre as metodologias são o método de estrutura eletrônica empregado para

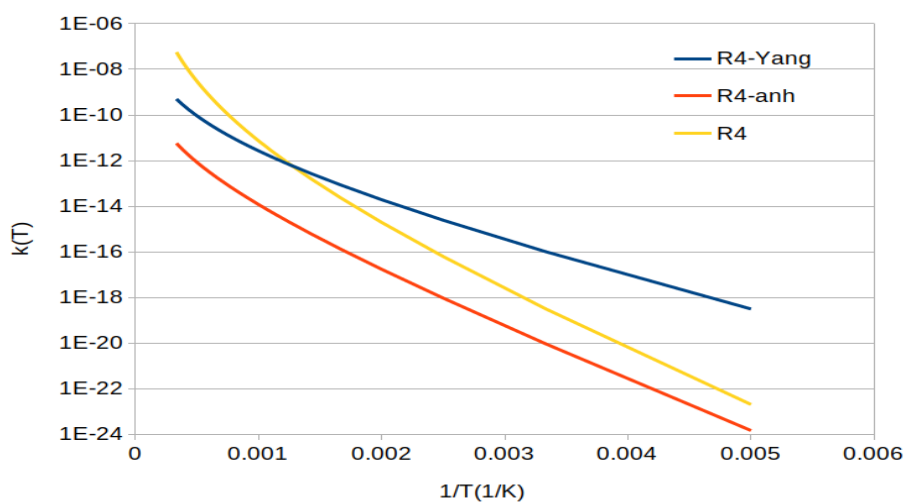
otimização de geometria e cálculo de energia, e as correções propostas neste trabalho para os efeitos de anarmonicidades, não incluídos por Yang. Possivelmente, a maior diferença entre os coeficientes de velocidade pode estar associada à inclusão de efeitos anarmônicos, que reduz os valores de $k(T)$ calculados, e ao esquema de conjunto de base completo usado por Yang e outros autores.

Tabela 22. Parâmetros de Arrhenius para a reação 4 (valores de energia de ativação em E_a/R)

	Com anarmonicidade			Sem anarmonicidade		
	$\ln(A)$	m	E_a	$\ln(A)$	m	E_a
k_a	-46,81	2,7	4383,28	-57,86	5,3	4479,67
k_b	-48,14	2,9	4933,25	-62,15	5,7	4733,68
k_{global}	-47,28	2,9	4552,66	-58,72	5,4	4467,65

Fonte: O autor, 2021.

Figura 16. Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R4.



Fonte: O autor, 2021.

A Tabela 23 e as Figuras 17a e 17b apresentam os resultados para a abstração por átomo de H. A Figura 17a é a comparação entre os coeficientes teóricos de velocidade global avaliados no presente estudo e aqueles incluídos no modelo de Yang. Observa-se uma excelente concordância entre os coeficientes corrigidos por anarmonicidades e os coeficientes de velocidade de Yang em todas as faixas de temperatura. Um pequeno desvio é observado

em temperaturas abaixo de 300K, mas os métodos empregados em ambos os estudos levam a coeficientes semelhantes.

Tabela 23. Parâmetros de Arrhenius para a reação 5 (valores de energia de ativação em Ea/R)

	Com anarmonicidade			Sem anarmonicidade		
	ln(A)	m	Ea	ln(A)	m	Ea
Produto A	-43,20	2,5	3823,24	-57,42	5,2	3508,65
Produto B	-42,47	2,8	3965,94	-57,75	5,1	3335,88
Reação Global	-42,36	2,8	3941,01	-57,04	5,2	3429,73

Fonte: O autor, 2021.

Figura 17a. Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R5

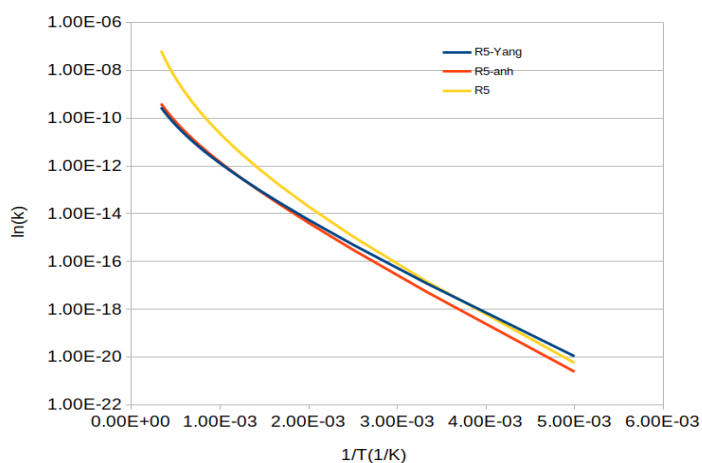
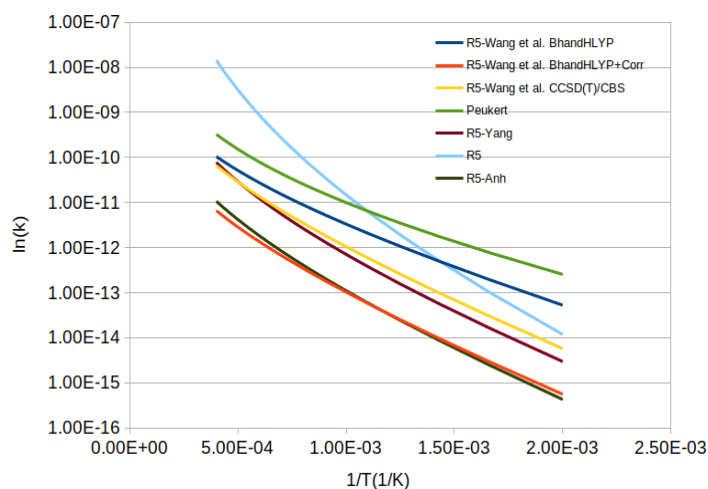


Figura 17b. Curvas de Arrhenius com os parâmetros cinéticos para R5



Fonte: O autor, 2021.

Conforme mencionado na metodologia, a contaminação de spin pode inserir erros nas espécies de camada aberta, ou seja, que possuem elétrons desemparelhados, logo para certificar de que não houveram tais erros, buscamos os valores de S^2 do TS das reações R2, R3, R4 e R5, além do RC para R1. Conforme pode ser observado na Tabela 24, os valores encontrados para o operador S^2 estão dentro do esperado.

Tabela 24. Valores do operador S^2 para as cinco reações

	RC – A	RC - B
R1	0.75002	E0.750021
	TS - A	TS - B
R2	2.000781	2.002572
R3	0.750884	0.751648
R4	2.000582	2.001153
R5	0.750275	0.750829

Fonte: O autor, 2021.

CONCLUSÕES

Cinco reações de abstração de hidrogênio do acetato de metila por radicais OH, O, HO₂, H e molécula de O₂ foram estudadas. Foram otimizadas estruturas de transição para todas as reações estudadas, sendo verificado que todas, exceto a reação 1, ocorrem de forma concertada. No caso da reação 1, foram propostas estruturas para os complexos pré-barreira e pós-barreira que estabilizam os reagentes e produtos de reação.

A análise dos coeficientes de velocidade a 298 K indicou que o conjunto de base duplo-zeta não é suficiente para calcular os parâmetros de Arrhenius confiáveis e o funcional B3LYP-D3 subestima consistentemente as barreiras de reação em relação ao funcional M06-2X, esse efeito também é observado no conjunto de bases maiores. Tal observação fornece um indicio de que a correção de dispersão de Grimme diminui a energia da estrutura de transição consistentemente, resultando em coeficientes de velocidade maiores.

A correção de tunelamento pelo método de Eckart é importante para fornecer o comportamento correto de $k(T)$ em temperaturas mais baixas. As negligências de tunelamento levam a coeficientes de velocidade mais baixos em temperaturas abaixo de 500 K e ao rápido decaimento do gráfico de Arrhenius em baixas temperaturas.

A inclusão do efeito da anarmonicidade reduziu os coeficientes de velocidade calculados para todas as reações elementares. Além disso, o perfil do gráfico de Arrhenius muda quando a correção é utilizada, sendo observado que o gráfico corrigido decai mais lentamente com a diminuição da temperatura em comparação com o gráfico não corrigido.

Houve uma boa concordância entre os resultados atuais e os da literatura para as reações R2 e R5. A concordância entre os resultados do R3 e a literatura depende da amplitude das temperaturas avaliadas. Os resultados calculados para R1 e R4 apresentaram um desvio razoável em relação aos resultados da literatura. A análise dos presentes resultados com os resultados encontrados na literatura mostrou que o procedimento CBS é fundamental para o cálculo de coeficientes de velocidade precisos. Apesar das correções anarmônicas melhorarem a dependência do coeficiente de velocidade com a temperatura, a inclusão da anarmonicidade não melhorou o $k(T)$ para todas as reações.

Por fim, conclui-se que o procedimento CBS e os cálculos VPT2 são cálculos computacionalmente exigentes, mas que impactam significativamente os coeficientes de velocidade calculados. Como a comparação com a literatura mostrou que o CBS leva a melhores $k(T)$, o CBS deve ser escolhido no lugar dos cálculos do VPT2 em uma primeira abordagem.

REFERÊNCIAS

AXEL D. BECKE. Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 140, n. 18, p. 301, 2014.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 2, p. 15, 1993.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. **Nota técnica nº 9/2017/SPC-ANP**. Brasília, 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/Consultas_publicas/Concluidas/2018/n_4/4-NT009SPC2017_Minuta_Resolucao_Biocombustiveis.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2020.

BAO, J. L; TRUHLAR, D. G. Variational transition state theory: theoretical framework and recent developments. **Chem. Soc. Rev.**, 2017.

BAPTISTA, L; SILVEIRA, E. F. A theoretical study of three gas-phase reactions involving the production or loss of methane cations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 16. 21867, 2014.

BAPTISTA L, et al. Kinetics and Thermodynamics of Limonene Ozonolysis. **The Journal of Physical Chemistry**, A 115:10911–10919, 2008.

BARKER, J. R et al. **Multiwell program suite user manual**. University of Michigan, 2021.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n 4, Dec., São Paulo, 2006.

CATALUÑA et al. O efeito do Número de Cetano nas emissões de Material Particulado em veículos ciclo Diesel. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 3., 2012. Bento Gonçalves – Rio Grande do Sul, 2012. Disponível em: <<https://siambiental.ucs.br/congresso/anais/verArtigo?id=84&ano=terceiro>>. Acesso em: 20 nov. 2020.

DIÉVART, P et al. A comparative study of the chemical kinetic characteristics of small methyl esters in diffusion flame extinction. **Proceedings of the Combustion Institute** 34, p. 821-829. 2013.

DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. **Quím. Nova**, v. 24, n 4, São Paulo. 2001.

EPE – EMPRESA DE PESQUISA TÉCNICA. Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2020. **Nota Técnica**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-615/NT-EPE-DPG-SDB-2021-03_Analise_de_Conjuntura_dos_Biocombustiveis_ano_2020.pdf>. Acesso em: 20 set. 2021.

FAROOQ, A et al. An experimental and computational study of methyl ester decomposition pathways using shock tube. **Proceedings of the Combustion Institute** 32. p. 247–253, 2009.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 16, Revision B.01, Gaussian, Inc.**, Wallingford CT, 2016.

GRIMME, S; ANTONY, J; EHRLICH, S; KRIEG, H. A consistent and accurate *ab initio* parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Physical Chemistry**, 132. 154104, 2010.

GOTTSCHALK, H. C. et al. The first microsolvation step for furans: New experiments and benchmarking strategies. **The Journal of Physical Chemistry**, 152, 164303, 2020.

GOTTSCHALK, H. C. et al. The furan microsolvation blind challenge for quantum chemical methods: First steps. **The Journal of Physical Chemistry**, 148, 2018.

HAMMOND, G. S. J. *Amer. Chem. Soc.* 77. p. 334 – 1955.

HUANG, Z; PENG, C et al. Shock Tube Measurements and Kinetic Study of Methyl Acetate Ignition. **Energy Fuels**, 29, 2719–2728. 2015.

HUBER, K. P; HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure 1979**. IV. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Co., 1979.

JAMBRINA, P. G; ALDEGUNDE, J. **Computational tools for the study of biomolecules**. Section V. Biomedicine. 2016.

KRUSE, H et al. Why the Standard B3LYP/6-31G* Model Chemistry Should Not Be Used in DFT Calculations of Molecular Thermochemistry: Understanding and Correcting the Problem. **J. Org. Chem.** 77, 23. p. 10824–10834, 2012.

KNOTHE, G; RAZON, L. F. **Biodiesel fuels. Progress in Energy and Combustion Science** 58. p. 36–59, 2017.

LEE, C; YANG, W; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, 37. p. 785-89, 1988.

MENEZES, E. W. **Produção de trabalho, geração de contaminantes e tratamento pós-combustão em motores ciclo diesel**. Tese [Doutorado em Química]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química, Porto Alegre, 2009.

MIEHLICH, B. A; SAVIN, H; STOLL, H; PREUSS, H. Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. **The Journal of Physical Chemistry, Lett.**, 157. 200-06, 1989.

MORGON, N.H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

NIST, **Chemical Kinetics Database**, Ver. 7.0, 2003. Disponível em: <<https://kinetics.nist.gov/kinetics/>>. Acesso em: 20 nov. 2020.

PEARSON, R. J; TURNER, J. W. G. **Improving the use of liquid biofuels in internal combustion engines**. Woodhead Publishing Limited, 2014. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857095213500132>. Acesso em: 22 nov. 2020.

PEUKERT, SL, et al. Experiment and theory on methylformate and methylacetate kinetics at high temperatures: Rate constants for H atom abstraction and thermal decomposition. **Combust Flame** 159:2312–2323, 2012.

RAMOS, L. P et al. Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Rev. Virtual Quim.**, 2017, 9 (1), p. 317-369. 2016.

ROBERTO-NETO, Elementos da dinâmica química ao nível da teoria variacional do estado de transição com correções interpoladas. **Quím. Nova** v. 22 n.5 São Paulo Sept./Oct. 1999. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000500018>. Acesso em: 20 nov. 2020.

RIBAS, W. F. Influência do combustível (diesel e biodiesel) e das características da frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba, Paraná, nas emissões de Nox. **Eng Sanit Ambient.** v. 21, n. 3 p. 437-445, 2016.

SANTIAGO, R. T. **Novas parametrizações de funcionais híbridos para uso em cálculos relativísticos**. 2014. 66f. Dissertação [Mestrado em Química] Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SULZBACH, J. A. P. **Otimização do custo na cadeia produtiva do biodiesel no Brasil**. Nov de 2014. Trabalho de Conclusão de Curso Departamento [Graduação em Engenharia Química]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

TAN et al. *Ab initio* kinetics of hydrogen abstraction from methyl acetate by hydrogen methyl, oxygen, hydroxyl, and hydroperoxy radicals. **J. of Phys. Chem.**, 2015.

TRUHLAR, D. G. **Variational transition state theory**. Rev. Phys. Chem – 35, p. 89-159, 1984.

VIGNESH, G, BARIK, D. Toxic Waste From Biodiesel Production Industries and Its Utilization. **Woodhead Publishing Series in Energy**. p. 69-82, 2019.

WANG ,Q DE et al. An application of the reaction class transition state theory to the kinetics of hydrogen abstraction reactions of hy. **Comput Theor Chem** 1027, p. 103–111, 2014.

WESTBROOK, C. K. **Biofuels Combustion**. 2013. Disponível em: <<https://www.annualreviews.org/doi/epdf/10.1146/annurev-physchem-040412-110009>>.

Acesso em: 20 nov. 2020.

YANG et al. Kinetic studies of methyl acetate pyrolysis and oxidation in a flow reactor and a low-pressure flat flame using molecular-beam mass spectrometry. **Proceedings of the Combustion Institute** 35, p. 491–498, 2015.

ZHAO, Y; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theor. Chem. Acc.** p. 215-241, 2008.

**APÊNDICE A - Coordenadas das geometrias do estado de transição otimizadas
M06-2X/aug-cc-pvtz**

R1-PC-PROD.A

C	-0.5142610000	1.5023790000	0.0001850000
C	0.2553850000	0.2818810000	0.0002680000
O	-0.2202560000	-0.8393200000	0.0008190000
O	1.5787440000	0.5002690000	-0.0003630000
C	2.3911270000	-0.6718340000	-0.0002890000
H	-3.6378170000	-1.1105160000	-0.0010300000
H	-1.5901920000	1.4292800000	0.0003750000
H	-0.0088690000	2.4537360000	-0.0000180000
H	2.1891490000	-1.2715170000	-0.8856930000
H	2.1898770000	-1.2709010000	0.8856980000
H	3.4174020000	-0.3210730000	-0.0008370000
H	-2.1291990000	-0.7867740000	-0.0000440000
O	-3.0114710000	-0.3855480000	-0.0003850000

R1-PC-PROD.B

C	-2.2816130000	-0.7869350000	-0.0620570000
C	-0.8749820000	-0.2833750000	0.0230920000
O	0.1090600000	-0.9670950000	0.1189630000
O	-0.8393450000	1.0642650000	-0.0196670000
C	0.3635890000	1.7048330000	0.0647400000
H	-2.2791170000	-1.8705220000	-0.0288480000
H	-2.7380610000	-0.4371990000	-0.9866620000
H	-2.8631160000	-0.3835060000	0.7654620000
H	1.2761850000	1.1359860000	0.0187990000
H	3.5094040000	-1.0240270000	0.4035650000
H	0.2830840000	2.7688990000	-0.0553080000
H	2.0385060000	-0.8613320000	-0.0100770000
O	2.9216790000	-0.4890990000	-0.1319930000

R1-RC-PROD.A

C	-2.3350660000	-0.5369760000	0.0034560000
C	-0.8669550000	-0.2377420000	-0.0011750000
O	0.0059660000	-1.0713960000	-0.0068260000
O	-0.6277250000	1.0724280000	0.0016660000
C	0.7487630000	1.4641170000	-0.0020560000
H	-2.4862720000	-1.6104600000	0.0028170000
H	-2.7988050000	-0.0874830000	-0.8729070000
H	-2.7928220000	-0.0894060000	0.8839670000

H	1.2483940000	1.0838060000	-0.8915090000
H	1.2530220000	1.0839870000	0.8849140000
H	0.7471570000	2.5483630000	-0.0020430000
H	1.8995270000	-1.0646380000	-0.0005210000
O	2.8279280000	-0.7511020000	0.0044000000

R1-RC-PROD.B

C	0.4899490000	1.6049090000	0.0000300000
C	-0.2157630000	0.2837970000	-0.0000400000
O	0.3209220000	-0.7995150000	0.0000730000
O	-1.5402980000	0.4227890000	-0.0000420000
C	-2.2932400000	-0.7929030000	-0.0000040000
H	1.5639280000	1.4490790000	0.0001840000
H	0.1877530000	2.1730590000	0.8782200000
H	0.1879950000	2.1729850000	-0.8782900000
H	-2.0598140000	-1.3787790000	0.8861860000
H	-2.0598010000	-1.3788360000	-0.8861530000
H	-3.3355290000	-0.4940870000	-0.0000210000
H	2.1867030000	-0.8499290000	0.0000690000
O	3.1497620000	-0.6568130000	-0.0000440000

R2-TS-PROD.A

C	1.0906680000	0.0801420000	0.1954780000
O	0.3560420000	0.7865710000	-0.7341680000
O	0.9690160000	0.2642420000	1.3664500000
C	-0.6313280000	1.5925920000	-0.2540900000
H	-0.4790520000	1.9926060000	0.7415530000
H	-1.7063760000	0.5039260000	0.0317110000
H	-1.0502000000	2.2151020000	-1.0324460000
C	1.9992480000	-0.8873670000	-0.4860420000
H	2.5786410000	-0.3790020000	-1.2541100000
H	1.3849370000	-1.6441770000	-0.9727880000
H	2.6508300000	-1.3483220000	0.2476650000
O	-2.2196050000	-0.4421840000	0.1546160000
O	-1.3717420000	-1.3651720000	-0.0986050000

R2-TS-PROD.B

C	-0.8188930000	0.6144570000	-0.1239960000
O	-1.0343250000	-0.6678420000	-0.4505880000
O	-1.5470900000	1.2574370000	0.5905190000
C	-2.2072000000	-1.2494330000	0.1193870000
H	-2.1542350000	-1.2130410000	1.2057010000
H	-2.2291490000	-2.2754690000	-0.2306420000
H	-3.0926830000	-0.7099110000	-0.2105180000

C	0.4184370000	1.1253730000	-0.7180250000
H	0.6149200000	2.1798430000	-0.5900190000
H	0.8601590000	0.5938170000	-1.5526540000
H	1.4835620000	0.4852160000	0.2347170000
O	2.2705100000	-0.0573360000	0.7147740000
O	2.8313260000	-0.7826140000	-0.1698030000

R3-TS-PROD.A

C	2.5594530000	-0.5042510000	0.3916460000
C	1.1781910000	-0.2283730000	-0.1113390000
O	0.4312530000	-1.0338070000	-0.5971130000
O	0.8506480000	1.0725620000	0.0480980000
C	-0.4011860000	1.4720350000	-0.4035050000
H	2.7998500000	-1.5491150000	0.2316670000
H	2.6078730000	-0.2629510000	1.4524570000
H	3.2726060000	0.1356160000	-0.1250720000
H	-0.5158970000	2.5373890000	-0.2530730000
H	-1.3278010000	0.8282830000	0.3537350000
H	-0.6699520000	1.0760300000	-1.3799460000
O	-1.9752000000	0.0091260000	0.8566500000
O	-2.3815340000	-0.7843490000	-0.2016120000
H	-1.5867540000	-1.3099660000	-0.3887670000

R3-TS-PROD.B

C	0.4051850000	1.3605600000	-0.4626500000
C	-0.5321030000	0.2301080000	-0.3748200000
O	-0.2806540000	-0.8916340000	-0.7595150000
O	-1.6754310000	0.5513330000	0.2334200000
C	-2.5944030000	-0.5267880000	0.4223820000
H	1.3661700000	0.8805630000	0.4137070000
H	0.0673510000	2.3174500000	-0.0894960000
H	1.0413060000	1.3538150000	-1.3395590000
H	-2.1408400000	-1.3013490000	1.0371480000
H	-2.8760330000	-0.9532810000	-0.5378820000
H	-3.4561370000	-0.0959320000	0.9198780000
O	2.0454540000	0.1141030000	0.9241110000
O	2.4867640000	-0.6898010000	-0.1011390000
H	1.7170420000	-1.2565610000	-0.2882710000

R4-TS-PROD.A

C	0.8925810000	-0.1320820000	0.1547670000
O	0.1092680000	0.9287050000	-0.1928580000
O	0.5407870000	-0.9516440000	0.9495230000
C	-1.1332900000	0.9891920000	0.4160600000

H	-1.1195810000	0.7429230000	1.4742540000
H	-1.8572700000	0.0739990000	-0.0815470000
H	-1.6181810000	1.9211530000	0.1504880000
C	2.1894230000	-0.1027150000	-0.5901160000
H	2.6851390000	0.8530150000	-0.4305800000
H	1.9892330000	-0.1977130000	-1.6564450000
H	2.8164760000	-0.9200470000	-0.2523570000
O	-2.4735680000	-0.8520240000	-0.6426740000

R4-TS-PROD.B

C	-0.1799380000	0.5349380000	0.0925740000
O	-0.8157890000	-0.5713300000	0.4951550000
O	-0.6283550000	1.3139680000	-0.7049430000
C	-2.0918110000	-0.7914080000	-0.1080590000
H	-2.7644250000	0.0314180000	0.1250730000
H	-2.4612640000	-1.7209110000	0.3106770000
H	-1.9872750000	-0.8691400000	-1.1882780000
C	1.1527340000	0.6636920000	0.7367210000
H	1.2211900000	0.2657090000	1.7425240000
H	1.6208370000	1.6251740000	0.5692020000
H	1.8933280000	-0.1519350000	0.0754880000
O	2.5931050000	-0.9455940000	-0.5354740000

R5-TS-PROD.A

C	0.5143340000	0.1776880000	-0.0349280000
O	-0.4810570000	-0.7427030000	-0.0653380000
O	0.3107940000	1.3539190000	-0.1218890000
C	-1.7758560000	-0.2463050000	-0.1816470000
H	-1.8654440000	0.5926550000	-0.8637870000
H	-2.1026080000	0.2664820000	1.0006170000
H	-2.4599940000	-1.0698520000	-0.3420930000
C	1.8499710000	-0.4842870000	0.1128400000
H	2.0094810000	-1.1737810000	-0.7145030000
H	1.8672120000	-1.0646850000	1.0337760000
H	2.6263170000	0.2723340000	0.1291580000
H	-2.2435500000	0.6045500000	1.8770570000

R5-TS-PROD.B

C	-0.3887590000	0.2187380000	-0.0921210000
O	0.5766930000	-0.7148470000	-0.1185450000
O	-0.1717270000	1.3902170000	0.0783670000
C	1.9008630000	-0.2204890000	0.0759290000
H	2.1567670000	0.4909640000	-0.7066780000
H	2.5514780000	-1.0873690000	0.0336080000

H	1.9810080000	0.2742120000	1.0418560000
C	-1.7300350000	-0.3807020000	-0.2461200000
H	-1.7655220000	-1.3134940000	-0.7949480000
H	-2.5002580000	0.3398900000	-0.4872020000
H	-2.0498040000	-0.7617500000	0.9688380000
H	-2.3058150000	-1.0506930000	1.8398230000