

## **Estudo cinético das reações de combustão do crotonato de metila na presença de ozônio em baixas temperaturas**

**Leandro da S. Pereira\* (PG), Glauco F. Bauerfeldt (PQ), Leonardo B. (PQ). <sup>1</sup>Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.**

Email: *leandroifrj@gmail.com*

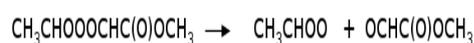
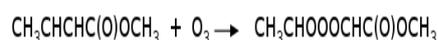
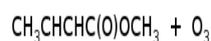
Palavras Chave: *Combustão, ésteres metílicos, DFT.*

## Introdução

As emissões de poluentes causadas pelo uso de combustíveis fósseis têm causado inúmeros problemas ambientais. Neste contexto, o estudo de reações de oxidação de hidrocarbonetos oxigenados na presença ozônio em baixas temperaturas tem apontado para uma redução de emissões e o aprimoramento no processo de ignição nos motores<sup>1</sup>.

A reação entre o crotonato de metila e o ozônio ocorre via adição direta do ozônio a dupla ligação do éster para formar um ozonídeo primário (POZ), posteriormente ocorre a decomposição em um carbonil e óxido de carbonil comumente chamado como de intermediário de Criegee<sup>1</sup>. O mecanismo de Criegee encontra-se representado na Figura 1.

**Figura 1.** Mecanismo de Criegee

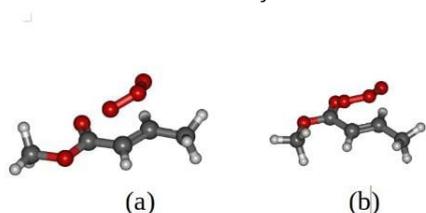


Em geral, os estudos da reação de ozonólise são voltados para a obtenção dos coeficientes de velocidade em função da degradação dos reagentes em condições ambientes. Assim, o presente trabalho utilizou a teoria do funcional da densidade (DFT) para a otimização de conformações do crotonato de metila, ozônio, estados de transição e intermediário POZ. Foram feitos cálculos termodinâmicos e obtidos coeficientes da reação<sup>2</sup>.

## Resultados e Discussão

A primeira parte do trabalho consiste na otimização das conformações do crotonato de metila, ozônio, estado transição e do intermediário POZ. Foram obtidas duas conformações para o crotonato de metila utilizando o nível de teoria M08-HX/aug-cc-pvtz. Os estados de transição estão contidos na Figura 2.

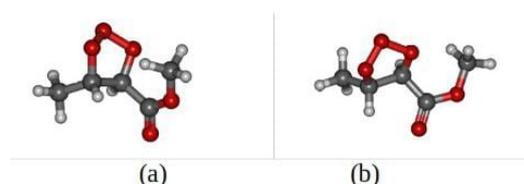
**Figura 2.** Estado de Transição.



Legenda: (a) estado de transição do conformação 1; (b) estado de transição do conformação 2.

A confirmação de que se trava de pontos estacionários se deu pela otimização da coordenada intrínseca de reação (IRC) e a verificação da frequência vibracional imaginária que foi  $-427,7487 \text{ cm}^{-1}$  para o estado de transição do conformação 1 e  $-417,2360 \text{ cm}^{-1}$  para o estado de transição do conformação 2. As estruturas dos intermediários POZ encontram-se na Figura 3.

**Figura 3.** Intermediários POZ.



Legenda: (a) Intermediário POZ para o conformação 1; (b) Intermediário POZ para a conformação 2.

Na segunda parte do trabalho foram feitos cálculos termodinâmicos da variação da energia livre de reação e da variação de energia ativação, os valores obtidos encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1.** Variação da energia livre da reação e variação da energia ativação

	$\Delta G$ de reação (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ de Ativação (kcal/mol)
conformação 1	$-6,26 \times 10^{-2}$	15,19
conformação 2	$-7,60 \times 10^{-2}$	15,21

Os coeficientes de velocidade obtidos na reação onde estava o conformação 1 foi de  $6,71 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ , enquanto na reação onde estava o conformação 2 foi  $6,52 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ . Ambos os coeficientes foram obtidos a 298 K e a 1 atm.

## Conclusões

Os resultados indicam que a conformação 1 possui menor coeficiente de velocidade. Futuramente, pretende-se obter mais conformações para o crotonato de metila e obter coeficientes de velocidade em uma faixa ampliada de temperatura.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelo suporte financeiro ao projeto.

<sup>1</sup> Frisch, M. J. et al.; Gaussian 16, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

<sup>2</sup> He, Z.; Kandasamy, S.; Malayalamurthi, R.; M. Krishnamoorthi. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019, 116.

