



## SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA XXVIII SIC

paz no plural



<b>Evento</b>	Salão UFRGS 2016: SIC - XXVIII SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
<b>Ano</b>	2016
<b>Local</b>	Campus do Vale - UFRGS
<b>Título</b>	Avaliação de Métodos Teóricos para o Cálculo das Constantes de Velocidade da Abstração de Hidrogênio de Hidrocarbonetos
<b>Autor</b>	BRUNA MAGNANI RODRIGUES
<b>Orientador</b>	MAXIMILIANO SEGALA

## Avaliação de Métodos Teóricos para o Cálculo das Constantes de Velocidade da Abstração de Hidrogênio de Hidrocarbonetos

Autor: Bruna Magnani Rodrigues e Orientador: Maximiliano Segala  
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

As sociedades modernas consomem uma grande quantidade de combustíveis, sendo que grande parte dela é queimada em motores de combustão interna. Uma das características mais estudadas dos combustíveis é a octanagem, a qual é o índice de resistência do combustível à detonação. Bons trabalhos sobre medidas experimentais de octanagem já foram publicados [1], contudo, estas medidas são caras e complexas, uma vez que são realizadas em motores padronizados de elevado custo operacional.

Através da teoria do estado de transição, pode-se calcular as constantes cinéticas de velocidade em função da temperatura ( $k(T)$ ) [2] para a abstração de hidrogênios em hidrocarbonetos pelo  $O_2$  [3]. Desta forma, abre-se uma oportunidade de correlacionarmos valores de  $k(T)$  calculados teoricamente com valores de índice de octanagem reportados experimentalmente para a produção de modelos com capacidade preditiva sobre o índice de octanagem de hidrocarbonetos ainda não testados experimentalmente.

Neste projeto estuda-se a cinética de abstração de hidrogênio em hidrocarbonetos (2,2,3-trimetilbutano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 2-metilhexano, 3,3-dimetilpentano, 3-etilpentano, 3-metilhexano e n-heptano) pelo oxigênio de forma a se calcular as constantes de velocidade. Para tanto é necessário avaliar o estado de transição ( $R...H...O_2$ ) para a abstração, assim como os produtos ( $R^*$  e  $[H-O_2]^*$ , ambos dubletos) desta reação. Para o n-heptano, foram testados (Unrestricted)HF, (U)B3LYP, (U)CBS-QB3, (U)CBS-4M, (Restricted Open-Shell)CBS-QB3, (RO)CBS-4M. Obtivemos convergência em todos os métodos para a otimização dos produtos. Contudo, os métodos (U)B3LYP e (U)CBS-QB3 são incapazes de caracterizar o estado de transição e os métodos (RO)CBS-QB3 e (RO)CBS-4M não têm derivadas analíticas necessárias para o cálculo do estado de transição. Apesar do método (U)HF convergir para todas as espécies estudadas, seus valores de  $k(T)$  são ordens de grandeza diferentes dos reportados na literatura. Isso ocorre devido a cálculo inadequado da energia livre de Gibbs por este método. Os métodos RO são preferíveis aos métodos U uma vez que reduzem expressivamente a contaminação de spin possivelmente existente para os sistemas de camada aberta, contudo, esta contaminação é pequena ( $S^2 \approx 0,76$  contra 0,75 para um dubleto puro). Neste sentido, acreditamos que o método CBS-4M deve produzir os melhores resultados em troca do menor custo entre os métodos avaliados. Os demais compostos seguem em estudo. Os valores de  $k(T)$ , quando obtidos, serão comparados com os da literatura para avaliar a exatidão dos métodos.

[1] E. J. Silke, H. J. Curran, and J. M. Simmie, The influence of fuel structure on combustion as demonstrated by the isomers of heptane: a rapid compression machine study, *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30, pp. 2639-2647, 2005.

[2] Donald A. McQuarrie; John D. Simon, *Physical Chemistry: A molecular approach*, Sausalito: University Science Books, 1997.

[3] K. E. Marrouni, H. Abou-Rachid, and S. Kaliaguine, \_Density functional theory kinetic assessment of hydrogen abstraction from hydrocarbons by  $O_2$ , *J. Mol. Struct. (Theochem)*, vol. 861, pp. 89-98, 2004.

Pesquisa desenvolvida junto ao Centro Nacional de Supercomputação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.