

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

Influência da oxigenação da cadeia carbônica na energia de dissociação C-C

Authors: Lisandra P. do Santos¹, Leonardo Baptista¹.

Address: ¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia de Resende, Departamento de Química e Ambiental

Abstract: Atualmente a forma mais utilizada para obtenção de energia em meios de transporte é a queima de combustíveis fósseis. Esse processo, no qual são utilizados combustíveis como o diesel e o biodiesel, gera um impacto ambiental devido a produção de gases poluentes que afetam o ozônio estratosférico e contribuem para o agravamento do efeito estufa. [1,2]

No presente estudo tem-se como objetivo identificar a influência da oxigenação da cadeia carbônica na reação de dissociação da ligação C-C das moléculas de etano, etanol e etanal, e correlacionar estas reações com processo de combustão.

Foram utilizados neste estudo os métodos multiconfiguracionais CASSCF e NEVPT2 e bases de cálculo 6-311G(d,p) e 6-311G(2df,2pd). Foram considerados dois espaços ativos: dois elétrons e dois orbitais e seis elétrons e seis orbitais. O cálculo das propriedades termodinâmicas e os coeficientes de velocidades foram calculados na faixa de temperatura de 298 a 200K. Os dados termodinâmicos foram obtidos através do software Orca versão 3.0.3 e os dados cinéticos foram obtidos através do software Multiwell versão 2014. [3,4]

A curva de energia de dissociação das moléculas de etano, etanol e etanal está apresentada na Figura 1 em função da metodologia.

Considerando os valores obtidos pode-se perceber a diferença entre a energia de dissociação da ligação C-C entre as moléculas de etano, etanol e etanal. É perceptível que a reação de dissociação do etanol é favorecida em relação a reação de dissociação do etano e do etanal em nível CASSCF. Em nível NEVP2 muda-se o comportamento obtido em nível CASSCF, a dissociação da ligação C-C é facilitada a medida que é aumentado o número de oxidação de um dos átomos de carbono.

As equações de Arrhenius para dissociação do etano, etanol e etanal, em nível NEVPT2(6,6)/6-311G(d,p) são respectivamente: $k(T) = 1,37 \times 10^{17} \exp(-4,05E4/T)$, $k(T) = 9,57 \times 10^{12} \exp(-4,14 \times 10^4/T)$, e $k(T) = 2,37 \times 10^{14} \exp(-3,67 \times 10^4/T)$.

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

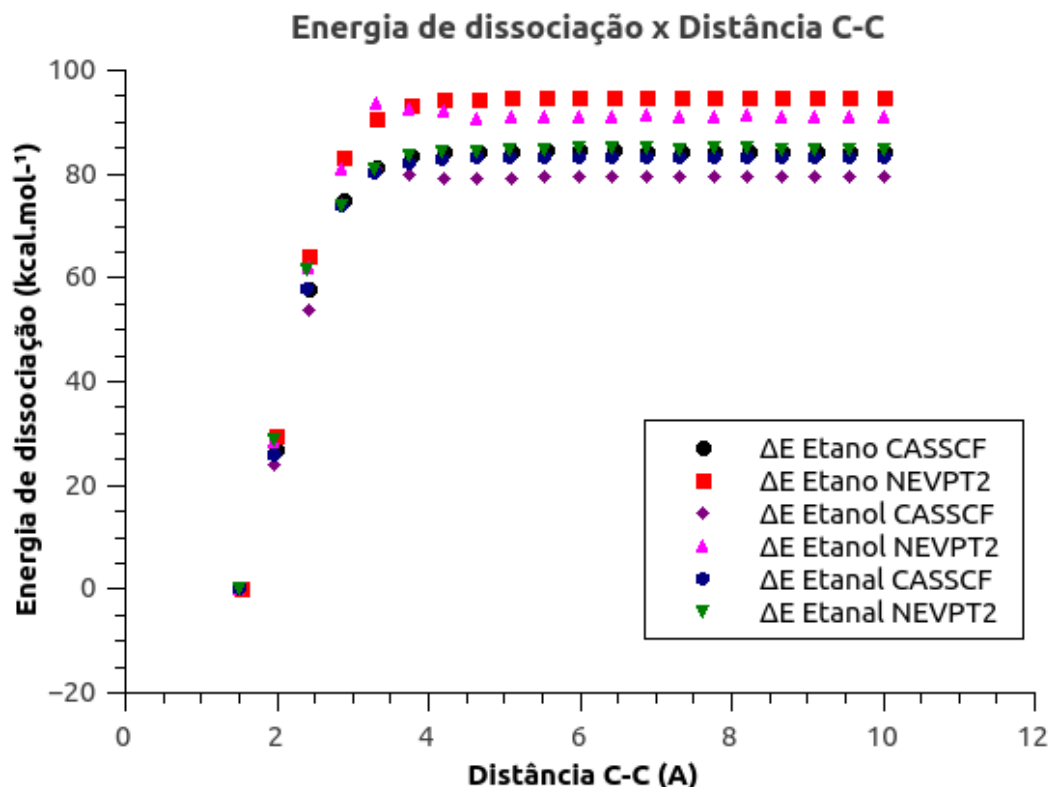


Figura 1. Curva da energia de dissociação das moléculas de etano, etanol e etanal no método CASSCF(6,6) e base de cálculo 6-311G(d,p).

	Etano	Etanol	Etanal
CASSCF (6,6)	84,52	79,53	83,31
NEVPT2 (6,6)	94,51	91,19	84,91

Tabela 1. Energia de dissociação em relação ao método com base de cálculo 6-311G(d,p) e em kcal.mol⁻¹.

Key-words: métodos multiconfiguracionais, energia de dissociação, biodiesel

Support: FAPERJ, CNPq.

References:

- [1] Correa, S. M.; Arbilla G. Atmos. Environ. 2006, 40, 6821-6826
- [2] Kohse-Höinghaus, Katharina Angewandte Chemie International Edition 2010, 49, 3572-3597
- [3] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 72, 650 (1980)
- [4] John R. Barker, Int. J. Chem. Kinetics, 33, 232-45 (2001), John R. Barker, Int. J. Chem. Kinetics, 41, 748-763 (2009).