



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ABEL FERREIRA GOMES NETO

TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA A
REATIVIDADE QUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS E
BIOCOMBUSTÍVEIS NA FASE GASOSA: GASOLINA, ETANOL E
GASOLINA-ETANOL

BELÉM - PA

2015

ABEL FERREIRA GOMES NETO

**TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA A
REATIVIDADE QUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS E
BIOCOMBUSTÍVEIS NA FASE GASOSA: GASOLINA, ETANOL E
GASOLINA-ETANOL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado.

(PPGEQ – ITEC - UFPA)

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto.

(PPGEQ – ITEC - UFPA)

BELÉM - PA

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UPPA

Gomes Neto, Abel Ferreira, 1991-

Teoria do funcional de densidade aplicada a reatividade química de combustíveis e biocombustíveis na fase gasosa: gasolina, etanol e gasolina-etanol / Abel Ferreira Gomes Neto. - 2015.

Orientador: Nélio Teixeira Machado;

Coorientador: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2015.

1. Combustíveis. 2. Biocombustíveis. 3. Reatividade (Química). 4. Densidade funcional. 5. Propriedades térmicas. I. Título.

CDD 22. ed. 662.6

ABEL FERREIRA GOMES NETO

TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA A
REATIVIDADE QUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS E
BIOCOMBUSTÍVEIS NA FASE GASOSA: ETANOL, GASOLINA E
GASOLINA-ETANOL

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química do Instituto de Tecnologia da
Universidade Federal do Pará como parte dos
requisitos necessários para a obtenção do título
do título de Mestre em Engenharia Química.

DATA DA AVALIAÇÃO: 10/03/2015

BANCA EXAMINADORA



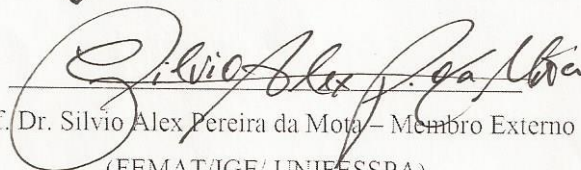
Prof. Dr. Nélcio Teixeira Machado
(PPGEQ/ITEC/ UFPA - Orientador)



Prof. Dr. Antonio Maia Jesus Chaves Neto
(PPGEQ/ITEC/ UFPA - Co-orientador)



Prof. Dr. Luiz Guilherme Machado de Macedo - Membro Externo
(PPGQ/ICEN/ UFPA)



Prof. Dr. Silvio Alex Pereira da Mota - Membro Externo
(FEMAT/IGE/ UNIFESSPA)

AGRADECIMENTO

Primeiramente sou muito grato a Deus, meu eterno protetor, por me sustentar em todos os momentos de minha vida, pelas bênçãos alcançadas e, principalmente, pela realização deste trabalho.

Agradeço aos meus pais José Landoaldo e Angela Maria e aos meus irmãos Lana Daniele e Igor Thiago pela força, motivação, incentivo, amor e carinho concedido a mim durante toda a minha vida e, em especial, nesses últimos dois anos.

Ao Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado, pela orientação durante todo o curso de mestrado e aos dois anos de bastantes trabalhos, sempre concedendo um imenso apoio, o qual, certamente abrirá muitas portas em minha vida.

Ao Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto pela co-orientação no mestrado, por toda a orientação durante minha graduação e também pelos vários ensinamentos a mim concedidos, os quais se tornaram verdadeiras lições e que foram de fundamental importância não apenas para a realização deste trabalho, mas também para minha formação como profissional.

Aos Professores Dr. Luiz Guilherme Machado de Macedo e Dr. Silvio Alex Pereira da Mota, por participarem da banca com observações e sugestões para a dissertação e pelo grande apoio.

Aos professores: Dra. Cristiane Maria Leal Costa e Dr. Lênio José Guerreiro de Faria, diretora e vice-diretor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, bem como ao Sr. José Ribamar da Silva Montoril, secretário, pelo auxílio e dedicação constante nos trâmites administrativos.

A todos os integrantes e ex-integrantes do grupo do Laboratório de Preparação e Computação de Nanomateriais (LPCN), que me proporcionaram grandes aprendizados e debates sobre a ciência, além de muitos momentos felizes em minha vida. Obrigado!

"Quando eu estava na escola, o computador era uma coisa muito assustadora. As pessoas falavam em desafiar aquela máquina do mal que estava sempre fazendo contas que não pareciam corretas. E ninguém pensou naquilo como uma ferramenta poderosa."

Bill Gates em palestra na Universidade de Illinois, nos Estados Unidos, em 2004.

RESUMO

Nós realizamos um estudo teórico utilizando a Teoria do Funcional de Densidade, com o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-311++g(d,p) para calcular propriedades termodinâmicas dos seguintes combustíveis e biocombustíveis: gasolina, etanol e a mistura gasolina-etanol, todos em fase gasosa. As simulações foram efetuadas através dos softwares Gaussian 09W e Hyperchem 7.5 e permitiram a obtenção de propriedades dos combustíveis, as quais, foram calculadas a partir da média ponderada das propriedades de cada um de seus componentes majoritários, considerando as frações mássicas dos componentes de dois tipos de gasolina, um tipo Padrão e outro comercial Regular. As simulações foram realizadas para várias temperaturas na faixa de 0,5K - 1500K e sob a pressão de 1atm, utilizando o Modelo do Contínuo Polarizável para simular sistemas solvatados de cada componente. Foram realizadas simulações de análise conformacional, otimização de geometria molecular e cálculos de frequências Raman e Infravermelho, onde foi possível obter resultados às grandezas físicas associadas à reatividade química e ao poder calorífico dos combustíveis durante a etapa de injeção na câmara de combustão. Também foi possível comprovar e quantificar algumas características importantes dos combustíveis, como por exemplo, o alto potencial antidetonação que o etanol apresenta quando comparado à gasolina, bem como a influência causada pelo etanol quando misturado à gasolina. Estas comparações foram feitas a partir do estudo dos potenciais termodinâmicos (energia interna, entalpia e energia livre de Gibbs) obtidos durante as simulações. Além destas propriedades foram calculadas a taxa de variação da energia livre de Gibbs em relação à temperatura, o calor específico a pressão constante e a entropia dos componentes majoritários. Esta metodologia foi reproduzida utilizando os métodos computacionais semi-empíricos PM3 e PM6, com a finalidade de comparar sua precisão e o custo computacional dos mesmos no estudo de combustíveis, aos resultados obtidos a partir do funcional B3LYP. Verificamos que os métodos semi-empíricos apresentam precisão tão boa quanto o funcional B3LYP nos cálculos de propriedades termodinâmicas dos componentes majoritários, porém com um custo computacional significativamente menor, possibilitando que este trabalho se apresente como uma metodologia bastante eficaz para a caracterização termodinâmica de combustíveis e biocombustíveis na fase gasosa quando os mesmos são injetados na câmara de combustão.

Palavras - chave: combustíveis, biocombustíveis, reatividade química, DFT, propriedades termodinâmicas.

ABSTRACT

We performed a theoretical study using the Density Functional Theory, with the B3LYP functional and the basis set 6-311 ++ g (d,p) to calculate thermodynamic properties of the following fuels and biofuels: gasoline, ethanol and gasoline-ethanol mixture, all in gas phase. The simulations were performed using the Gaussian 09W and Hyperchem 7.5 softwares and allowed obtaining fuel properties, which, were calculated from the weighted average for the properties to each of its major components, considering the mass fractions of components of two kinds of gasoline, a Standard kind and other commercial Regular. The simulations were performed at various temperatures in the range 0.5K - 1500K and under pressure of 1 atm, using continuous polarizable model to simulate solvated systems with each component. Conformational search, optimization and frequency calculations (Raman and Infrared) were simulated were performed, where, was possible obtain physical quantities associated with the chemical reactivity and the calorific value of the fuel during injection phase in combustion chamber. It was also possible to prove and quantify some relevant characteristics of the fuels, such as, The high antiknock potential of ethanol when it is compared to the gasoline, as well as the influence caused for the ethanol when blended with gasoline. These comparisons were made from the study of thermodynamic potentials (internal energy, enthalpy and Gibbs free energy) obtained during the simulations. In addition to these properties, were calculated the rate-change of Gibbs free energy in relation to temperature, specific heat at constant pressure and entropy of major components. This methodology has been reproduced using the PM3 and PM6 semi-empirical computational methods with the purpose of comparing its accuracy and computational cost to the study fuels, to results obtained from the B3LYP functional. We found that semi-empirical methods can generate results with a good precision for calculations of thermodynamic properties of major components, as such as, functional B3LYP showed, but with a computational cost far lower enabling this work presents itself as a methodology quite effective for the thermodynamic characterization of fuels and biofuels in the gas phase, when they are injected into the combustion chamber.

Keywords: Fuels, Biofuels, chemical reactivity, DFT, thermodynamic properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Combustível sendo injetado em uma câmara de combustão.....	19
Figura 2 - Comparação dos modelos eletrônicos na perspectiva da teoria de muitos corpos (a) e na perspectiva da nuvem eletrônica (b)..	24
Figura 3 - Representação esquemática da rotina auto-consistente para resolução da equação de Kohn-Sham.....	27
Figura 4 - Representação esquemática do método PCM.	28
Figura 5 - Ilustra duas referências possíveis para a escolha do potencial zero em uma molécula diatômica.	35
Figura 6 – Análise conformacional e a busca pelo mínimo global.....	41
Figura 7 - Fluxograma da metodologia.	43
Figura 8 - Calor específico à pressão constante versus temperatura.	44
Figura 9 - Energia térmica versus temperatura.....	48
Figura 10 - Entalpia molar versus temperatura.	49
Figura 11 - Energia livre de Gibbs versus temperatura.....	50
Figura 12 - Derivada da energia livre de Gibbs versus temperatura.	53
Figura 13 - Entropia versus temperatura.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes majoritários das gasolinas padrão e regular juntamente com a fração mássica de cada componente.....	42
Tabela 2 - Erro médio dos cálculos de C_p para os componentes majoritários dos combustíveis E100, Padrão, Regular, E30P e E30R. São mostrados os erros médios para os três métodos, quando comparados aos dados experimentais disponíveis no site do NIST. Os métodos computacionais foram o DFT, Quando o B3LYP como funcional junto como o conjunto de bases 6-311++G(d,p) e métodos semi-empíricos.....	46
Tabela 3 - Coeficientes de equações termodinâmicas. Válidos para temperaturas entre $200K$ - $1000K$	52

LISTA DE SIGLAS

DFT – Density Functional Theory (Teoria do Funcional de Densidade).

NIST – National Institute of Standard and Technology (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia).

PCM – Polarizable Continuum Model (Meio Contínuo Polarizável).

PM3 – Parameterized Model 3 (Modelo Parametrizado 3).

PM6 – Parameterized Model 6 (Modelo Parametrizado 6).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 NATUREZA DO PROBLEMA.....	14
1.2 OBJETIVOS	16
1.2.1 Objetivo Geral.....	16
1.2.2 Objetivos Específicos	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 ESTUDOS DOS COMBUSTÍVEIS E INJEÇÃO DIRETA	18
3. FUNDAMENTOS E TEORIA	20
3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)	20
3.1.1 A Equação de Schrödinger para N elétrons	21
3.1.2 A aproximação de Born-Oppenheimer	23
3.1.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn	23
3.1.4 Formalismo da Partícula Independente e as Equações de Kohn-Sham.....	25
3.2 MEIO CONTÍNUO POLARIZÁVEL	27
3.3 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	29
3.3.1 Função de Partição para o Movimento Translacional	31
3.3.2 Função de Partição para o Movimento Rotacional.....	33
3.3.3 Função de Partição para o Movimento Vibracional	34
3.3.4 Função De Partição Para O Movimento Eletrônico	37
3.4 MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 METODOLOGIA	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 DEPENDÊNCIA DO C_p COM A TEMPERATURA - TEÓRICO E EXPERIMENTAL	44
4.2 POTENCIAIS TERMODINÂMICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (u, h, g).....	47
4.3 DEPENDÊNCIAS DA REATIVIDADE ($\partial g/\partial T$) E ENTROPIA (S) COM A TEMPERATURA ..	53
5 CONCLUSÃO.....	56
REFERÊNCIAS	57
APÊNDICE A – Dados teóricos e experimentais das propriedades termodinâmicas referentes aos componentes majoritários dos combustíveis: Padrão, Regular, E30P, E30R e E100.	63
APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.....	63
APÊNDICE A2 – Energia interna dos componentes majoritários.....	74

APÊNDICE A3 – Entalpia dos componentes majoritários.	76
APÊNDICE A4 – Energia livre de Gibbs dos componentes majoritários.....	78
APÊNDICE A5 – Derivada da energia livre de Gibbs dos componentes majoritários.....	80
APÊNDICE A6 – Entropia dos componentes majoritários.	82
APÊNDICE B – Gráficos do C_p teórico (B3LYP) e experimental dos componentes majoritários dos combustíveis: Padrão, Regular, E30P, E30R e E100.....	84
APÊNDICE B1 - C_p teórico e experimental do 2-Metil-Butano.	84
APÊNDICE B2 - C_p teórico e experimental do m-Xileno.	84
APÊNDICE B3 - C_p teórico e experimental de Iso-Octano.	85
APÊNDICE B4 - C_p teórico e experimental do Tolueno.	85
APÊNDICE B5 - C_p teórico e experimental do 2-Metil-Pentano.....	86
APÊNDICE B6 - C_p teórico e experimental do n-Butano.....	86
APÊNDICE B7 - C_p teórico e experimental do 1,2,4-Trimetilbenzeno.....	87
APÊNDICE B8 - C_p teórico e experimental de n-Pentano.....	87
APÊNDICE B9 - C_p teórico e experimental do 2,3,4-Trimetilpentano.	88
APÊNDICE B10 - C_p teórico e experimental do 3-Metilpentano.	88
APÊNDICE B11 - C_p teórico e experimental de o-Xileno.....	89
APÊNDICE B12 - C_p teórico e experimental do Etilbenzeno.....	89
APÊNDICE B13 - C_p teórico e experimental do Benzeno.....	90
APÊNDICE B14 - C_p teórico e experimental do p-Xileno.	90
APÊNDICE B15 - C_p teórico e experimental do 2,3-Dimetilbutano.....	91
APÊNDICE B16 - C_p teórico e experimental do n-Hexano.....	91
APÊNDICE B17 - C_p teórico e experimental do 2-Metilhexano.	92
APÊNDICE B18 - C_p teórico e experimental do Etanol.	92
APÊNDICE C – Artigos científicos publicados durante o mestrado.....	93
APÊNDICE C1.....	94
APÊNDICE C2.....	95
APÊNDICE C3.....	96
APÊNDICE C4.....	97
APÊNDICE C5.....	98
APÊNDICE C6.....	99

1. INTRODUÇÃO

1.1 NATUREZA DO PROBLEMA

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente tem ampliado significativamente o incentivo a produção e consumo de combustíveis biológicos de origem não fóssil, os chamados biocombustíveis, tais como o etanol (ZHUANG *et al.*, 2014), biodiesel (MEHER *et al.*, 2006), bioquerosene (HILEMAN *et al.*, 2010) e biomassa (GEORGE *et al.*, 2006).

Dentre estes biocombustíveis, o etanol ganhou considerável destaque nas últimas décadas por possuir qualidades bastante peculiares em suas etapas de produção e consumo. Algumas destas qualidades são: a produção prática a partir da fermentação que é um processo relativamente simples, possuir muitas opções de matéria-prima (como, por exemplo; o milho, cana-de-açúcar, batata entre outros), além de apresentar um bom rendimento de queima durante sua combustão (CHAGAS, 2012). Outra vantagem relevante do etanol está no fato de o mesmo ser um ótimo aditivo antidetonação para a gasolina (SANTOS, 2011), ou seja, o etanol é capaz de aumentar a resistência da gasolina à detonação. Este efeito está diretamente associado ao índice de octanagem¹ dos combustíveis, o que é um fator benéfico para a obtenção de um melhor rendimento em motores a combustão, uma vez que o etanol assume a função de controlar, no interior da câmara de combustão, a queima da gasolina, impedindo que a mesma exploda precocemente e acabe tendo baixa eficiência.

Muitos países têm optado não apenas pelo consumo de etanol puro como combustível, mas também pela mistura de etanol com gasolina. Atualmente, a fração de etanol adicionada na composição da gasolina comercial em alguns países adeptos ao uso desta mistura é em média 25% (MELO *et al.*, 2014), sendo conhecida como o combustível E25 e apresentando boa aceitação no mercado mundial. No entanto, em países produtores de etanol, como por exemplo, o EUA e o Brasil, iniciativas governamentais já buscam sancionar leis que aumentam o teor de etanol na gasolina para 30%, passando então a ser produzido o combustível E30 (LEITE *et al.*, 2008).

¹ Octanagem, também conhecida como índice de octano é um índice de resistência à detonação de combustíveis usados em motores no ciclo de Otto 1, tais como gasolina, álcool, GNV e GPL Auto.

Desta forma, com a ampliação da produção e consumo do etanol como aditivo ou combustível puro, há necessidade de se elaborar metodologias de estudos destes combustíveis, as quais possam proporcionar rentabilidade e boa precisão nos resultados. É exatamente neste contexto, que o presente trabalho se insere. Nele, apresenta-se uma discussão sobre as propriedades termodinâmicas de cinco tipos de combustíveis, com objetivo de caracterizar o funcionamento físico-químico dos mesmos, durante a etapa de explosão nas câmaras de combustão. Os tipos de combustíveis estudados foram: a gasolina padrão tipo PS-6 (Padrão) e uma gasolina regular comercial (Regular) (ALBUQUERQUE, 1998; LASEMAN, 1986; KREAMER *et al.*, 1990), o etanol puro (E100), a gasolina padrão tipo PS-6 com 30% de etanol (E30P) e a gasolina regular comercial com 30% de etanol (E30R). Todos os resultados foram obtidos através de química computacional usando a DFT com o funcional B3LYP (ZIEGLER, 1991; KUBICKI *et al.*, 2009).

Nos cálculos foram consideradas as moléculas majoritárias na composição dos cinco tipos de combustíveis, onde cada estrutura molecular foi simulada isoladamente, considerando-as sistemas gasosos monomoleculares. As propriedades dos combustíveis foram descritas a partir das médias ponderadas dos resultados obtidos para cada componente, o que proporcionou bons resultados, uma vez que na fase gasosa, a matéria encontra-se com a energia potencial de interação intermolecular desprezível (MCQUARRIE, 1999; CALLEN, 1985; SALINAS, 2005) e as moléculas encontram-se, em primeira aproximação, isoladas. As propriedades termodinâmicas neste trabalho apresentadas referem-se aos combustíveis na fase gasosa durante a etapa de injeção direta, que atualmente é realizada através da injeção eletrônica (MANINA *et al.*, 2014; KIMA *et al.*, 2014). Os dados apresentadas neste trabalho possibilitam a caracterização termodinâmica dos combustíveis aqui propostos, a partir de propriedades como, por exemplo, o poder calorífico, a reatividade e a volatilidade dos mesmos durante os estágios de injeção e pulverização em motores a combustão.

Foram calculadas propriedades termodinâmicas para baixas ($T < 200K$), médias ($200K < T < 600K$) e altas ($T > 600K$) temperaturas, onde alguns dos resultados teóricos aqui apresentados foram comparados aos dados experimentais disponíveis no site do NIST (LINSTROM *et al.*, 2015) para verificação da precisão e validação dos cálculos, os quais apresentaram excelente concordância com o as medidas experimentais. Portanto, será proposta uma metodologia para estudo e verificação de qualidade de combustíveis e

biocombustíveis através do uso de métodos de química computacional, para a obtenção de suas propriedades termodinâmicas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar as propriedades termodinâmicas de combustíveis (gasolina) e biocombustíveis (etanol) através de química computacional, utilizando a DFT, e assim, estabelecer uma metodologia de estudo da evolução da reatividade química destes combustíveis e biocombustíveis, através do estudo de suas variações da energia livre de Gibbs, quando os mesmos se encontrarem em fase gasosa, tal como nas condições físico-químicas da pré-ignição em motores movidos à combustão. A capacidade dos combustíveis reagirem quimicamente será analisada em diversas temperaturas, possibilitando a comprovação de características relevantes das propriedades termodinâmicas da gasolina, do etanol e da mistura gasolina- etanol.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Usar a química computacional para simular e obter propriedades termodinâmicas (calor específico, energia interna, entalpia, energia livre de Gibbs e entropia) dos componentes majoritários dos combustíveis E100, Padrão, Regular, E30P e E30R na fase gasosa;
- Observar a influência do etanol nas propriedades termodinâmicas das Gasolinas Padrão e Regular, a partir das propriedades dos combustíveis E30P e E30R;
- Verificar, a partir da entropia e derivada da energia livre de Gibbs as mudanças ocorridas na reatividade e volatilidade da gasolina, devido à ação do etanol e da variação de temperatura;
- Analisar a eficácia do método da DFT no estudo de combustíveis e biocombustíveis na fase gasosa;

- Estabelecer uma metodologia de estudo teórico-computacional para predição de propriedades termodinâmicas de combustíveis e biocombustíveis a partir do estudo das moléculas majoritárias na composição dos mesmos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESTUDOS DOS COMBUSTÍVEIS E INJEÇÃO DIRETA

As propriedades da gasolina podem ser definidas pelos estudos de seus componentes majoritários, uma vez que esta é uma complexa mistura composta, em sua maioria, por hidrocarbonetos (BURRI *et al.*, 2004). Assim, para que predições físico-químicas possam ser feitas sobre a gasolina, metodologias cada vez mais sofisticadas para a identificação e fracionamento (SAINBAYAR *et al.*, 2004) de seus componentes são de grande importância.

Uma vez conhecida como se dá a distribuição das espécies químicas na gasolina, é possível obter importantes informações sobre propriedades, tais como o número de octanagem da gasolina. Com isto, pesquisas vêm sendo realizadas no âmbito de estudar a mistura gasolina e etanol, uma vez que esta mistura vem recebendo cada vez mais aceitação comercial em diversos países, tais como os EUA e o Brasil (ANDERSON *et al.*, 2012).

Contudo, conhecer como os combustíveis “se comportam” durante as etapas do funcionamento de um motor à combustão passa a ser decisivo na sua produção. Consequentemente, pesquisas vêm sendo realizadas com a finalidade de compreender as características físico-químicas dos combustíveis quando submetidos às condições semelhantes as da etapa de injeção direta na câmara de combustão. Tais combustíveis são: a gasolina, o etanol e as misturas de gasolina com diferentes porcentagens de etanol. Estas pesquisas possibilitam o aumento da qualidade e eficiência na pulverização e queima dos combustíveis (ANAND *et al.*, 2012).

A injeção direta é a etapa que se encarrega de injetar combustível na câmara de combustão de um motor. Nos veículos modernos este mecanismo é comumente substituído pela injeção eletrônica, a qual tem a mesma função, porém, permitindo uma melhor dosagem e queima de combustível a ser injetado (CHEN *et al.*, 2014). Assim, esta etapa passa a apresentar um carácter ecologicamente sustentável uma vez que seu papel é o de proporcionar uma melhor atomização da mistura ar-combustível realizando a pulverização da mistura, a qual geralmente ocorre a temperaturas em torno de 600K (ANAND *et al.*, 2012).

A Figura abaixo ilustra de forma esquemática este funcionamento.

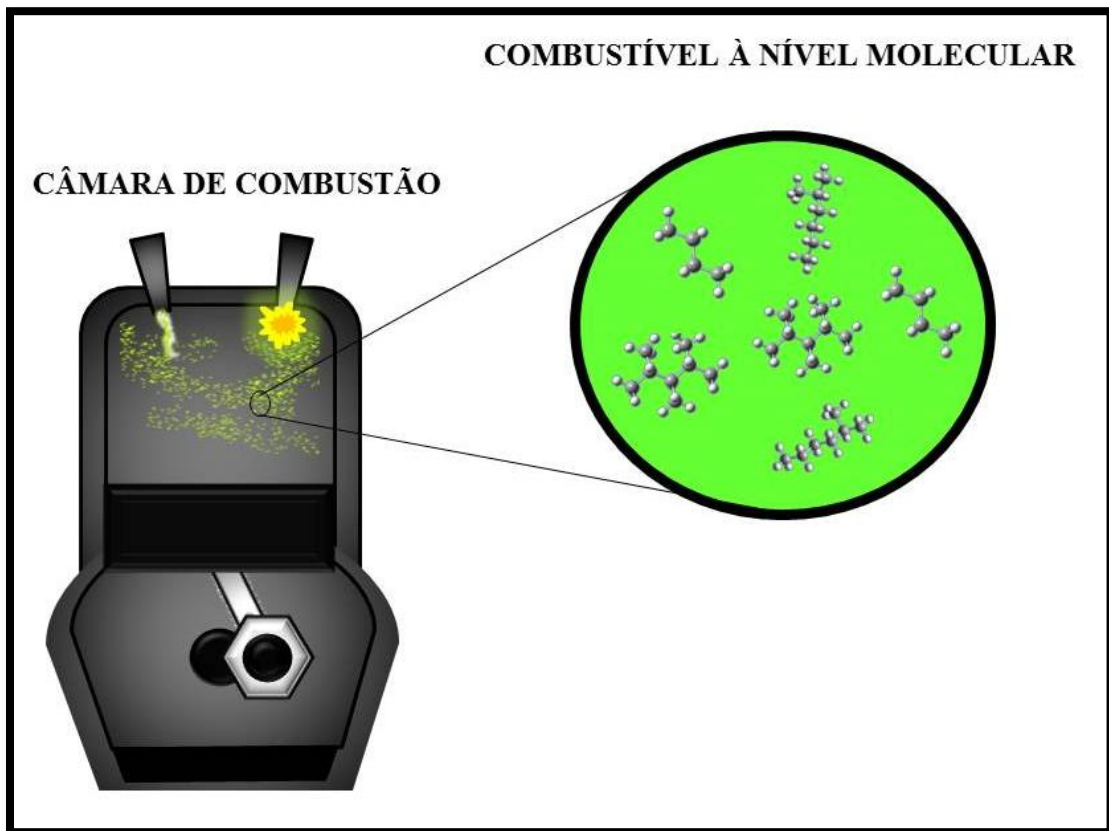


Figura 1 - Combustível sendo injetado em uma câmara de combustão.

FONTE: Elaborada pelo autor.

Durante a injeção de combustível a pressão no interior da câmara é, em média, de 1atm, aumentando considerável e abruptamente na etapa de compressão, chegando a atingir cerca de 50 atm (MANINA *et al.*, 2014; KIMA *et al.*, 2014) e temperatura de 2000K (CHARALAMBIDES, 2013).

Assim, conhecendo tais condições de pressão e temperatura, foram realizadas simulações utilizando química computacional para descrever as propriedades termodinâmicas de combustíveis durante a etapa de injeção direta. O estudo teórico das propriedades térmicas de espécies químicas já vem realizado, apresentando grande precisão nos resultados dos potenciais termodinâmicos e calor específico para várias temperaturas (MEI *et al.*, 2013; YOUNG *et al.*, 2011).

3. FUNDAMENTOS E TEORIA

3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

Um dos principais objetivos da mecânica quântica é o de poder prever propriedades físico-químicas de moléculas e sólidos a partir da distribuição eletrônica nos mesmos, o que não poderia ser feito pela teoria da mecânica clássica, uma vez que esta não é capaz de descrever tais comportamentos dos elétrons e núcleos. Portanto, a mecânica quântica possibilita a compreensão de como se comporta a matéria a nível molecular (VIANNA, 2004; BURKE, 2007; MORGON *et al.*, 1994).

O desenvolvimento da mecânica quântica foi estabelecido, principalmente, durante a primeira metade do século XX por grandes nomes da física e da química, tais como: Max Planck, Albert Einstein, Louis de Broglie, Max Born, Pascual Jordan, Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger, Niels Bohr, John von Neumann, Paul Dirac, Wolfgang Pauli, Richard Feynman entre outros grandes pesquisadores (FREIRE *et al.*, 2011). Porém, costuma-se definir como o marco do início da mecânica quântica moderna o ano de 1925, ano em que se propôs uma das equações mais importantes da história da ciência, a famosa equação de Schrödinger (SAKURAI, 2010).

A equação de Schrödinger é capaz de descrever o estado de um sistema dinâmico, a partir da função de onda desse sistema, seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido, podendo ser considerada como a principal ferramenta no estudo teórico de sistemas moleculares (FREIRE *et al.*, 2011; SAKURAI, 2010). No entanto, na medida em que os sistemas em estudo ficam mais complexos, a busca pela solução desta equação torna-se “exponencialmente” mais difícil ou até mesmo impossível (BURKE, 2007; MORGON *et al.*, 1994). Assim, apesar de sua larga abrangência, a sua aplicação direta se restringe aos sistemas mais simples, como por exemplo, os átomos mono eletrônicos.

Porém, não demorou muito para que trabalhos com átomos multieletrônicos começassem a ser desenvolvidos. Já em 1928, os físicos Douglas Rayner Hartree e Egil Hylleraas apresentaram cálculos de propriedades atômicas propondo uma solução para a equação de Schrödinger independente do tempo aplicada a sistemas de muitos elétrons (JENSEN, 2007; ATKINS *et al.*, 2009).

Apesar de obterem êxito, essa abordagem necessitava de uma maior consistência física. Foi assim que em 1930, Vladimir Fock publicou os primeiros cálculos empregando funções de onda assimétricas² para os elétrons, respeitando, assim, o princípio da exclusão de Pauli, o qual, diz que: “Duas partículas fermiônicas³ não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente” (PAULI, 1946). A combinação destas ideias compõe o que hoje é conhecida e difundida como o método Hartree-Fock, o qual se tornou o “método padrão para o estudo de representação de estados eletrônicos de átomos, moléculas e outros” (ALEIXO, 2009).

Vejamos brevemente alguns importantes passos para o desenvolvimento deste método.

3.1.1 A Equação de Schrödinger para N elétrons

Na mecânica clássica, um sistema de partículas interagentes entre si apresenta energia total (E), a qual é composta por uma função de energia cinética (T) e outra de energia potencial (U), de modo que temos a seguinte equação de conservação da energia (SYMON, 1960):

$$E = T + U \quad . \quad (1)$$

Similarmente a equação de Schrödinger tem a mesma característica de conservação de energia, porém, transformando as funções de energia nos operadores lineares de energia cinética (\hat{T}) e potencial (\hat{U}). Assim, para descrever fisicamente uma partícula, a eq.(1) é reescrita como (SAKURAI, 2010):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad , \quad (2)$$

onde \hat{H} é operador linear Hamiltoniano, cuja sua autofunção é denominada função de onda (Ψ), a qual descreve o comportamento de uma partícula ou um sistema de partículas quânticas submetidas a um potencial \hat{U} e E é a energia do sistema.

² Funções do tipo $f(x,y) = -f(y,x)$ são ditas assimétricas (ou anti simétricas), e podem descrever férmions.

³ Partículas fermiônicas são partículas com spin semi-inteiro, como por exemplo, os elétrons.

Uma forma generalizada de escrever o operador hamiltoniano, a princípio para sistemas de muitos corpos, com N elétrons e M núcleos, é dada por (JENSEN, 2007; BURKE, 2007; MORGON *et al.*, 1994) :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (3)$$

Sendo que:

- $-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2$ é o operador de energia cinética dos elétrons;
- $-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2$ é o operador de energia cinética dos núcleos;
- $\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ é o termo de repulsão coulombiana entre os elétrons;
- $\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$ é a interação entre os núcleos;
- $-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$ é a interação coulombiana entre os elétrons e os núcleos.

Onde \vec{r}_i ($i = 1, \dots, N$) e \vec{R}_A ($A = 1, \dots, M$) correspondem aos vetores posição dos elétrons e núcleos, respectivamente. Logo, é fácil perceber a dificuldade em trabalhar com sistemas multieletrônicos e como esta dificuldade aumenta ainda mais quando a maioria das interações existentes é considerada. Uma vez que, “a aplicação desse operador ao sistema molecular possui solução exata apenas para o caso dos átomos de hidrogênio e de hélio, sendo que para o restante dos casos este é um problema matematicamente intratável” (EISBERG *et al.*, 1979). No entanto, a fim de amenizar o

problema de resolver a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos, foram incorporadas à teoria algumas aproximações que serão discutidas nas próximas seções.

3.1.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em considerar que os núcleos estão totalmente estáticos, logo a energia suas cinéticas podem ser desprezadas e apenas contribuem com uma energia potencial de interação constante (JENSEN, 2007). Assim, “o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares pode ser usado para escrever a equação de Schrödinger de forma aproximada para o movimento eletrônico dos sólidos e moléculas” (SILVA, 2010). Portanto, com a aproximação de Born-Oppenheimer o hamiltoniano se reduz a seguinte equação:

$$\hat{H}_{\text{ele}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad , \quad (4)$$

onde todos os termos da eq.(4) referem-se apenas ao movimento eletrônico, sendo portanto denominada de equação de Schrödinger eletrônica (JENSEN, 2007):

$$\hat{H}_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} \quad , \quad (5)$$

sendo Ψ_{ele} é a função de onda eletrônica.

Assim, a DFT foi desenvolvida com o propósito de aumentar a exatidão dos resultados obtidos pelos cálculos de química teórica (BURKE, 2007). Neste capítulo serão apresentados os principais passos no desenvolvimento da DFT assim como as principais características que a diferenciam dos métodos mais tradicionais de química teórica.

3.1.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Walter Kohn publicou, juntamente com o seu aluno Pierre Hohenberg, um artigo (HOHENBERG *et al.*, 1964) fundamentado na estatística de Thomas-Fermi (THOMAS, 1927; FERMI, 1927). Esta mudança propôs uma teoria fundamentada não em funções de onda, mas sim no conceito de densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) que é a probabilidade de encontrar uma partícula num determinado ponto em um dado instante. A

Figura 2 mostra, de forma esquemática, a diferença entre estas duas perspectivas para análise de sistemas quânticos.

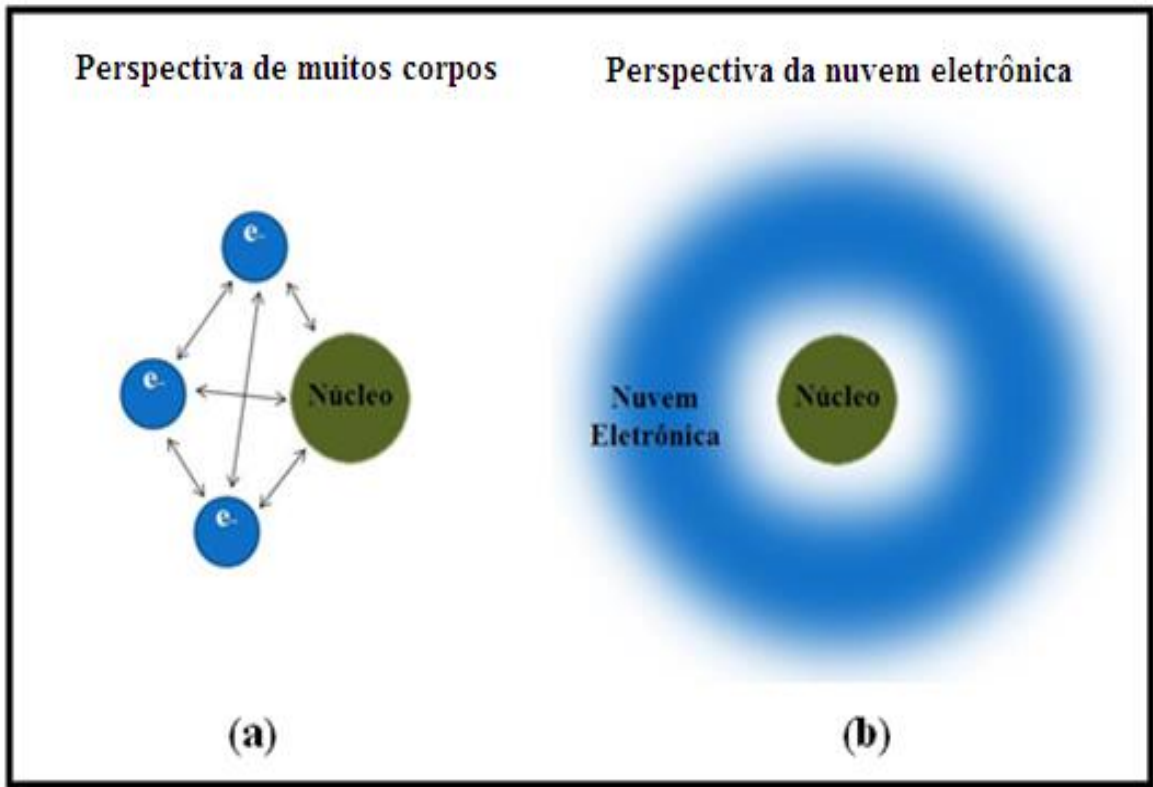


Figura 2 - Comparação dos modelos eletrônicos na perspectiva da teoria de muitos corpos (a) e na perspectiva da nuvem eletrônica (b). FONTE: Elaborada pelo autor.

Assim, na estatística de Fermi-Dirac a energia pode ser escrita como um funcional⁴ da densidade, tal como mostrado na eq. (6):

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + U_{\text{ext}}[\rho] \quad , \quad (6)$$

onde:

- $T[\rho]$ é o funcional de energia cinética do sistema;
- $U[\rho]$ é o funcional de energia potencial de interação entre os elétrons;
- $U_{\text{ext}}[\rho]$ é o funcional de energia promovida pelos potenciais nucleares.

⁴ Costuma-se definir funcional como uma função de uma função ($F[f(x)]$).

Contudo, a garantia de que a energia é um funcional de densidade dois teoremas publicados no artigo de Kohn e Hohenberg, os quais são conhecidos como Teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG *et al.*, 1964):

Teorema (1). *A densidade eletrônica do estado fundamental determina unicamente o potencial externo presenciado pelos elétrons.*

Teorema (2). *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho_0(\vec{r})$ exata.*

Note que o primeiro teorema garante que podemos escrever a energia do estado fundamental como um funcional de densidade, isto porque, dado um problema de N elétrons, a função de onda depende somente do potencial externo ($U_{ext}(\vec{r})$) e se o potencial externo for determinado pela densidade, então, esta determina toda a energia do sistema (MORGON *et al.*, 1994).

$$E = E[\rho_0] \quad (7)$$

O segundo teorema garante que a energia do estado fundamental tem propriedade variacional:

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (8)$$

3.1.4 Formalismo da Partícula Independente e as Equações de Kohn-Sham

Em 1965 um artigo de Kohn e Sham (KOHN *et al.*, 1965), propõe, em sua teoria, escrever o funcional da energia dentro do formalismo de partícula independente. Porém, adicionando termos de correlação para tornar a teoria exata. Assim, o funcional de energia de Kohn-Sham ($E_{KS}[\rho]$) pôde ser escrito como:

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + U_0[\rho] + U_{xc}[\rho] \quad (10)$$

sendo que:

$$U_{xc}[\rho] = U_{ee}[\rho] - U_0[\rho] + T[\rho] - T_0[\rho] \quad (11)$$

onde os termos da eq.(10) correspondem à:

- $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagente;
- $U_0[\rho]$ é a energia potencial de um sistema de elétrons não interagente;
- $U[\rho]_{xc}$ é o termo de troca e correlação da energia cinética e potencial, conhecido como energia de troca-correlação.

Portanto, tem-se um formalismo de partículas independentes que contém os efeitos da interação de muitos corpos, sendo assim, uma equação formalmente exata. Após a minimização do funcional (10), obtemos a equação de Kohn-Sham (BURKE, 2007):

$$\left[\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (12)$$

sendo U_{ef} o potencial efetivo do sistema, definido por:

$$U_{ef}(\vec{r}) = U_{ext}(\vec{r}) + U_{xc}(\vec{r}), \quad (13)$$

onde U_{xc} é o potencial de troca-correlação, dado por:

$$U_{xc}(\vec{r}) = U_{ee}(\vec{r}) - U_0(\vec{r}) + T(\vec{r}) - T_0(\vec{r}). \quad (14)$$

Nesse fictício sistema de partículas independentes, a densidade eletrônica é escrita em função dos orbitais eletrônicos de Kohn-Sham, as quais são as funções de onda de um conjunto de partículas (elétrons) não interagentes com densidade obtida da seguinte forma (BURKE, 2007; MORGON *et al.*, 1994):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 . \quad (15)$$

Conclui-se então, que a equação de Kohn-Sham pode ser resolvida de modo auto consistente como mostrado na Figura 3.

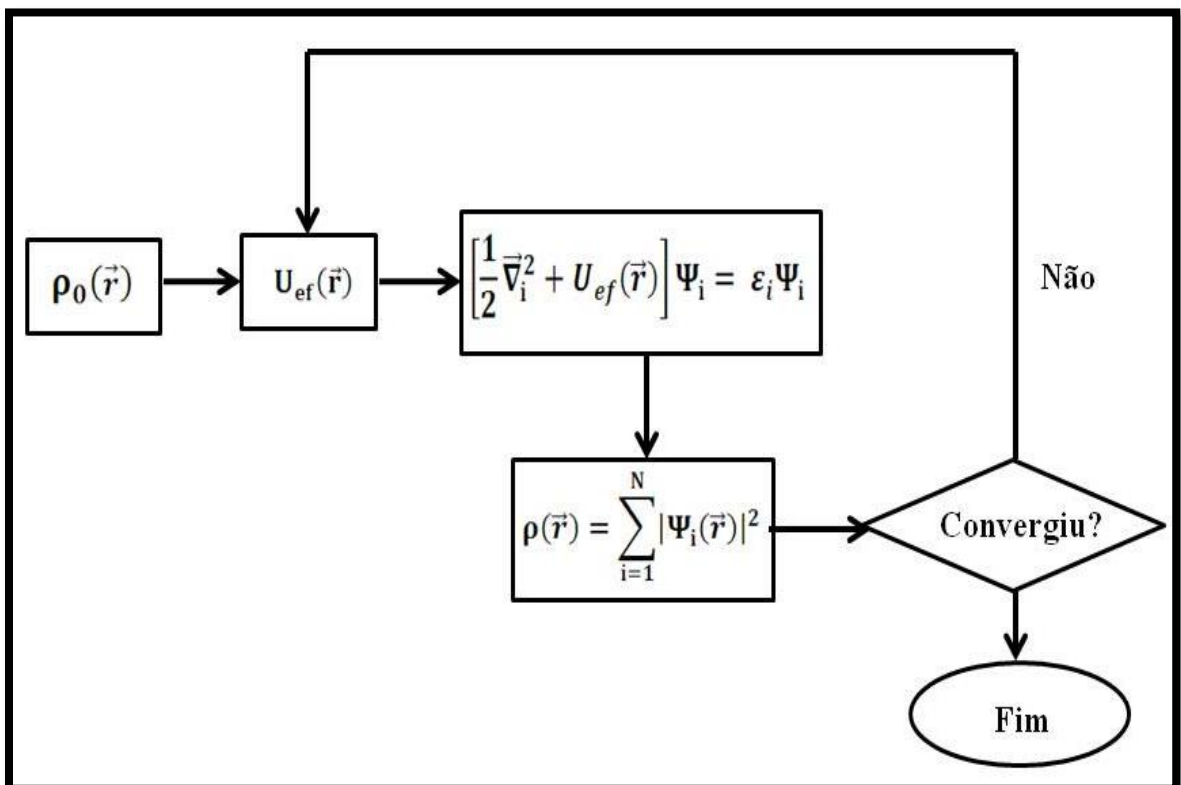


Figura 3 - Representação esquemática da rotina auto-consistente para resolução da equação de Kohn-Sham.

FONTE: Elaborada pelo autor.

Note que para dar início ao ciclo é necessário uma densidade inicial ρ_0 . Esta pode ser qualquer densidade já conhecida, como por exemplo, a do átomo de hidrogênio, para o qual a solução da equação de Schrödinger pode ser calculada analiticamente (CRUZ, 2013).

3.2 MEIO CONTÍNUO POLARIZÁVEL

“Um importante aspecto da química computacional é avaliar o efeito do meio, tal como um solvente” (JENSEN, 2007). Para isto, existem dois métodos de análise o

primeiro descreve o solvente como moléculas individuais, enquanto o outro as trata como um meio contínuo, o conhecido método do PCM. É possível também, combinar o uso destes dois métodos, onde as primeiras camadas de solvente são representadas por moléculas discretas, e o resto é descrito como um meio contínuo. A Figura 4 apresenta de forma esquemática, como é feita esta aproximação.

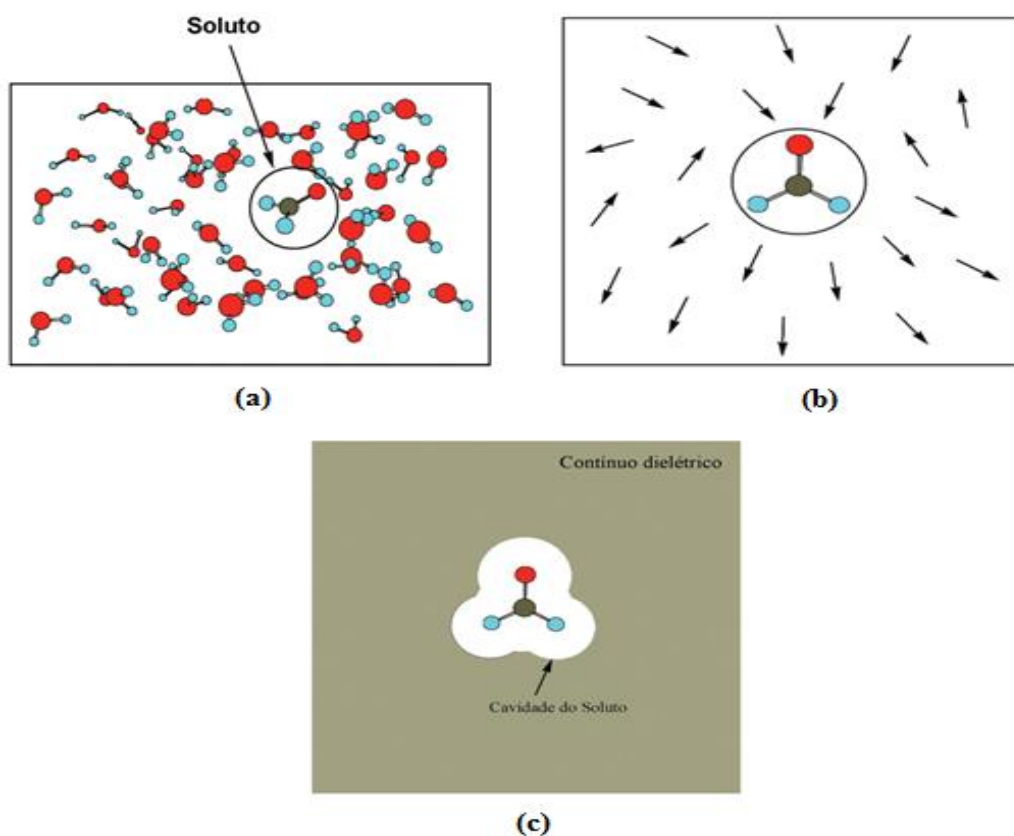


Figura 4 – (a) Descrição discreta do solvente em uma solução. (b) descrição do solvente através dos vetores momento de dipolo. (c) Representação esquemática do método PCM isolando o soluto em uma cavidade.

Fonte: JOSEFREDO, PLIEGO, p. 535-42, 2006.

O PCM é um dos modelos mais utilizados atualmente para descrever sistemas solvatados. Neste método, uma determinada molécula (soluto) é adicionada em um meio contínuo (solvente), cujas propriedades dielétricas são características de uma dada substância química. Logo, o PCM é uma forma de representar uma solução com apenas uma estrutura molecular discreta, o soluto (JENSEN, 2007; PLIEGO, 2006). Uma das principais vantagens deste modelo está no custo computacional, uma vez que se o meio

fosse discreto, ou seja, que as moléculas fossem inseridas para representar o solvente seria aumentando gradativamente o número de integrais a serem resolvidas e, como consequência, o custo computacional exigido pelas simulações aumentaria bastante.

3.3 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A teoria apresentada nesta seção pode ser encontrada em MCQUARRIE, 1999, bem como em CALLEN, 1985; SALINAS, 2005. Assim, para que possamos realizar o estudo das propriedades termoquímicas de um sistema molecular no software Gaussian09W (FRISCH *et al.*, 2009) utilizando o PCM é preciso ter conhecimento de algumas aproximações adotadas. Uma das aproximações mais importantes a serem consideradas é a de que as simulações descrevem o sistema a nível molecular, como não-interagente e, portanto, referem-se a um gás ideal (sem interações intermoleculares). Como consequência desta aproximação, obtêm-se um erro nos resultados, o qual dependerá diretamente da dimensão do sistema a ser estudado. Além disso, para as contribuições eletrônicas, assume-se que os estados excitados são completamente inacessíveis. Esta aproximação não é geralmente um problema, mas pode introduzir algum erro em sistemas de baixo potencial químico, onde reações químicas são mais suscetíveis.

Para obtermos as contribuições de entropia (S), energia interna (u) e calor específico (C_V) de um sistema, é necessário saber como se distribui no mesmo as energias de translação u_t , rotação u_r , vibração u_v e transição eletrônica u_e molecular. Para isso, torna-se fundamental o conhecimento da função de partição do sistema. A função de partição (q) corresponde, na mecânica estatística, a uma função que descreve as propriedades estatísticas de um sistema em equilíbrio termodinâmico, onde cada estado possível equivale a uma partição. Para a obtenção de dados termoquímicos, foi utilizada uma função de partição dada por $q(V;T)$, onde V e T representam, respectivamente o volume e a temperatura do sistema que é de *ensemble canônico*. Esta função $q(V;T)$ de uma molécula, pode ser utilizada para determinar a sua entropia, usando a seguinte relação:

$$S = Nk_B + Nk_B \ln \left[\frac{q(V, T)}{N} \right] + Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V, \quad (16)$$

sendo N o número de moléculas e K_B a constante de Boltzmann. Assim, dividindo a eq.(16) pelo número de moles n , o qual pode ser escrito como $n=N/N_A$, e substituindo $N_A K_B = R$, sendo N_A o Número de Avogadro e R a Constante Universal do Gás Ideal, obtêm-se:

$$S = R + R \ln \left[\frac{q(V, T)}{N} \right] + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v . \quad (17)$$

Sabendo que o algarismo 1 pode ser escrito como o logaritmo natural de e , com e sendo o número de Euler, e que para um sistema monomolecular $N = 1$, pode-se reescrever a eq.(17) como:

$$S = R \ln [q(V, T)e] + RT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v . \quad (18)$$

Como a função de partição possui contribuições translacionais, rotacionais, vibracionais e eletrônicas, podemos reescrever a eq. (18) e obter:

$$S = R \left[\ln (q_t q_r q_v q_e e) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \right] . \quad (19)$$

Desta forma, a eq. (19) corresponde à entropia de um sistema monomolecular. De modo semelhante, a energia interna referente ao mesmo sistema molecular pode ser obtida a partir da função de partição, através da eq. (20):

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v . \quad (20)$$

Por último, a eq. (21) é utilizada para o cálculo do calor específico a volume constante, através de sua derivada parcial a volume e número de elementos (moléculas) constante. Esta expressão é dada por:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} . \quad (21)$$

Assim, as equações (19), (20) e (21) podem ser utilizadas para dar origem às equações de outras várias grandezas físico-químicas, sendo, portanto a base da teoria termodinâmica utilizada no Gaussian09W para simulações com o método PCM. Logo, para se calcular algumas grandezas físico-químicas, torna-se necessário obtermos as funções de partição de cada parcela de energia citada anteriormente. Vejamos quais funções são estas.

3.3.1 Função de Partição para o Movimento Translacional

Para o movimento translacional a função de partição é dada pela equação abaixo, onde m é a massa molecular e h é a constante de Planck.

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^2 V . \quad (22)$$

A derivada parcial do logaritmo natural da eq. (22) em relação a T , considerando o volume constante, é dada por:

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T} . \quad (23)$$

Note que ao realizar esta derivação, foi adotada a seguinte normalização:

$$\left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^2 V = 1 . \quad (24)$$

É importante observar que a eq. (24) é de fundamental importância para a o cálculo da energia interna a partir da eq. (20) e para a obtenção do terceiro termo na eq. (1). Porém, para definir o segundo termo da eq. (16), desde que não conheçamos o

volume molecular, pode-se usar o seguinte “truque”, onde, lembrando que o sistema trata-se de um gás ideal, é válida a relação $PV = nRT = (N/N_A) N_A k_B T = N k_B T$, logo para uma molécula, $V = k_B T / P$. Portanto:

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T}{P}. \quad (23)$$

Desta forma, pode-se, por exemplo, calcular a entropia de translação (S_t) do sistema molecular, como:

$$S_t = R \left[\ln(q_t e) + T \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_v \right], \quad (24)$$

$$S_t = R \left[\ln(q_t) + \frac{5}{2} \right]. \quad (25)$$

A contribuição de energia interna devido à translação, com base na eq. (20), é dada por:

$$U_t = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_v, \quad (26)$$

$$U_t = \frac{3}{2} R. \quad (27)$$

E finalmente, o calor específico a volume constante devido à energia de translação é escrito por:

$$C_v = \frac{\partial U_t}{\partial T}, \quad (28)$$

$$C_v = \frac{3}{2}R . \quad (29)$$

3.3.2 Função de Partição para o Movimento Rotacional

O movimento rotacional das moléculas pode ser dividido em três casos dependendo das estruturas moleculares, as quais podem ser: monoatômicas, poliatômicas lineares e poliatômicas não-lineares. Como todas as moléculas tratadas neste trabalho são poliatômicas não-lineares a função de partição para o movimento de rotação é dada por:

$$q_r = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_r} \left[\frac{r^{\frac{3}{2}}}{(\theta_{r,x} \theta_{r,y} \theta_{r,z})^{\frac{1}{2}}} \right], \quad (30)$$

onde os termos $\theta_{r,x}$, $\theta_{r,y}$ e $\theta_{r,z}$ são constantes, como mostrado anteriormente, mas que se diferenciam uma da outra pelo momento de inércia de cada uma, os quais correspondem a I_x , I_y e I_z , respectivamente. Podemos verificar que:

$$\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2T} . \quad (31)$$

Portanto, a entropia para esta função de partição é dada por:

$$S_r = R \left[\ln(q_r) + T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v \right], \quad (32)$$

$$S_r = R \left[\ln(q_r) + \frac{3}{2} \right]. \quad (33)$$

A contribuição de energia interna devido à rotação pode ser obtida da seguinte forma:

$$U_r = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_v, \quad (34)$$

$$U_r = \frac{3}{2} RT. \quad (35)$$

E a contribuição do calor específico a volume constante:

$$C_v = \frac{\partial U_r}{\partial T}, \quad (36)$$

$$C_v = \frac{3}{2} R. \quad (37)$$

Sendo que cada grau de liberdade de rotação contribui com $RT/2$ para a energia interna e $R/2$ para o calor específico a volume constante.

3.3.3 Função de Partição para o Movimento Vibracional

As contribuições de entropia, energia interna e calor específico a volume constante devido ao movimento vibracional de uma molécula, podem ser compostas através da soma (ou produto) de contribuições a partir de cada modo de vibração (k) da molécula, onde é importante ressaltar que apenas os modos reais de vibração são considerados, enquanto os modos de frequências imaginárias são ignorados, uma vez que as mesmas não são grandezas físicas. Para obter a função de partição dos movimentos vibracionais existem dois caminhos. Estes caminhos se diferenciam entre si na escolha do zero de energia (JOSEPH, 2000).

Com base na Figura 5⁵, que ilustra o comportamento do potencial internuclear de uma molécula diatômica em função do comprimento da ligação química, pode-se observar que a primeira referência para o zero de energia é o *nível* $k=0$, que é o fundo do poço de potencial intermolecular, por outro lado, a segunda opção corresponde à escolha

do nível $k=1$, que corresponde ao primeiro nível vibracional da molécula, também conhecido como Ponto de Energia Zero, que é uma constante que representa a energia de uma molécula a zero Kelvin.

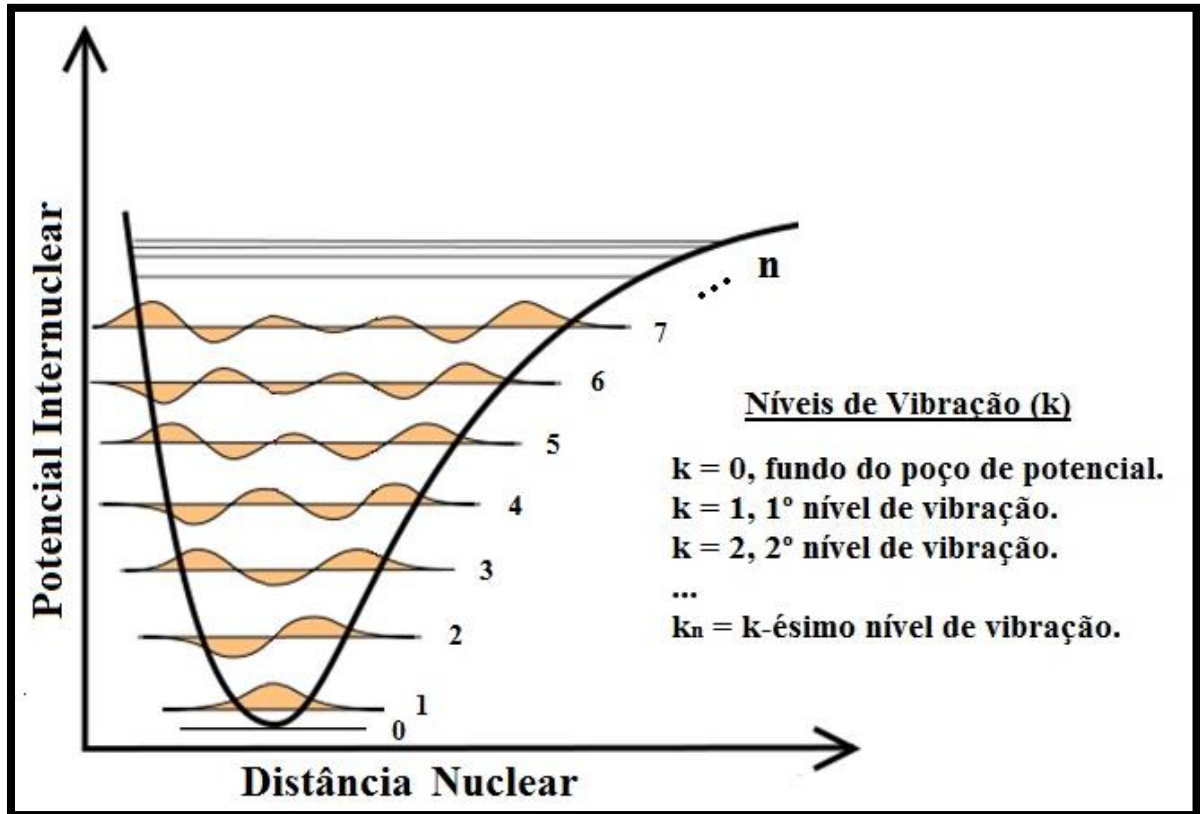


Figura 5 - Ilustra duas referências possíveis para a escolha do potencial zero em uma molécula diatômica.

Fonte: Adaptado de Brian M. Tissue (1996).

Desta forma, se o nível $k=0$ for definido como referência, a função de partição global para os modos de vibração será:

$$q_v = \sum_{k=0}^n \frac{e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \quad (38)$$

Porém, se a escolha adotada for o nível $k=1$, a função de partição será dada por:

⁵ Disponível em: <<https://www.uam.es/docencia/quimcursos/Scimedia/chem-ed/quantum/diatomic.htm>> Acesso em jan. 2015.

$$q_v = \prod_{k=0}^n \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}}, \quad (39)$$

onde o termo $\theta_{v,k}/2$ representa a diferença de energia entre os níveis *nível* $k=0$ e *nível* $k=1$, sendo portanto, a energia no ponto zero. Sabendo o software Gaussian 09W utiliza o *nível* $k=0$, obtêm-se a contribuição de entropia, devido às vibrações moleculares, da seguinte maneira:

$$S_v = R \left[\ln(q_v) + T \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v \right], \quad (40)$$

sendo, a partir da eq. (38),

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v = \sum_{k=0}^n \left[\frac{\theta_{v,k}}{2T^2} + \frac{\theta_{v,k}}{T^2} \frac{e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \right] \quad (41)$$

e

$$\ln(q_v) = \sum_{k=0}^n \left[-\frac{\theta_{v,k}}{T} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}} \right) \right]. \quad (42)$$

Substituindo as equações (41) e (42) na eq. (40), temos:

$$S_v = R \sum_{k=1}^n \left[\frac{\frac{\theta_{v,k}}{T}}{e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}} \right) \right]. \quad (43)$$

A parcela de energia interna é dada por:

$$U_v = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v, \quad (44)$$

$$U_v = RT^2 \sum_{k=0}^n \left[\frac{\theta_{v,k}}{2T^2} + \frac{\theta_{v,k}}{T^2} \frac{e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \right], \quad (45)$$

$$U_v = R \sum_{k=0}^n \theta_{v,k} \left[\frac{1}{2} + \frac{e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \right], \quad (46)$$

$$U_v = R \sum_{k=0}^n \theta_{v,k} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}} - 1} \right]. \quad (47)$$

E o calor específico a volume constante:

$$C_v = \frac{\partial U_v}{\partial T}, \quad (48)$$

$$C_v = R \sum_{k=1}^n \theta_{v,k} \left(\frac{e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}}}{e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}} - 1} \right)^2. \quad (49)$$

3.3.4 Função De Partição Para O Movimento Eletrônico

Para o movimento eletrônico, a função de partição é dada por:

$$q_e = w_0 e^{\frac{-\epsilon_0}{k_B T}} + w_1 e^{\frac{-\epsilon_1}{k_B T}} + w_2 e^{\frac{-\epsilon_2}{k_B T}} + \dots, \quad (50)$$

onde W e ϵ representam, respectivamente, a degenerência e a energia de cada nível eletrônico. Porém, como foi citado anteriormente, na realização dos cálculos no software

Gaussian09W, utilizando o PCM, é adotado que a energia dos estados excitados (ϵ_n , sendo $n > 0$) são altas, bem maiores que $K_B T$, tornando, assim, tais estados inacessíveis. Matematicamente, ocorre que a função de partição passa a ser escrita como:

$$q_e = w_0 e^{\frac{-\epsilon_0}{k_B T}} . \quad (51)$$

Adotando a energia no estado fundamental como zero ($\epsilon_0 = 0$), a eq. (51) se torna:

$$q_e = w_0 . \quad (52)$$

Desta forma, a parcela de entropia referente ao movimento eletrônico é dada por:

$$S_e = R \left[\ln(w_0) + T \left(\frac{\partial \ln w_0}{\partial T} \right)_v \right] , \quad (53)$$

$$S_e = R \ln(w_0) . \quad (54)$$

Logo, como não há dependência da função de partição eletrônica, definida pela eq. (54), em relação à temperatura, ocorre que tanto o calor específico quanto à energia interna, provenientes do movimento eletrônico, são iguais à zero.

3.4 MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Apesar da excelência nos cálculos usando a DFT, a mesma apresenta um alto custo computacional para sistemas que apresentam tamanho considerável. Uma consequência imediata disto, é que os cálculos ficam limitados a sistemas menos complexo, caso contrário, se aumentaria, consideravelmente, o número de integrais a serem resolvidas devido às interações multieletrônicas, e concomitantemente o tempo de processamento (BURKE, 2007).

Assim, uma vez que há a necessidade de estudar teoricamente sistemas moleculares mais complexos, foram surgindo métodos que pudessem “contornar”

problemas referentes ao custo computacional. Estes métodos, chamados de “Semi-empíricos” (SILVA, 2010), correspondem aos modelos teóricos parametrizados com alguns dados experimentais, o que favorece a redução do custo computacional nas simulações. Outra característica importante dos métodos semi-empíricos, refere-se ao fato de que os cálculos limitam-se aos elétrons de valência (SICHEL *et al.*, 1968), desprezando os elétrons que se situam, mas próximos do núcleo dado que estes, por sua vez, pouco contribuem para o comportamento das propriedades físicas e químicas de um sistema.

Os Métodos Semi-empíricos PM3 e PM6 são atualmente uns dos mais populares campo científico para o cálculo quânticos de estruturas eletrônicas. O PM3 foi desenvolvido por James J. P. Stewart (STEWART, I, 1989; STEWART, II, 1989) em seus primeiros artigos publicados em 1989.

Devido à sua grande aprovação nos cálculos de química computacional, o mesmo foi implementado no Molecular Package (MOPAC), que é programa criado pelo próprio James J. P. Stewart, e seguida por diversos outros softwares tais como: Gaussian, CP2K, GAMESS (US), GAMESS (UK), PC GAMESS, Chem3D, AMPAC, ArgusLab, BOSS e SPARTAN (BURKE, 2007).

Uma características importantes na escolha do método PM3 refere-se ao elementos químicos mais apropriados para serem calculados. A versão original do métodos descreve uma ótima precisão nos resultados dos seguintes elementos: H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, e I. Após a publicação do PM3, outras versões produzidas, umas das maias recentes e bem aceitas pela comunidade científica, foi a do PM6 (STEWART, 2007) a qual trabalha com 70 elementos. Ambos os métodos semi-empírico foram utilizados neste trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 METODOLOGIA

Para realizar as simulações neste trabalho, todas as estruturas moleculares dos componentes majoritários dos combustíveis Padrão, Regular, E100, E30R e E30P foram modeladas com base em textos contidos na literatura fornecida pelo banco de dados NIST (<http://www.nist.gov/>). Após a modelagem, iniciou-se a busca conformacional (BC) (ILDIZ *et al.*, 2012; UTHUPPAN *et al.*, 2013) das geometrias moleculares utilizando o software HYPERCHEM 7.0 (HYPERCHEM (TM)), onde ângulos de torção e de ligação das moléculas foram perturbados randomicamente com o objetivo de verificar qual é o conjunto de torção, das ligações moleculares, de menor energia. A Figura 6 ilustra de forma esquemática a etapa de BC. A energia de uma dada geometria molecular é calculada para várias conformações, utilizando a teoria da mecânica clássica, com objetivo de calcular o mínimo global de energia da molécula, ou seja, a conformação molecular que mais se aproxima da forma natural da molécula e, portanto, que melhor a representa. Deste modo, podemos dizer que a BC corresponde à uma etapa de minimização de energia.

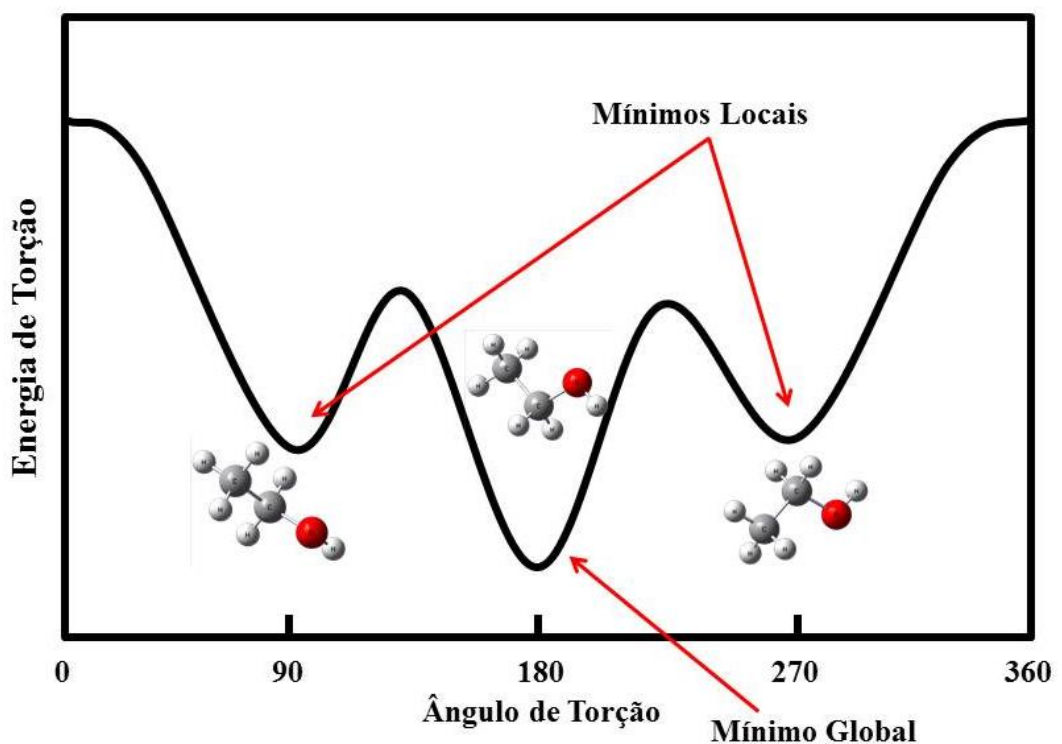


Figura 6 – Análise conformacional e a busca pelo mínimo global.

FONTE: Elaborada pelo autor.

Em seguida, foi utilizado o software Gaussian09W para realizar cálculos de otimização das geometrias moleculares usando a DFT e o PCM com funcional híbrido B3LYP (MODELLI *et al.*, 2006) e o conjunto de bases 6-311++G(d,p) para obtermos a segunda minimização de energia das geometrias moleculares. Após a etapa de otimização molecular foram realizados os cálculos de frequências fundamentais das moléculas, onde os modos de vibração molecular para as frequências RAMAN foram obtidos. Para executar os cálculos de frequências, utilizou-se os mesmos parâmetros de funcional e conjunto de bases citados anteriormente para a otimização. Os resultados obtidos pelos cálculos de frequência simulados no Gaussian09W, correspondem às propriedades termodinâmicas de cada um dos componentes moleculares majoritários dos combustíveis abordados neste trabalho. Tais propriedades foram: energia térmica (u), entalpia (h), entropia (s) e a energia livre de Gibbs (g). Todas as simulações foram repetidas para temperaturas na faixa de 0.5K-1500K e pressão constante de 1atm, com a finalidade de obter dados sobre como as propriedades termodinâmicas se desenvolvem em função da temperatura.

Além destas propriedades termodinâmicas citadas anteriormente, foram calculados o calor específico à pressão constante (C_p) e a Taxa de Energia Livre de Gibbs em Relação à Temperatura ($\partial g/\partial T$) a partir da derivação numérica em relação à temperatura dos termos h e g , respectivamente.

Assim, como todas as etapas de simulações, otimizações e minimizações de energia foram realizadas para todos os sistemas monomoleculares, os quais tiveram simulações individuais contendo uma molécula por vez, utilizaram-se as médias ponderadas das propriedades termodinâmicas de cada componente, tal como mostrado na equação 55, para representar as propriedades médias referentes às misturas das gasolinas Padrão e Regular, onde m_i é a fração mássica do i -ésimo componente majoritário das gasolinas discutidas neste trabalho.

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad . \quad (55)$$

Esta técnica é comumente utilizada em termodinâmica, para o estudo de sistemas de multicomponentes, como por exemplo, o petróleo e seus derivados. A tabela 1 (ALBUQUERQUE, 1988; LASEMAN, 1986; KREAMER *et al.*, 1990) apresenta os componentes majoritários juntamente com as respectivas frações mássicas dos mesmos. Assim, podemos observar que para descrever a gasolina Padrão PS-6 foram utilizadas vinte componentes moleculares majoritários, enquanto que para descrever a gasolina Regular foram utilizadas 10 componentes majoritários. Os valores das grandezas calculadas para os componentes são apresentados nos apêndices A e B.

Tabela 1 - Componentes majoritários das gasolinas padrão e regular juntamente com a fração mássica de cada componente.

		Fração mássica dos 20 componentes majoritários da gasolina Padrão PS-6	Fração mássica dos 11 componentes majoritários da gasolina regular
M-1	2-Metil-butano	8.72	7.88
M-2	M-xileno	5.66
M-3	2,2,4-Trimetil-pentano	5.22
M-4	Tolueno	4.73	5.92
M-5	2-Metil-pentano	3.93
M-6	N-Butano	3.83	3.85
M-7	1,2,4-Trimetil-benzeno	3.26	2.83
M-8	N-Pentano	3.11	7.27
M-9	2,3,4-Trimetil-pentano	2.99
M-10	2,3,3-Trimetil-pentano	2.85
M-11	3-Metil-pentano	2.36
M-12	O-Xileno	2.27
M-13	Etilbenzeno	2.00	2.70
M-14	Benzeno	1.94	1.35
M-15	P-Xileno	1.72
M-16	2,3-Dimetilbutano	1.66
M-17	N-Hexano	1.58	3.50
M-18	1-Metil-3-Etilbenzeno	1.54	1.84
M-19	1-Metil-4-Etilbenzeno	1.54

M-20	3-Metilhexano	1.30
M-21	2-Metilhexano	1.25

FONTE : David K. Kreamer e Klaus J. Stetznbach (1990)

Para o combustível E100 fizemos os cálculos unicamente para a molécula de etanol a fim de reproduzir o combustível álcool anidro com 100% de pureza. Para os combustíveis E30P e E30R, utilizou-se as mesmas frações dos combustíveis Padrão e Regular mostrados na Tabela 1, porém, foi considerada a molécula de etanol com uma fração mássica de 30%. Não foram observadas frequências imaginárias (DEBRA *et al.*, 2012; BURRI *et al.*, 2004; RIOS *et al.*, 2014) durante o cálculo de frequências fundamentais, para nenhuma estrutura molecular, indicando que as geometrias foram bem otimizadas e realmente se encontraram, cada uma, em seu mínimo global de energia.

A Figura 7, mostrada a seguir, apresenta um fluxograma da metodologia desenvolvida neste trabalho.

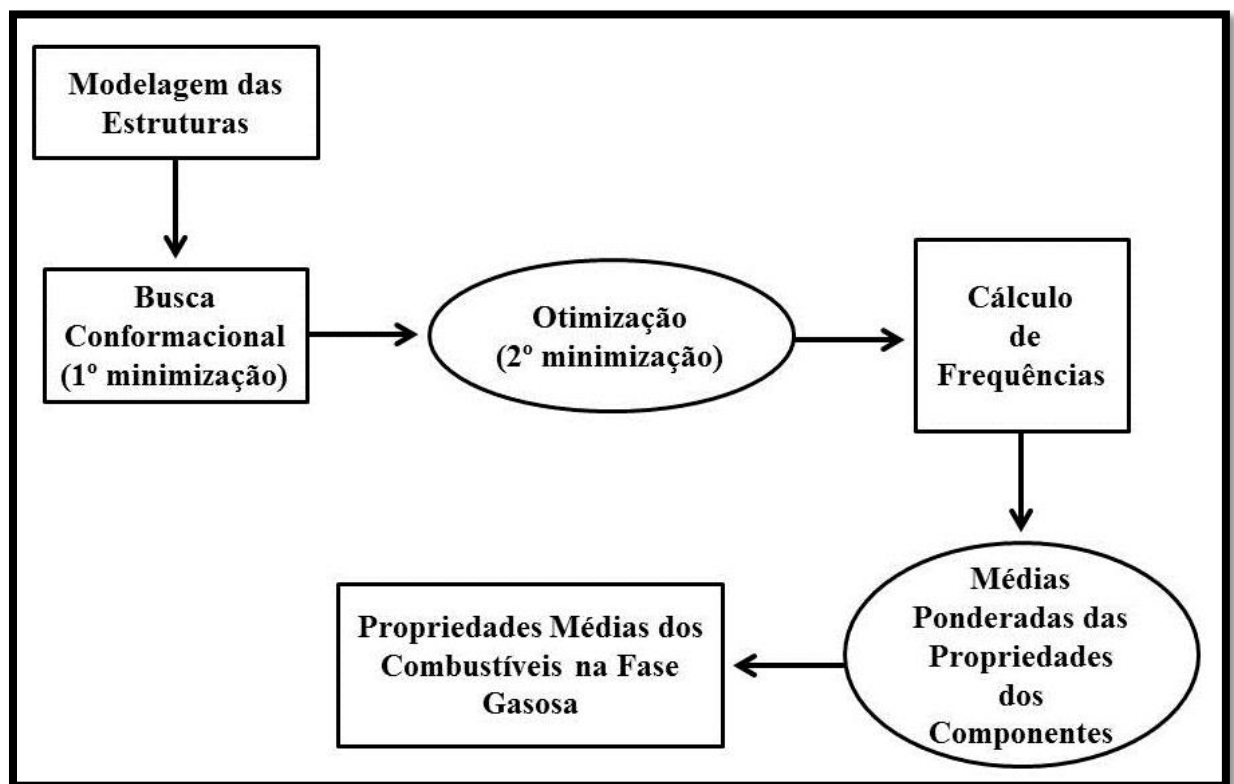


Figura 7 - Fluxograma da metodologia.

FONTE: Elaborada pelo autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DEPENDÊNCIA DO C_P COM A TEMPERATURA - TEÓRICO E EXPERIMENTAL

O cálculo do C_P , para cada componente dos combustíveis estudados neste trabalho, foi realizado a partir da derivação numérica em relação à temperatura dos valores de entalpia obtidos nas simulações do cálculo de frequências. A Figura 8 apresenta os valores de C_P dos combustíveis Padrão, Regular, E100, E30R e E30P para temperaturas na faixa de $0.5K$ à $1500K$.

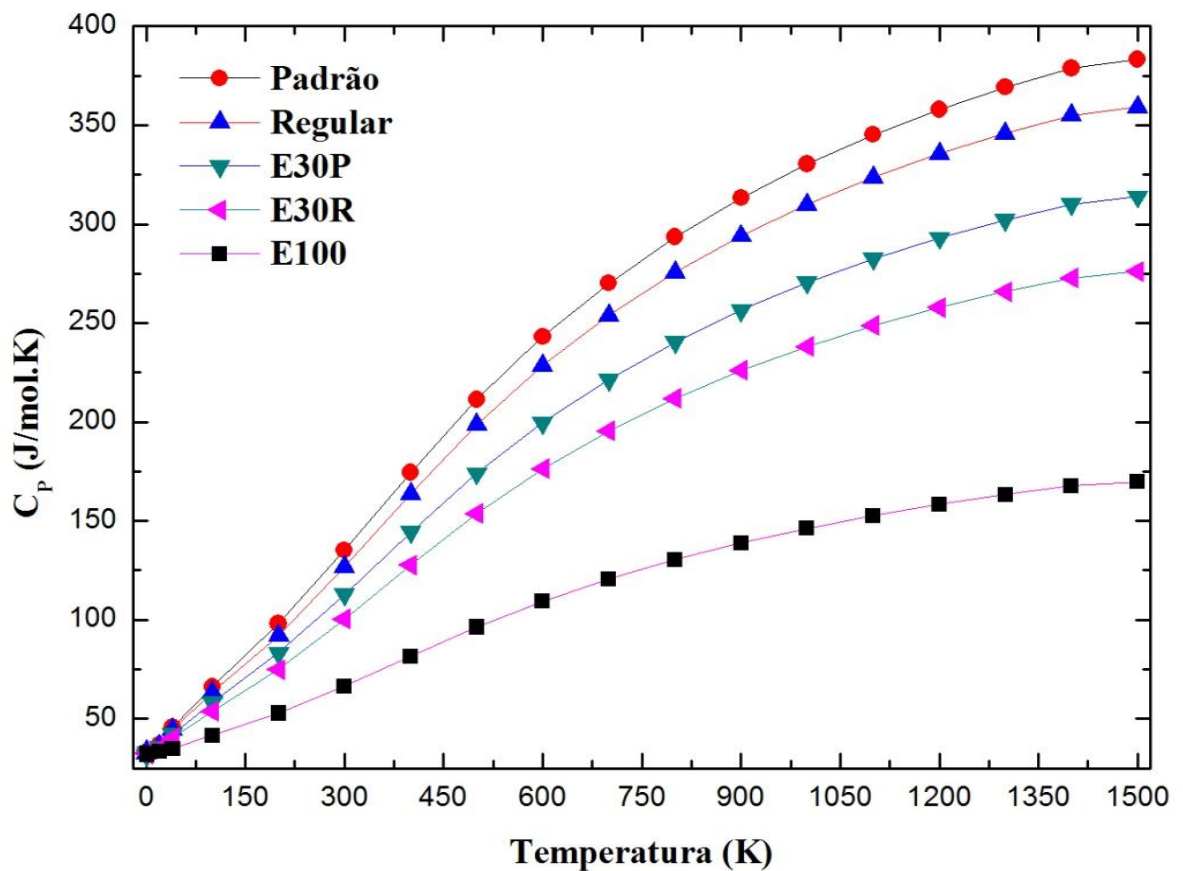


Figura 8 - Calor específico à pressão constante versus temperatura.

FONTE: Elaborada pelo Autor.

Notou-se que, ao adicionar os valores de C_P do etanol nas médias ponderadas dos combustíveis Padrão e Regular, adotando a fração mássica de 30%, os dados de C_P resultante dos combustíveis E30P e E30R reduzem para praticamente todas as temperaturas. No entanto, para baixas temperaturas, próximas de 0K, todos os combustíveis apresentaram praticamente o mesmo $C_P = 32,01 J/mol.K$. Assim, os combustíveis E100, E30P e E30R apresentam os menores poderes caloríficos, mostrando que a adição de etanol na gasolina a deixa mais suscetível ao aquecimento ou arrefecimento, pois diminui o seu poder calorífico. Considerando que a temperatura no interior das câmaras de combustão é de aproximadamente 600K, verificou-se que nesta temperatura a redução do calor específico molar das gasolinas devido a adição do etanol é $\Delta C_{P,S} = -95.12 kJ/mol.K$ e $\Delta C_{P,R} = -102.72 kJ/mol.K$ para os combustíveis E30S e E30R, respectivamente. Além de que, para esta temperatura os valores de C_P dos cinco combustíveis relacionam-se através da sequência:

$$Etanol < E30R < E30P < Regular < Padrão.$$

A fim de mostrar o nível de precisão nos resultados apresentados neste trabalho e, assim, dar uma validação dos valores termodinâmicos calculados, foram utilizados os valores de C_P experimental dos mesmos componentes apresentados na tabela 1, os quais estão disponibilizados no site do banco de dados NIST.

A Tabela 2 apresenta para os métodos DFT, PM3 e PM6 o erro médio de valores C_P das moléculas, exceto para os componentes M10, M18, M19 e M20, para os quais não encontramos dados de C_P experimentais. Constatou-se que todos os três métodos apresentam ótima concordância entre os valores teóricos e experimentais, com um erro médio entre 0.66% - 3% para o DFT, 0.54%-4.4% para o PM3 e 0.99%-5.22% para o método PM3. Estes desvios mostram que o método DFT fornece resultados com erro comparável aos resultados obtidos pelos métodos PM3 e PM6.

No entanto, o custo computacional dos calculos de DFT usando o funcional B3LYP o conjunto de bases 6-311++G(d,p) foi significativamente maior do que nos

outros métodos. Por outro lado, os resultados obtidos pelo PM3 tiveram precisão equiparável ao do DFT, mas com um custo computacional muito menor. Logo, para analisar o etanol ou a gasolina na fase gasosa é mais apropriado o uso do método PM3 a sua grande precisão e baixo custo computacional.

Tabela 2 - Erro médio dos cálculos de C_p para os componentes majoritários dos combustíveis E100, Padrão, Regular, E30P e E30R. São mostrados os erros médios para os três métodos, quando comparados aos dados experimentais disponíveis no site do NIST. Os métodos computacionais foram o DFT, Quando o B3LYP como funcional junto como o conjunto de bases 6-311++G(d,p) e métodos semi-empíricos.

		Erro Médio (%)		
		DFT	PM3	PM6
M-1	2-Metilbutano	1.41	2.59	1.72
M-2	M-xileno	2.68	2.47	4.31
M-3	2,2,4-Trimetilpentano	2.57	4.4	5.22
M-4	Tolueno	1.06	1.18	1.80
M-5	2-Metilpentano	1.54	1.39	2.11
M-6	N-Butano	2.77	2.42	3.73
M-7	1,2,4-Trimetilbenzeno	1.98	0.54	3.89
M-8	N-Pentano	2.44	2.16	3.22
M-9	2,3,4-Trimetilpentano	2.38	3.80	2.28
M-10	2,3,3-Trimetilpentano
M-11	3-Metilpentano	1.32	1.57	2.13
M-12	O-Xileno	1.33	0.71	2.52
M-13	Etilbenzeno	0.67	4.4	1.71
M-14	Benzeno	1.46	2.36	0.99
M-15	P-Xileno	2.63	1.18	3.23
M-16	2,3-Dimetilbutano	1.90	2.92	2.34
M-17	N-Hexano	2.99	2.74	3.87

M-18	1-Metil-3-Etilbenzeno
M-19	1-Metil-4-Etilbenzeno
M-20	3-Metilhexano
M-21	2-Metilhexana	1.94	2.11	2.69
M-22	Etanol	1.95	2.13	2.25

4.2 POTENCIAIS TERMODINÂMICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (u , h , g)

Como foi mencionado durante a metodologia, o cálculo de frequências para cada molécula, forneceu propriedades termodinâmicas das mesmas. Dentre estas propriedades, foram obtidos dados referentes às parcelas de energia interna e os potenciais termodinâmicos h e g das moléculas. Na análise da grandeza u , consideraram-se três parcelas de energia para cada molécula, foram estas, a energia de cada molécula a zero kelvin, também conhecida como Energia no Ponto-Zero (ZPE), a energia de translação ($u_{trans.}$), a energia de rotação ($u_{rot.}$) e a energia de vibração atômica ($u_{vib.}$). Assim, genericamente tem-se a seguinte equação (JOSEPH, 2000; MCQUARRIE, 1999):

$$u = ZPE + u_{trans} + u_{rot} + u_{vib} . \quad (56)$$

No output dos cálculos de frequências do Gaussian 09W, observou-se que as energias de vibração representam aproximadamente toda a grandeza u , onde, $u_{vib.} = \sum \pi \hbar \nu$, com \hbar sendo a constante reduzida de Planck e ν a frequência de vibração atômica. O Figura 9, em unidades de kJ/mol, mostra a média ponderada da grandeza u de cada combustível, em temperaturas entre $0.5K - 1500K$. Podemos observar que os valores médios de u aumentam gradativamente com a temperatura.

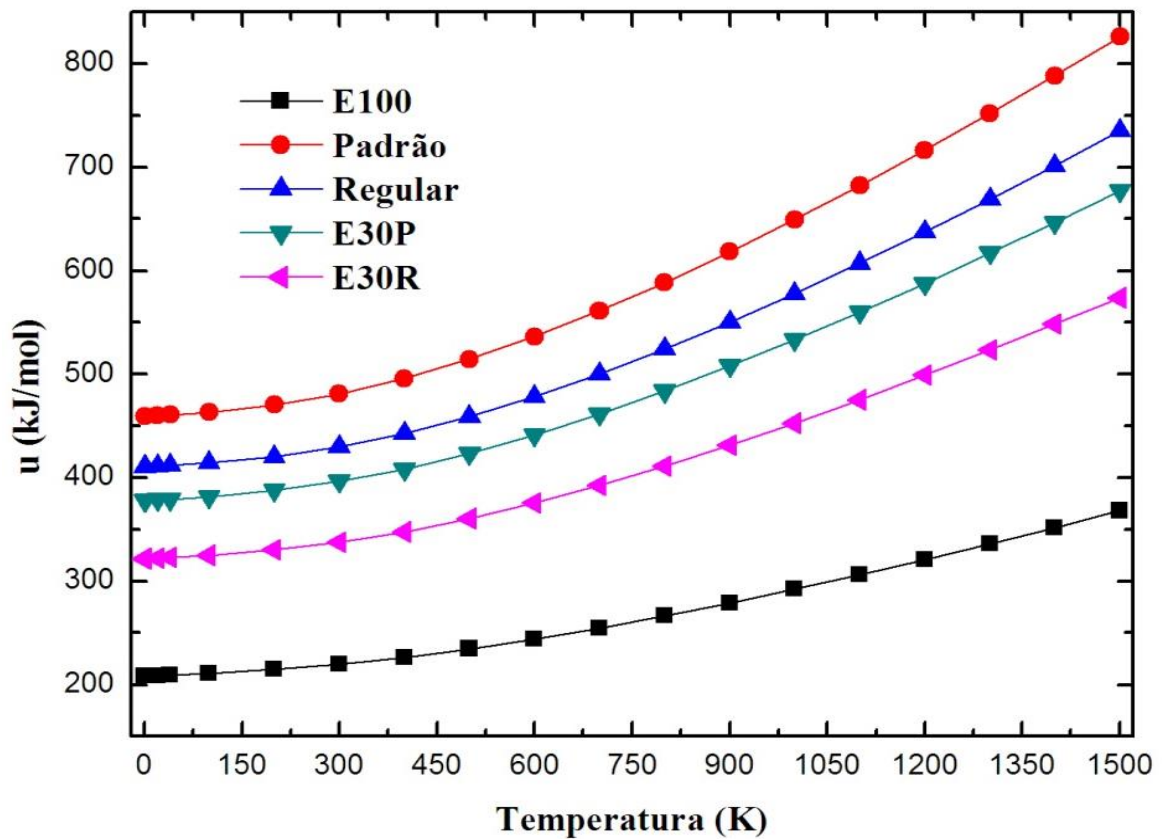


Figura 9 - Energia térmica versus temperatura.

FONTE: Elaborada pelo Autor.

Este comportamento já era esperado uma vez que na eq.(56), excerto pelo termo ZPE , todas as parcelas são proporcionais à temperatura. Assim, para a temperatura de 600K, a adição os valores de u obtidos para o Etanol, com o peso estatístico de 30%, na média ponderada dos valores de u dos combustíveis Padrão e Regular, acaba por reduzir a energia térmica dos combustíveis resultantes E30P e E30R, em valores de $\Delta u_P = -95.12 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta u_R = -102.72 \text{ kJ/mol}$, respectivamente. Além de que os valores de u dos cinco combustíveis se relacionam da seguinte maneira para a temperatura $T = 600\text{K}$:

$$\text{Regular} > \text{Padrão} > \text{E30P} > \text{E30R} > \text{E100}.$$

Para o cálculo da Entalpia consideramos a relação termodinâmica onde h é dado pela eq.(57). Onde k_B a constante de Boltzmann:

$$h = u + k_B T . \quad (57)$$

A partir da Figura 10 verifica-se que a adição dos resultados do combustível E100 às médias ponderadas dos combustíveis Padrão e Regular para obter a entalpia dos combustíveis E30P e E30R, implica na redução das entalpias destes combustíveis em todas as temperaturas estudadas. A variação média de entalpia sofrida pelo E30P e E30R foi respectivamente de $\Delta h_P = -58.61 \text{ kJ/mole}$ e $\Delta h_R = -51.43 \text{ kJ/mol}$ para a temperatura de 600K e a medida em que a temperatura aumenta essas variações ficam maiores.

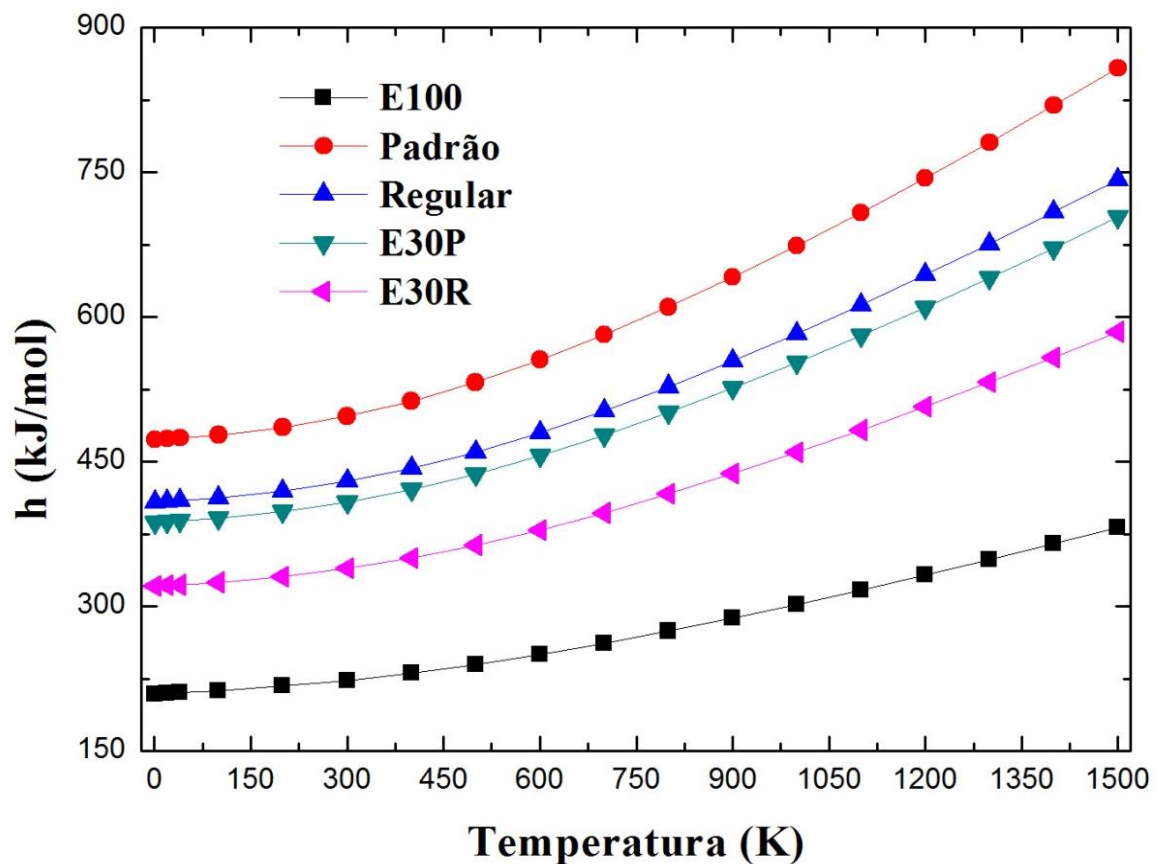


Figura 10 - Entalpia molar versus temperatura.

FONTE: Elaborada pelo Autor.

Em todas as temperaturas calculadas, as variações de cada componente foram positivas, $\Delta h > 0$, isso significa que todas as moléculas estudadas neste trabalho ficam suscetíveis a reações endotérmicas quando submetidas ao aumento da temperatura. Consequentemente, os resultados de h mostram que para as médias ponderadas dos combustíveis também apresentam variações positivas quando submetidas às condições similares à da etapa de injeção de combustíveis e biocombustíveis na câmara de combustão. Verificou-se também, que os valores de h dos cinco combustíveis relacionam-se da seguinte maneira para a temperatura $T = 600\text{K}$:

Padrão > Regular > E30P > E30R > E100.

Do mesmo modo, ao analisarmos as médias ponderadas da energia livre de Gibbs para os cinco combustíveis, a qual pode ser calculada a partir da eq.(58), onde o termo referente aos valores de entropia (S) foi obtido diretamente pelos cálculos de frequências.

$$g = h - TS. \quad (58)$$

A Figura 11 mostra que os valores da energia livre de Gibbs para cada combustível decrescem com a temperatura, e tornam-se negativos ($\Delta g < 0$) para temperaturas entre $700K$ e $1000K$.

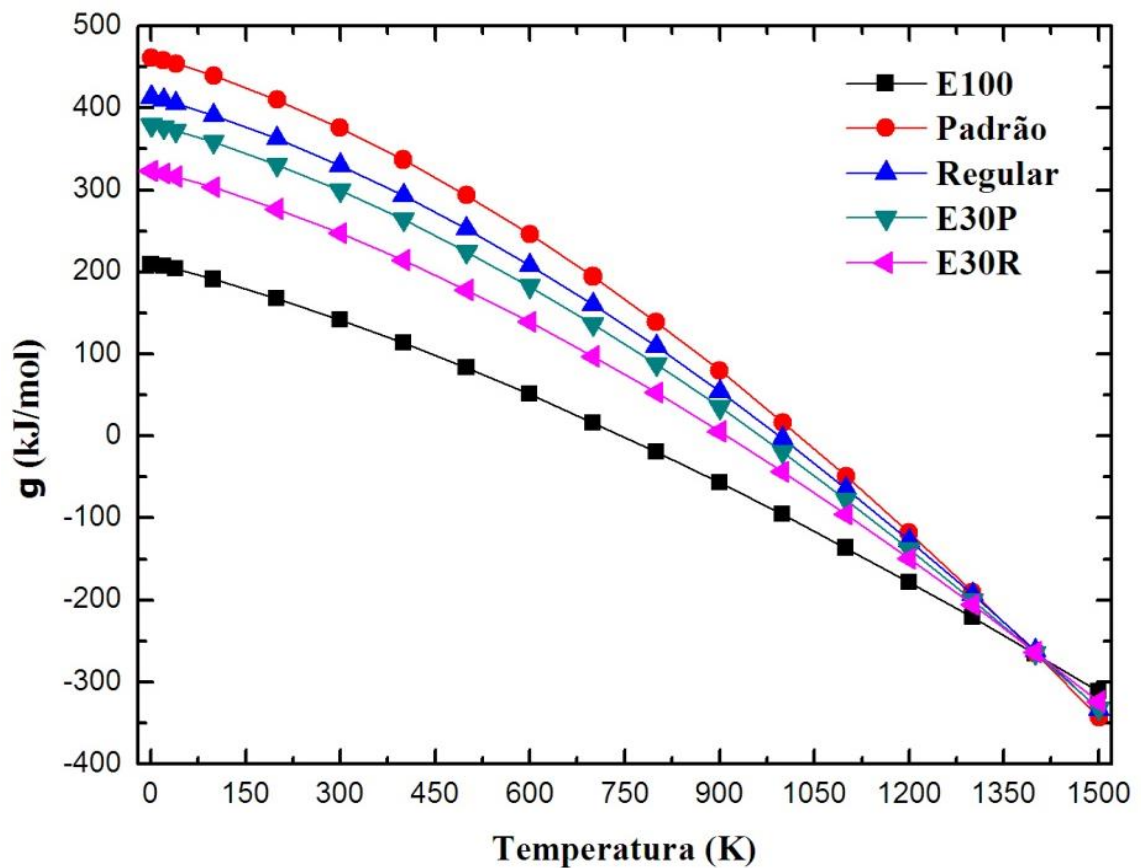


Figura 11 - Energia livre de Gibbs versus temperatura.

FONTE: Elaborada pelo Autor.

Este tipo de resultado implica que as interações e reações que venham a ocorrer com tais combustíveis, tornam-se espontâneas à medida que a temperatura aumenta. Portanto todos os combustíveis, assim como seus componentes majoritários, são suscetíveis a reagir quimicamente (RIOS *et al.*, 2014).

A relação entre os valores da energia livre g de cada combustível para temperaturas entre $0.5K-1300K$ é dada por:

$$\text{Padrão} > \text{Regular} > \text{E30P} > \text{E30R} > \text{E100}.$$

Porém, para a temperatura de $1400K$ todos os combustíveis apresentam a mesma energia livre de Gibbs, com o valor de $g = -264 \text{ kJ/mol}$. Como consequência deste ponto, para a temperatura de $1500K$ a sequência dos valores de g , para os combustíveis, passa a ser:

$$\text{E100} > \text{E30R} > \text{E30P} > \text{Regular} > \text{Padrão}.$$

Desta forma, podemos entender que o gás de etanol diminui a energia livre de Gibbs da gasolina, e esta redução fica ainda maior a medida que a temperatura se aproxima de zero-kelvin.

Também foram realizados cálculos de regressão numérica para obter os coeficientes das equações apresentadas na Tabela 2. Estas equações são válidas para temperaturas entre $200K$ a $1000K$. A eq.(59) foi obtida a partir do modelo proposto por YOUNG *et al.*, 2011 para um gás ideal. Enquanto que as equações (60) e (61) foram calculadas analiticamente através das relações termodinâmicas de Maxwell dadas por $C_{P,m} = -T(\partial^2 g / \partial T^2)_P$ e $C_{P,m} = (\partial h / \partial T)_P$.

Atualmente quando introduzidos na câmara de combustão, os combustíveis na fase gasosa se comportam, aproximadamente como um gás ideal, uma vez que, durante a etapa de injeção do combustível, as partículas injetadas sofrem grandes rarefações, diminuindo consideravelmente as interações intermoleculares, podendo então, ser comparados a um gás ideal. Na tabela 2 apresentados os coeficientes termodinâmicos para os combustíveis Padrão, Regular, E30P e E30R.

Tabela 3 - Coeficientes de equações termodinâmicas. Válidos para temperaturas entre 200K - 1000K.

$C_p (J/mol.K) = a + b(10^{-3}T) + c(10^5T^{-1}) + d(10^7T^{-2})$ (59)						
	a	b	c	d		
E100	128.735	50.417	-0.361	0.379		
Padrão	309.738	106.880	-0.944	0.957		
Regular	296.150	96.787	-0.908	0.924		
E30P	250.850	88.507	-0.754	0.769		
E30R	222.712	76.442	-0.668	0.685		
$h (kJ/mol) = a.T + b(5.10^{-4}T^2) + c(10^5 \ln(T)) - d(10^7T^{-1}) + e$ (60)						
	a	b	c	d	e	
E100	0.2349	0.06297	-7.3054E-4	8.37103E-4	725.87653	
Padrão	0.36355	0.08659	-0.0012	0.00132	1113.96077	
Regular	0.33251	0.07754	-0.00111	0.00123	1025.974	
E30P	0.32169	0.0789	-0.00104	0.00116	987.69977	
E30R	0.28969	0.07115	-9.42533E-4	0.00106	894.33306	
$g(kJ/mol) = -a.T \ln(T) - b(5.10^{-4}T^2) + c(10^5 \ln(T)) + d.T + e(10^6T^{-1}) + f$ (61)						
	a	b	c	d	e	f
E100	0.15227	0.0378	-4.8851E-4	0.89008	-5.82084E-4	425.21723
Padrão	0.36808	0.07516	-0.00125	2.46079	-0.00145	1010.36276
Regular	0.32367	0.07026	-0.00111	2.14239	-0.00129	899.22955
E30P	0.29787	0.06301	-0.00101	1.94977	-0.00117	819.98899
E30R	0.24848	0.05602	-8.37841E-4	1.59305	-9.7725E-4	691.29901

4.3 DEPENDÊNCIAS DA REATIVIDADE ($\partial g/\partial T$) E ENTROPIA (S) COM A TEMPERATURA

Com o objetivo de analisar a evolução da reatividade química e a volatilidade entre os combustíveis estudados neste trabalho, calculou-se a derivada da energia livre de Gibbs ($\partial g/\partial T$) e a entropia dos mesmos. Estes resultados são mostrados nas Figuras 12 e 12. Vale ressaltar que, o termo $\partial g/\partial T$ é inversamente proporcional ao número de octanagem de combustíveis. Portanto, como os valores de $\partial g/\partial T$ decrescem com a temperatura menor é o índice de octanagem dos combustíveis e mais reativos eles são. Assim, o etanol pode diminuir a reatividade da gasolina e aumentar o seu índice de octanagem. Isto pode ser observado quando os combustíveis Padrão e Regular são comparados aos combustíveis E30P e E30R, respectivamente, na figure 8.

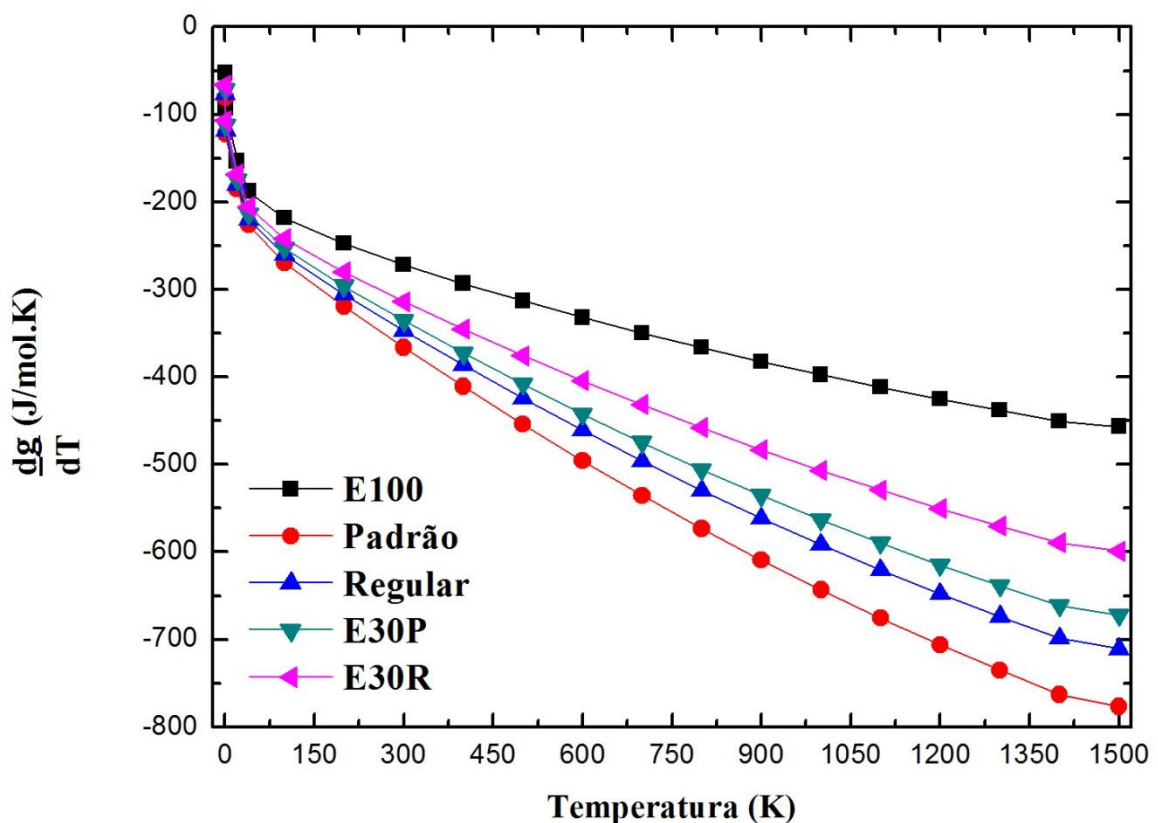


Figura 12 - Derivada da energia livre de Gibbs versus temperatura.

FONTE: Elaborada pelo Autor.

A diferenças de reatividade a temperatura de $600K$, é dada por $\Delta g_P = 53.21J/mol.K$ e $\Delta g_R = 56.53J/mol.K$ para os combustíveis E30P e E30R, respectivamente. Verificou-se que a reatividade cresce com a temperatura e reduz significativamente em baixas temperaturas

(menores que $40K$), onde praticamente todos os combustíveis apresentam os mesmos valores de $\partial g/\partial T$. A relação entre os valores de $\partial g/\partial T$ para cada combustível na temperatura de $600K$ é dada por:

$$E100 < E30R < E30P < Regular < Padrão.$$

Por outro lado, a entropia dos componentes majoritários dos combustíveis está diretamente associada à volatilidade de cada componente. Desta forma, podemos verificar a partir da Figura 13 que os valores de S dos cinco tipos de combustíveis discutidos neste trabalho crescem à medida que a temperatura aumenta.

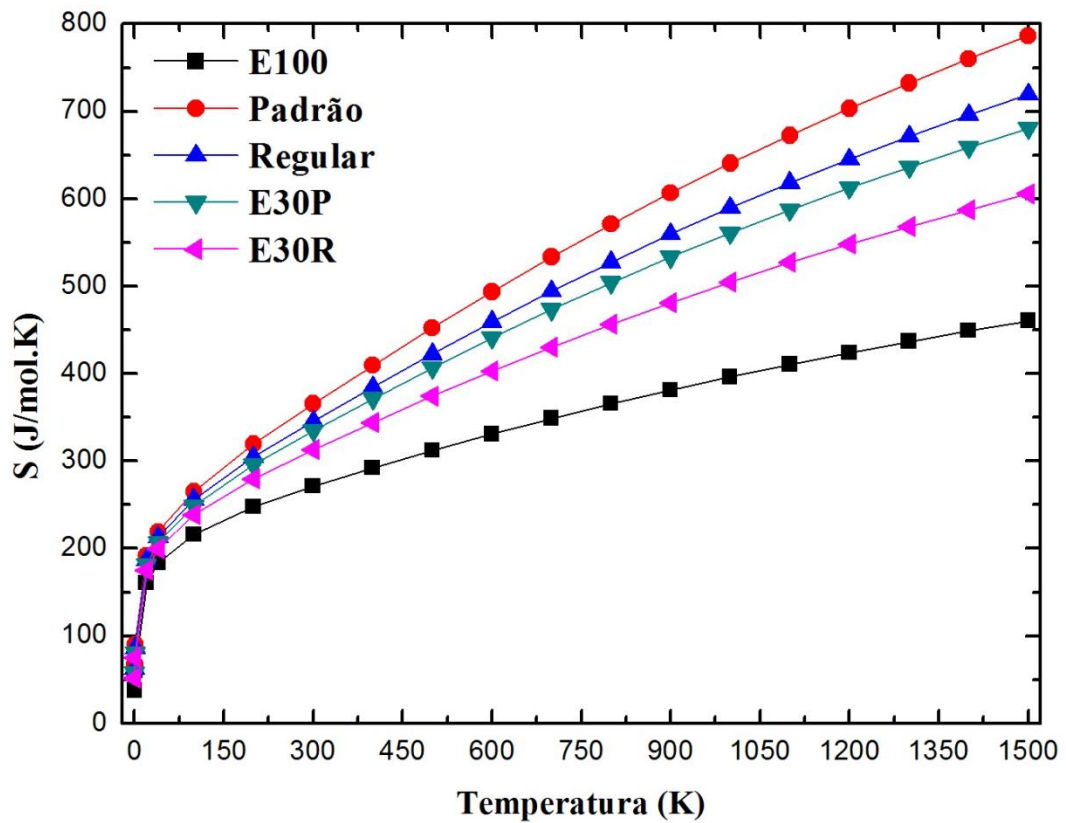


Figura 13 - Entropia versus temperatura.

FONTE: Elaborada pelo Autor.

As variações são significativamente mais intensas para baixas temperaturas ($T < 40K$). Observamos que o combustível E100 apresenta menores valores de S e, conseqüentemente, menor volatilidade para esta faixa de temperatura $0.5K - 1500K$.

Além de que, a adição de etanol nas gasolinas Padrão e Regular, para a produção dos combustíveis E30P e E30R, reduziu a entropia deste, mostrando que o etanol possui eficácia no aumento do potencial antidetonação da gasolina. Para a temperatura de $600K$ esta redução nos valores de S para foi de $\Delta S_P = 53.07J/mol.K$ e $\Delta S_R = 56.39J/mol.K$, respectivamente. Para todas as temperaturas a relação entre a entropia dos combustíveis é dada por:

$$E100 < E30R < E30P < Regular < Padrão.$$

5 CONCLUSÃO

Após utilizar o método DFT para simular e obter propriedades termodinâmicas das componentes moleculares majoritárias dos combustíveis E100, Padrão, Regular, E30P e E30R na fase gasosa, foi possível verificar a influência que a adição de etanol na gasolina pode causar. Através do estudo da $\partial g/\partial T$, percebeu-se que o etanol reduz a reatividade da gasolina, aumentando o seu potencial antidetonação, o qual está associado ao índice de octanagem do mesmo. Efeito similar ocorre com os resultados de entropia, a partir dos quais, obtemos como resultado a volatilidade dos combustíveis. O efeito do etanol nas misturas E30P e E30R é o de reduzir os valores de entropia.

Assim, tanto a $\partial g/\partial T$ quanto a S da gasolina é reduzida para toda a faixa de temperatura estudada. Porém, para baixas temperaturas, próximas de $40K$, todos combustíveis apresentam valores muito próximos de $\partial g/\partial T$ e S .

Em complemento, foram analisadas as propriedades termodinâmicas dos combustíveis a temperaturas muito baixas, o que fornecerá informações que poderão ser utilizadas no desenvolvimento de tecnologias, cujo funcionamento se dará em regiões com temperatura extremamente baixas, tal como ocorre em países muito frios ou ainda em partes escuras da Lua, aonde as sondas com placa Solar não funcionam e há necessidade de instalar mecanismo de funcionamento híbrido.

Verificou-se que os três métodos computacionais apresentam ótima concordância entre os valores teóricos e experimentais fornecidos pelo NIST, o erro médio nos resultados de cada componente majoritário obtido pelo método DFT está entre 0.66% - 3%, enquanto que para o PM3 0.54%-4.4% e para o PM6 é de 0.99%-5.22%. Estes desvios mostram que o método PM3 é mais eficiente no cálculo de propriedades termodinâmica de combustíveis e biocombustíveis na fase gasosa, pois fornece resultados com pequeno erro e com baixo custo computacional.

Portanto, a metodologia proposta neste trabalho apresenta-se como uma boa ferramenta para a realização de estudo sobre o potencial antidetonação de combustíveis na fase gasosa, bem como outras propriedades termodinâmicas, descrevendo o comportamento dos combustíveis em etapas de injeção em câmaras de combustões.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, N.M. Background hydrocarbon vapor concentration study for fuels storage tanks. **Geoscience Consultants Ltd**; 1988; U.S. EPA Contract#68-03-3409)

ALEIXO, V.F.P. **Aplicação de métodos teóricos na investigação da transferência auto-consistente de elétrons em nano-retificador orgânico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2009.

ANAND, T.N.C.; MOHAN A.M.; RAVIKRISHNA R.V. Spray characterization of gasoline-ethanol blends from a multi-hole port fuel injector, **Fuel**, v. 102, p. 613–623, 2012.

ANDERSON, J.E.; DICICCO, D.M.; GINDER, J.M.; KRAMER, U.; LEONE, T.G.; RANEY-PABLO, H.E.; WALLINGTON, T.J. High octane number ethanol–gasoline blends: Quantifying the potential benefits in the United States, **Fuel**, v. 97, p. 585–594, 2012.

ATKINS, P.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. **Quanta, Matter, and Change, A molecular approach to physical chemistry**, ed. W. H. Freeman and Company, New York, 2009.

BURKE, K. **The ABC of DFT**, Department of Chemistry, University of California, Irvine, 2007.

BURRI, J.; CROCKETT, R.; HANY, R.; RENTSCH, D. Gasoline composition determined by ¹H NMR spectroscopy, **Fuel**, v. 83, p. 187–193, 2004.

CALLEN, H.B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**, ed. New York: John Wiley & Sons, 2nd edition, 1985.

CHAGAS, A.L.S. Biocombustíveis. **Equipe de Coordenação do Projeto Economia de Baixo Carbono-EBC**, São Paulo, 2012.

CHARALAMBIDES, A.G. Homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines, **Advances in Internal Combustion Engines and Fuel Technologies**, p. 121-148, 2013.

Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-internal-combustion-engines-and-fuel-technologies/homogenous-charge-compression-ignition-hcci-engines>

CHEN, R.; NISHIDA K. Spray evaporation of ethanol–gasoline-like blend and combustion of ethanol–gasoline blend injected by hole-type nozzle for direct-injection spark ignition engines, **Fuel**, v. 134, p. 263–273, 2014.

CRUZ, R.C. **DFT: Uma Implementação Numérica**, Resumo, p. 1-7, 2013. Disponível em: < <http://www.ifsc.usp.br/~hoyos/courses/2014/FCM0102/daCruz.pdf>>. Acesso em: 19/02/2015.

DEBRA, F.; WILLIAM, C.; ROBERT, B.; GEOFFREY, L.; MARCEL, M.; GRAEME, P. Investigations of primary and secondary amine carbamate stability by H NMR spectroscopy for post combustion capture of carbon dioxide, **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 54, p. 183–191, 2012.

EISBERG, R.M.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. ed. Elsevier, Rio de Janeiro, 1979.

FERMI, E. Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo, **Atti della Accademia Nazionale dei Lincei**, v.6, p. 602–607, 1927.

FREIRE, JR.O.; PESSOA, JR.O.; BROMBERG, J.L. **Teoria Quântica: Estudos Históricos e Implicações Culturais**, ed. EDUEPB/Livraria da Física, 1ª edição, 2011.

Gaussian 09W, Revision A.1, FRISCH, M.J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B.; SCUSERIA, G.E.; ROBB, M.A.; CHEESEMAN, J.R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G.A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H.P.; IZMAYLOV, A.F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J.L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR, J.A.; PERALTA, J.E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J.J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K.N.; STAROVEROV, V.N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J.C.; IYENGAR, S.S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J.M.; KLENE, M.; KNOX, J.E.; CROSS, J.B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R.E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A.J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.;

OCHTERSKI, J.W.; MARTIN, R.L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V.G.; VOTH, G.A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J.J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A.D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J.B.; ORTIZ, J.V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

HILEMAN, J.I.; DONOHOO, P. E.; STRATTON, R.W. Energy content and alternative jet fuel viability, **Journal of Propulsion and Power**, v. 6, p. 1184-1196, 2010.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas, **Physical Review**, v. 136, p. 864-871, 1964.

HUBER, G.W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 4044-4098, 2006.

HYPERCHEM (TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601; www.hyper.com.

ILDIZ, G.O.; AKYUZ, S. Conformational analysis and vibrational spectroscopic studies on daps one, **Optics and Spectroscopy**, v. 5, p. 495–504, 2012.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**, ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 1st, 2007.

JOSEFREDO, R.; PLIEGO J.R. Modelos contínuos do solvente: fundamentos, **Química Nova**, v. 29, p. 535-542, 2006.

JOSEPH, W.O. **Thermochemistry in Gaussian**, 2000.

KIMA, Y.J.; SOHNA, C.H.; HONGB, M.; LEEB, S.Y. An analysis of fuel–oxidizer mixing and combustion induced by swirl coaxial jet injector with a model of gas–gas injection, **Aerospace Science and Technology**, v. 37, p. 37–47, 2014.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects, **Physical Review**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.

KREAMER D.K.; STETZENBACH, K.J. Development of a standard, pure-compound base gasoline mixture for use as a reference in field and laboratory experiments, **Ground Water Monitoring Review**, p. 135–145, 1990.

KUBICKI, J.D.; HALADA, G.P.; JHA P.; PHILLIPS B.L. Quantum mechanical calculation of aqueous uranium complexes: carbonate, phosphate, organic and biomolecular species. **Chemistry Central Journal**, v. 3, p. 1-29, 2009.

LASEMAN, W.G. Water contamination by gasoline permeating a polybutylene pipe, **Journal of Water Works Association**, p. 39-43, 1986.

LEITE, R.C.; CORTEZ, L.A.B. O Etanol combustível no Brasil. ministério das relações exteriores, **Editora Gráfica Ltda**, p. 61-75, 2007.

LINSTROM, P.J.; MALLARD, W.G. Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (recuperadas 1 janeiro 2015)

MANINA, J.; BARDIB, M.; PICKETTA, L.M.; DAHMSA, R.N.; OEFELEINA, J.C. Microscopic investigation of the atomization and mixing processes of diesel sprays injected into high pressure and temperature environments. **Fuel**, v. 134, p. 531–543, 2014.

MCQUARRIE, D.A.; SIMON, J.D. **Molecular Thermodynamics**, ed. University Science Books, 1999.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248–268, 2006.

MEI, Z-G.; STAN, M.; PICHLER, B. First-principles study of structural, elastic, electronic, vibrational and thermodynamic properties of UN, **Journal of Nuclear Materials**, v. 440, p. 63–69, 2013.

MELO, T.C.C.; MACHADO G.B.; MATIAS, F.A.S. **Comparação entre os modelos de combustão wiebe e fractal para simulação computacional de um motor flex operando com diferentes misturas de gasolina-etanol**, CENPES – PETROBRAS, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, 2014.

MODELLI, A.; MUSSONI, L.; FABBRI, D. Article previous article next article table of contents electron affinities of polycyclic aromatic hydrocarbons by means of B3LYP/6-31+G* calculations, **Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 6482–6486, 2006.

MORGON, N.H.; CUSTODIO, R. **Teoria do Funcional de Densidade**, Departamento de Físico-Química - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, São Paulo, 1994.

PAULI, W. Exclusion principle and quantum mechanics, **Nobel Lecture**, 1946.

RIOS, S.M.; BARQUÍN, M.; NUDELMAN, N.S. Characterization of oil complex hydrocarbon mixtures by HSQC-NMR spectroscopy and PCA, **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 27, p. 352-357, 2014.

SAINBAYAR, A.; VOSMERIKOV, A.V.; NORDOV, E. GOLOVKO A.K. Study on individual hydrocarbon's composition of gasoline fraction of tamsgbulag oil - Mongolia, **Journal of Korean Industry Engineering Chemical.**, v. 16, p. 21-27, 2004.

SAKURAI, J.J. **Advanced Quantum Mechanics**, ed. Addison Wesley, California, 2nd edition, 2010.

SALINAS, S. **Introdução à Física Estatística**, ed. Edusp, 2^a edição, 2005.

SANTOS, C.T. **Influência da adoção do carro flex fuel na estratégia competitiva dos distribuidores de combustíveis**. 2011. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo - USP, Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, 2011.

STEWART, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. **Journal of Computational Chemistry**, v. 10, p. 209-220, 1989.

STEWART, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications, **Journal of Computational Chemistry**, v. 10, p. 221-264, 1989.

STEWART, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, **Journal of Molecular Modeling**. v. 13, p. 1173–1213, 2007.

SICHEL, J.M.; WHITEHEAD, M.A. Semi-empirical all valence electrons SCF-MO-CNDO theory, **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 11, p. 220-238, 1968.

SILVA, S.J.S. **Transporte eletrônico e quiralidade molecular: um estudo de dispositivos orgânicos em sistemas de dois terminais**. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, 2010.

SYMON, K.R. *Mechanics*, ed. Addison-Wesley, 2nd edition, 1961.

THOMAS, L.H. The calculation of atomic fields, **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, p. 542–548, 1927.

UTHUPPAN, J.; SONI, K. Conformational analysis: a review, **International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research**, v. 4, p. 34-41, 2013.

VIANNA, J.D.M.; CANUTO, S.; FAZZIO, A. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos**, ed. Livraria da Física, 1^a edição, 2004.

YOUNG, D.; SHIJ, JIA-QI. Z.; ZUN-YAO, W. Thermodynamic properties and relative stability of Polyhydroxylated Dibenzo-p-dioxins calculated by density functional theory, **Chinese Journal of Structural Chemistry**, v. 30, p. 354-361, 2011.

ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. **Chemical Reviews**, v. 91, p. 651–667, 1991.

ZHUANG, Y.; HONG, G. Effects of direct injection timing of ethanol fuel on engine knock and lean burn in a port injection gasoline engine. **Fuel**, v. 135, p. 27–37, 2014.

APÊNDICE A – Dados teóricos e experimentais das propriedades termodinâmicas referentes aos componentes majoritários dos combustíveis: Padrão, Regular, E30P, E30R e E100.

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)								
T (K)	M-1 2-Metil-Butano				M-2 m-Xileno			
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	EXP
0,5	31,6	31,2	36,4	--	36,9	31,2	36,4	--
1	32,5	32	34,6	--	37,5	34,6	40,3	--
20	34,5	33,3	34,8	--	42,6	37	46,6	--
40	41	39,4	44,6	--	51,1	43,3	52,7	--
100	59,2	57	63,6	--	66,5	58,2	67,7	--
200	85,7	82,6	87,8	84,9	95,3	86,3	96,6	87,2
300	115,6	112,5	117,6	119,5	132,9	123,1	134,9	126,6
400	147,7	145,6	151,9	152,8	172	161,4	175	167,1
500	178,8	177,3	184,9	183,2	207,6	196,3	211,4	202,9
600	206,4	204,9	213,8	210	237,7	225,8	242,2	232,8
700	230,2	228,5	238,4	233	262,8	250,5	267,9	257,7
800	250,8	248,7	259,4	253,1	283,9	271,3	289,3	278,6
900	268,6	266,1	277,2	270,7	301,6	288,9	307,3	296,2
1000	284,1	281,2	292,5	286,1	316,8	303,9	322,4	311,2
1100	297,6	294,4	305,5	299,5	329,8	316,8	335,2	324,1
1200	309,3	305,8	316,6	311,2	341,1	327,9	346	335,1
1300	319,6	315,7	326,1	322,1	350,8	337,6	355,2	344,6
1400	328,5	324,4	334,3	330,5	359,2	345,9	363,1	352,8
1500	332,6	328,5	338,1	338,9	363,1	349,8	366,7	359,8

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)								
T(K)	M-3 Iso-Octano				M-4 Tolueno			
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	EXP
0,5	15,8	31,2	31,2	--	36,4	31,2	36,4	--
1	25	32,2	52,8	--	35,3	32,7	34,6	--
20	37,1	35,7	66,6	--	36,4	36,6	32,9	--
40	49,6	48	71,9	--	41,1	41,5	34,9	--
100	82,8	79,4	106,8	--	51,3	52,2	45	--
200	131,8	125,2	152,2	130,5	73,7	74,8	68	69,8
300	183,3	176	203,3	189,4	105,6	106,5	100,6	104,4
400	235,1	228,8	258,2	244,6	139,3	139,8	134,9	139,9
500	283,8	278,3	309,7	293,4	169,5	169,7	165,8	170,8
600	326,4	321,2	354,2	335,5	194,7	194,7	191,8	196,2
700	363	357,7	391,9	371,9	215,5	215,3	213,3	217
800	394,4	388,9	423,9	403,3	232,7	232,6	231,2	234,3
900	421,6	415,7	451,1	430,5	247,2	247,2	246,2	248,9
1000	445,2	438,9	474,3	454,8	259,5	259,6	258,7	261,2
1100	465,7	459	494	475,7	270	270,2	269,3	271,8
1200	483,5	476,5	510,9	494,5	279,1	279,3	278,3	280,8
1300	499	491,8	525,3	510,4	286,9	287,2	285,9	288,5
1400	512,5	505	537,7	527,1	293,7	294	292,3	295,2
1500	518,8	511,2	543,5	539,7	296,8	297,2	295,3	301

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)								
T (K)	M-5 2-Metil-Pentano				M-6 n-Butano			
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	EXP
0,5	21	41,6	31,2	--	31,6	36,4	36,4	--
1	27,4	42,5	32,3	--	32,5	34,6	34,6	--
20	35,6	43,9	37,3	--	33,9	34,1	34,3	
40	45,5	53	51,1	--	38,6	40,1	41,4	--
100	68,9	75,8	74,4	--	51,3	52,7	54,6	--
200	100,6	106	103	101,3	69,9	69,6	71,4	76,4
300	136,1	141,4	138,6	143	92,4	91,5	94	98,9
400	174,7	180,8	179,6	183,5	118,1	117,7	124,4	124,7
500	212	218,7	219	219,8	143,4	143,3	148,4	148,6
600	244,9	251,7	253,5	251	166	165,8	170,2	169,2
700	273,3	279,8	282,8	277,4	185,6	185,1	192,5	187
800	297,8	303,8	307,7	300,4	202,6	201,6	209,8	202,3
900	318,9	324,5	328,9	320	217,4	215,9	224,6	215,7
1000	337,3	342,4	346,9	337,2	230,2	228,3	237,2	227,3
1100	353,2	357,9	362,3	351,8	241,4	239,1	248	237,4
1200	367,1	371,3	375,4	364,8	251,1	248,6	257,2	246,2
1300	379,1	383,1	386,6	376,5	259,6	256,8	265,2	253,9
1400	389,6	393,3	396,3	389,1	267	263,9	272	260,5
1500	394,5	398	400,8	397,4	270,4	267,3	275,1	266,4

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)								
T(K)	M-7 1,2,4-Trimetilbenzeno				M-8 n-Pentano			
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	EXP
0,5	36,9	36,4	36,4	--	31,6	41,6	36,4	--
1	35,7	35,6	36,4	--	32,5	41,4	34,8	--
20	37,5	39,3	41	--	34,7	43,6	36,7	--
40	49,2	52,4	54,7	--	43,1	53,5	48,2	--
100	75	76,5	79,4	--	61,5	70,9	65,7	--
200	113,4	112,3	115,9	113,1	85,2	92,5	86,7	93,5
300	157,4	155	160,3	155	113,2	120,2	115	120,6
400	202,1	198,9	206,4	198,5	145,3	153	149,2	152,5
500	242,9	239	248,3	238	176,7	184,9	182,5	182,5
600	277,7	273,2	284,1	271,7	204,7	212,8	211,8	208,7
700	306,9	302	313,9	300,2	228,9	236,6	236,8	231,3
800	331,6	326,3	338,9	324,3	249,7	256,9	258,1	250,6
900	352,5	346,9	360	344,8	267,8	274,4	276,2	266,9
1000	370,4	364,6	377,7	362,3	283,5	289,6	291,6	281,5
1100	385,8	379,9	392,7	377,3	297,1	302,7	304,8	293,7
1200	399,1	393	405,4	390,2	309	314,2	316	304,6
1300	410,6	404,4	416,2	401,4	319,3	324,2	325,6	313,8
1400	420,6	414,3	425,5	411	328,2	332,9	333,9	322,1
1500	425,2	418,9	429,8	419,3	332,4	336,9	337,7	330,5

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)									
T (K)	M-9				M-10				
	2,3,4-Trimetilpentano				2,3,3-Trimetilpentano				
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	EXP	
0,5	31,6	31,2	31,2	--	31,6	31,2	36,4	--	
1	33,7	34,6	33,2	--	33,6	32	34,8	--	
20	39,1	41,7	40,1	--	38,9	33,9	37,3	--	
40	50,6	52,6	56,7	--	51,6	44,2	56	--	
100	81,5	78,6	89,6	--	84,3	75,3	92,4	--	
200	129,4	121,1	134,2	123,6	132,8	122	137,4	--	
300	180,7	171,8	184,8	192,7	183,9	173,8	187,9	--	
400	232,8	225,5	239,6	247,6	235,5	229,3	241,5	--	
500	284,3	275,9	291,3	294,4	283,9	277,1	293,7	--	
600	324,8	319,5	336,1	334,3	326,4	320,2	336	--	
700	359,1	356,5	374,2	369	362,8	357,1	375,8	--	
800	393,3	388	406,4	398,7	394,2	388,5	407,8	--	
900	420,7	415,1	433,9	424,6	421,3	415,5	435	--	
1000	444,4	438,5	457,2	447,2	444,8	438,8	458,1	--	
1100	465	458,8	477,1	467,3	465,3	459	477,8	--	
1200	482,9	476,4	494	484,5	483,1	476,6	494,7	--	
1300	498,5	491,7	508,5	502	498,6	491,9	509,1	--	
1400	512	505	521	514,6	512,1	505,2	521,5	--	
1500	518,3	511,2	526,8	527,1	518,4	511,4	527,2	--	

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)									
T(K)	M-11 3-Metilpentano				M-12 o-Xilene				
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	EXP	EXP
0,5	36,9	36,4	31,2	--	36,9	31,2	31,2	--	
1	35,3	34,6	32,2	--	35,1	32,2	32,1	--	
20	36,2	34,1	36,5	--	33,9	35,2	35,4	--	
40	46,9	43,2	56,8	--	40,7	43,4	44,9	--	
100	69,7	66,1	76,7	--	60,6	62,3	64,7	--	
200	100,9	97,3	98,9	98,9	92,8	92,7	95,4	96	
300	136,3	133,2	138,5	140,8	131,7	130,4	134,2	133,2	
400	174,9	173,1	179,5	181,1	171,4	169,2	174,6	171,6	
500	212	211,1	219	217,4	207,2	204,3	211,1	206	
600	244,9	244,1	253,4	248,9	237,5	234	242	235,1	
700	273,3	272,2	282,7	275,7	262,6	258,7	267,7	259,5	
800	297,7	296,2	307,6	298,7	283,7	279,5	289,2	280	
900	318,9	316,8	328,8	318,8	301,5	297,1	307,2	297,4	
1000	337,2	334,7	346,9	335,9	316,7	312,2	322,3	312,2	
1100	353,1	350,1	362,3	351	329,8	325,1	335,1	324,9	
1200	367	363,6	375,4	364	341	336,2	345,9	335,8	
1300	379	375,3	386,6	376,5	350,7	345,9	355,2	345,2	
1400	389,5	385,4	396,3	384,9	359,1	354,2	363	353,3	
1500	394,4	390,2	400,7	397,4	363	358,1	366,7	360,3	

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)								
T (K)	M-13 Etilbenzeno				M-14 Benzeno			
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	EXP
0,5	31,6	31,2	31,2	--	31,6	36,4	31,2	--
1	32,9	32	35,2	--	32,5	34,6	32	--
20	36,7	33,3	40,7	--	33,4	32,9	32,9	--
40	43,8	38	47	--	33,6	33,4	33,4	--
100	59,5	52,8	62,6	--	38,1	38,7	39	--
200	88,3	80,7	90,9	88,5	54,2	55,5	56,2	53,1
300	127,1	118,4	129,2	128,1	81,2	82	82,8	83
400	168	158,4	170,3	169,9	110,3	110,1	111,3	113,5
500	204,9	194,6	207,7	206,5	136	134,9	136,7	139,3
600	235,9	225	239,3	236,7	157	155,4	157,9	160
700	261,5	250,2	265,6	261,5	174	172,1	175,3	176,7
800	282,8	271,3	287,5	282	187,9	185,8	189,7	190,4
900	300,8	289,1	305,8	299,3	199,5	197,4	201,6	201,8
1000	316,1	304,3	321,2	314	209,3	207,1	211,6	211,4
1100	329,3	317,3	334,2	326,5	217,6	215,5	219,9	219,5
1200	340,6	328,4	345,1	337,2	224,7	222,5	227	226,5
1300	350,3	338,1	354,5	346,4	230,9	228,7	233	232,4
1400	358,8	346,4	362,4	354,4	236,3	233,9	238,1	237,6
1500	362,7	350,3	366,1	361,2	238,7	236,4	240,4	242,1

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)								
T(K)	M-15 p-Xileno				M-16 2,3-Dimetilbutano			
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	EXP
0,5	36,9	31,2	36,4	--	36,9	36,4	31,2	--
1	36,6	33,8	34,6	--	35,4	34,6	33,1	--
20	40,9	41,3	33,4	--	36	34	38,5	--
40	50,5	50,9	37,2	--	44,5	41,7	50,9	--
100	66,6	66,3	51,5	--	67,2	63,2	74,1	--
200	95,3	94,2	80,1	87	101,3	95,4	104,8	93,1
300	133	131,1	118,3	126,8	138,5	132	141,5	140,2
400	172,1	169,5	158,4	167,4	177,1	172	182,5	181,7
500	207,7	204,3	194,8	203,3	214	210,4	221,5	218,3
600	237,8	233,9	225,6	233,2	246,5	243,3	255,5	250,2
700	262,8	258,7	251,3	258,1	274,5	271,2	284,4	277,4
800	283,9	279,4	272,8	278,9	298,7	295,2	309	301,6
900	301,7	297	290,7	296,4	319,6	315,8	329,9	322,5
1000	316,8	312,1	305,9	311,4	337,8	333,6	347,8	340,5
1100	329,9	325	318,7	324,2	353,6	349,1	363	356,9
1200	341,1	336,1	329,5	335,2	367,4	362,6	376	370,7
1300	350,8	345,8	338,7	344,7	379,3	374,3	387,2	384,9
1400	359,2	354,1	346,6	352,8	389,7	384,6	396,7	393,3
1500	363,1	358	350,2	359,9	394,6	389,3	401,2	405,8

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)								
T (K)	M-17 n-Hexano				M-18 1-Metil-3-Etilbenzeno			
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	EXP
0,5	36,9	36,4	36,4	--	31,6	36,4	36,4	--
1	35,2	35	35,3	--	34,8	37,7	39,7	--
20	36,4	37,5	39,5	--	42,6	43,4	46,7	--
40	48,8	51,1	55,1	--	53,2	54,6	56,8	--
100	71,8	72,9	76,6	--	73,7	74,9	77,3	--
200	100,3	99,1	101,9	110,5	109,1	108,4	111,2	--
300	134	132,5	135,9	143,2	153,2	151,2	155,2	--
400	172,5	171,8	176,8	181,5	199	196,3	202,1	--
500	210	210	216,5	217,2	240,8	237,5	245	--
600	243,4	243,3	251,4	248,1	276,3	272,5	281,5	--
700	272,1	271,6	281,1	274	305,9	301,8	311,9	--
800	296,8	295,7	306,3	296,2	330,8	326,3	337,3	--
900	318,2	316,4	327,7	315	351,9	347,2	358,7	--
1000	336,7	334,4	346	331,3	369,9	365	376,6	--
1100	352,8	349,9	361,5	345,1	385,4	380,3	391,8	--
1200	366,8	363,4	374,7	357,3	398,7	393,5	404,6	--
1300	378,9	375,1	386,1	368,1	410,3	404,8	415,6	--
1400	389,4	385,3	395,8	376,5	420,2	414,7	424,9	--
1500	394,3	390,1	400,3	389,1	424,9	419,3	429,2	--

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)									
T(K)	M-19				M-20				
	1-Metil-4-Etilbenzeno				3-Metilhexano				
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	PM6	EXP
0,5	31,6	36,4	31,2	--	36,9	31,2	31,2		--
1	34,6	37,7	38,1	--	35,5	32,7	32,5		--
20	42,8	44	48,6	--	37,3	37,1	38		--
40	54,3	55,3	58,2	--	50	48,2	53,1		--
100	74,6	75,1	77,8	--	77	72,2	80,4		--
200	109	108,3	111,3	--	114	107,7	115,4		--
300	152,9	151,1	155,2	--	156	150,8	157,8		--
400	198,8	196,3	202,1	--	201,4	198,1	206,2		--
500	240,6	237,5	245	--	244,9	242,8	252,4		--
600	276,2	272,5	281,4	--	283,3	281,6	292,7		--
700	305,8	301,8	311,9	--	316,2	314,4	326,8		--
800	330,7	326,4	337,3	--	344,6	342,3	355,8		--
900	351,8	347,2	358,6	--	369	366,3	380,4		--
1000	369,9	365	376,6	--	390,2	387	401,3		--
1100	385,4	380,3	391,8	--	408,6	404,9	419		--
1200	398,7	393,5	404,6	--	424,6	420,4	434,2		--
1300	410,2	404,9	415,5	--	438,5	434	447,2		--
1400	420,2	414,7	424,9	--	450,5	445,7	458,3		--
1500	424,9	419,3	429,2	--	456,2	451,2	463,5		--

APÊNDICE A1 - C_p teórico e experimental dos componentes majoritários.

C_p (J/mol.K)									
T(K)	M-21 2-Metilhexano				M-22 Etanol				
	B3LYP	PM3	PM6	EXP	B3LYP	PM3	PM6	EXP	EXP
0,5	31,6	31,2	31,2	--	31,6	31,2	36,4	--	
1	32,9	32,3	33	--	32,5	32,1	34,6	--	
20	38,2	36,9	40,6	--	33,3	34,2	33,6	--	
40	52,5	51,1	58,3	--	34,9	38,8	36,4	--	
100	80,1	78	85,3	--	41,5	46,1	41,2	--	
200	116,2	112,6	118,2	118,5	52,8	54,9	48,6	52	
300	157,1	153,6	159,4	165,3	66,4	67,2	60,9	65,4	
400	202,1	199,7	207,1	211,9	81,5	82,3	76,7	81,2	
500	245,4	243,9	253	253,8	96,3	97	92,2	95,7	
600	283,7	282,3	293	289,5	109,3	109,9	106	108,2	
700	316,7	314,9	327	319,6	120,6	120,9	117,8	118,8	
800	345	342,7	355,9	345,6	130,3	130,2	127,9	127,9	
900	369,4	366,5	380,4	367,7	138,8	138,4	136,6	135,8	
1000	390,6	387,2	401,2	386,6	146,2	145,4	143,9	142,6	
1100	409	405	419	403,3	152,7	151,6	150,3	148,6	
1200	424,9	420,5	434,1	417,5	158,3	157,1	155,7	153,9	
1300	438,8	434	447,1	430,9	163,3	161,8	160,3	158,4	
1400	450,9	445,7	458,2	443,5	167,6	166	164,2	162,5	
1500	456,5	451,2	463,3	451,8	169,7	168	166,1	166	

APÊNDICE A2 – Energia interna dos componentes majoritários.

Energia Interna (kJ/mol)											
T (K)	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11
0,5	416,9	405	637,6	333,9	491,5	343,9	478	418,1	640,1	638,4	491,6
1	416,9	405	637,6	333,9	491,5	343,9	478	418,2	640,1	638,4	491,6
20	417,4	405,6	638,1	334,4	492	344,4	478,5	418,6	640,7	638,9	492,1
40	417,9	406,4	638,7	335	492,6	344,9	479,1	419,2	641,3	639,6	492,7
100	420,2	409,2	641,7	337,2	495,3	347	482,1	421,7	644,4	642,7	495,5
200	426,5	416,1	651,5	342,3	502,8	352,1	490,4	428,1	653,9	652,6	503,1
300	435,6	426,5	666,3	350,4	513,7	359,2	503	437	668,5	667,5	513,9
400	447,9	440,9	686,4	362	528,3	368,8	520,1	449	688,2	687,6	528,6
500	463,4	459,1	711,5	376,9	546,8	381,1	541,6	464,3	713,2	712,8	547,1
600	481,9	480,6	741,2	394,6	568,9	395,8	566,9	482,6	743,2	742,5	569,2
700	502,9	504,8	774,9	414,6	593,9	412,5	595,3	503,4	776,2	776,1	594,3
800	526,1	531,3	811,9	436,4	621,6	431,1	626,4	526,5	813,1	813,1	622
900	551,2	559,7	851,8	459,9	651,6	451,2	659,7	551,5	852,9	853	651,9
1000	577,9	589,7	894,2	484,7	683,5	472,7	694,9	578,2	895,3	895,4	683,8
1100	606,1	621,2	938,9	510,7	717,1	495,4	731,8	606,3	939,8	940	717,4
1200	635,6	653,8	985,4	537,6	752,2	519,2	770,1	635,7	986,2	986,4	752,5
1300	666,1	687,5	1033,5	565,4	788,6	543,8	809,7	666,2	1034,3	1034,5	788,9
1400	697,6	722	1083,1	593,9	826,1	569,2	850,3	697,7	1083,9	1084,1	826,4
1500	729,9	757,4	1134	623	864,6	595,4	891,8	729,9	1134,7	1134,9	864,8

APÊNDICE A2 – Energia interna dos componentes majoritários.

Energia Interna (kJ/mol)											
T (K)	M-12	M-13	M-14	M-15	M-16	M-17	M-18	M-19	M-20	M-21	M-22
0,5	406,7	409,4	262,8	404,9	490,4	492,4	480,3	480,4	567,3	565,5	208,4
1	407,2	409,5	262,8	404,9	490,5	492,5	480,3	480,4	567,3	565,5	208,4
20	407,7	409,9	263,3	405,5	490,9	492,9	480,9	481	567,8	566	208,9
40	407,7	410,6	263,8	406,2	491,5	493,5	481,7	481,8	568,5	566,6	209,4
100	410	413	265,3	409	494,1	496,5	484,7	484,9	571,5	569,9	211,1
200	416,6	419,2	268,7	415,9	501,6	504,2	492,7	492,9	580,1	578,8	214,9
300	426,8	428,9	274,5	426,4	512,6	514,9	504,8	505	592,6	591,4	220
400	441,2	442,8	283,3	440,8	527,5	529,3	521,6	521,7	609,5	608,4	226,5
500	459,3	460,7	294,8	459	546,3	547,6	542,8	542,9	631	630	234,5
600	480,8	482	308,7	480,5	568,5	569,4	567,9	568	656,7	655,7	244
700	505	506	324,4	504,7	593,7	594,4	596,2	596,3	685,8	684,9	254,7
800	531,4	532,4	341,7	531,2	621,5	622	627,2	627,2	718	717,1	266,4
900	559,8	560,7	360,2	559,6	651,6	651,9	660,4	660,5	752,8	751,9	279
1000	589,9	590,7	379,8	589,6	683,5	683,7	695,6	695,7	789,9	789	292,4
1100	621,3	622	400,3	621,1	717,2	717,3	732,5	732,5	828,9	828,1	306,4
1200	653,9	654,6	421,5	653,7	752,3	752,4	770,7	770,8	869,6	868,9	321,1
1300	687,5	688,2	443,4	687,4	788,7	788,7	810,2	810,3	911,8	911,1	336,3
1400	722,1	722,7	465,8	721,9	826,2	826,2	850,8	850,9	955,3	954,6	352
1500	757,4	758	488,8	757,3	864,7	864,6	892,3	892,4	999,9	999,3	368,1

APÊNDICE A3 – Entalpia dos componentes majoritários.

Entalpia (kJ/mol)											
T (K)	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11
0,5	412,9	583,1	640,1	330,7	486,7	345,2	473,3	414,1	633,9	632,2	486,5
1	412,9	583,2	640,1	330,7	486,8	345,3	473,3	414,1	633,9	632,2	486,9
20	413,5	583,8	640,8	331,3	487,4	345,9	474	414,7	634,6	632,8	487,5
40	414,2	584,5	641,6	332,1	488,1	346,6	474,8	415,4	635,4	633,7	488,3
100	417	587,3	645,1	334,7	491,3	349,2	478,2	418,4	638,9	637,3	491,5
200	424	595,6	655,8	340,6	499,6	355,2	487,3	425,6	649,2	647,9	499,9
300	433,9	608,3	671,5	349,5	511,2	363,1	500,6	435,2	664,5	663,5	511,4
400	446,9	626,1	692,4	361,8	526,5	373,6	518,4	447,9	684,9	684,2	526,8
500	463	649	718,5	377,3	545,6	386,8	540,5	463,9	710,4	710	546
600	482,1	676,3	749,2	395,7	568,3	402,3	566,3	482,8	741	740,2	568,6
700	503,8	707,5	783,8	416,3	594	420	595,3	504,3	774,5	774,4	594,3
800	527,6	741,9	821,8	438,8	622,2	439,5	626,8	528	811,8	811,8	622,5
900	553,2	779	862,7	462,9	652,7	460,5	660,7	553,6	852,1	852,1	653
1000	580,6	818,6	906,2	488,2	685,2	482,9	696,4	580,8	894,8	894,9	685,5
1100	609,3	860,1	951,8	514,8	719,3	506,6	733,8	609,5	939,7	939,9	719,6
1200	639,3	903,4	999,3	542,3	754,8	531,2	772,5	639,4	986,6	986,7	755,1
1300	670,3	948,2	1048,5	570,6	791,7	556,8	812,5	670,5	1035	1035,2	792
1400	702,3	994,4	1099,1	599,6	829,7	583,2	853,5	702,4	1084,9	1085,1	829,9
1500	735,1	1041,7	1151	629,3	868,6	610,2	895,5	735,2	1136	1136,3	868,8

APÊNDICE A3 – Entalpia dos componentes majoritários.

Entalpia (kJ/mol)											
T (K)	M-12	M-13	M-14	M-15	M-16	M-17	M-18	M-19	M-20	M-21	M-22
0,5	402,8	411,1	260,3	401	485,7	494,4	475,7	475,7	561,8	560	209,2
1	402,8	411,1	260,3	401	485,7	494,4	475,7	475,8	561,8	560	209,3
20	403,4	411,8	260,9	401,7	486,4	495,1	476,4	476,5	562,5	560,6	209,9
40	404,1	412,5	261,6	402,6	487,1	495,9	477,3	477,4	563,3	561,4	210,6
100	406,9	415,5	263,6	405,9	490,1	499,4	480,8	481	566,8	565,2	212,8
200	414,2	422,5	267,8	413,6	498,4	507,9	489,6	489,7	576,1	574,8	217,4
300	425,2	433,1	274,3	424,7	510,1	519,4	502,4	502,5	589,3	588,1	223,3
400	440,2	447,9	283,8	439,8	525,7	534,7	519,8	519,9	606,9	605,8	230,7
500	459	466,7	296,1	458,7	545,1	553,9	541,6	541,7	629	628	239,6
600	481,1	488,9	310,6	480,8	567,9	576,7	567,3	567,4	655,2	654,2	250
700	505,9	513,9	327,1	505,6	593,7	602,6	596,2	596,2	684,9	684	261,5
800	532,9	541,2	345	532,6	622,1	631,2	627,7	627,7	717,6	716,7	274,1
900	561,8	570,5	364,1	561,6	652,7	662	661,4	661,5	752,9	752	287,6
1000	592,4	601,4	384,3	592,2	685,2	694,8	697,1	697,2	790,4	789,6	301,9
1100	624,3	633,7	405,4	624,1	719,3	729,4	734,4	734,5	829,9	829,1	316,8
1200	657,4	667,3	427,3	657,3	754,9	765,4	773,1	773,2	871	870,3	332,4
1300	691,6	701,8	449,8	691,4	791,8	802,7	813,1	813,1	913,7	912,9	348,5
1400	726,6	737,3	472,8	726,5	829,8	841,2	854,1	854,1	957,6	956,9	365,1
1500	762,5	773,6	496,4	762,3	868,7	880,6	896	896	1002,6	1001,9	382

APÊNDICE A4 – Energia livre de Gibbs dos componentes majoritários.

energia livre de Gibbs (kJ/mol)											
T (K)	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11
0,5	418,5	406,6	640,1	335,2	493,4	345,2	479,8	419,8	642,6	640,9	493,6
1	418,5	406,6	640	335,2	493,4	345,2	479,8	419,7	642,6	640,8	493,5
20	415,6	403,3	636,8	332,1	490,3	342,4	476,5	416,8	639,3	637,6	490,5
40	411,7	398,9	632,5	328	486,2	338,7	472,1	412,9	634,9	633,2	486,4
100	397,9	383,2	617,2	313,6	471,8	325,7	456,7	399,1	619,4	617,7	471,8
200	370,6	351,9	585,5	285,7	442,5	300	425,4	371,3	587,4	585,5	442,4
300	338,9	315,9	547,2	254,1	408,1	270,8	388,3	339,2	548,9	546,7	407,8
400	303,4	275,4	502,7	218,9	369,1	238,5	346	303,3	504,4	501,7	368,6
500	264,1	230,7	452,4	180,2	325,8	203,3	298,6	263,8	454	450,7	325,1
600	221,3	181,7	396,3	138	278,3	165,2	246,4	220,8	398	394,1	277,3
700	175	128,8	334,9	92,5	226,6	124,3	189,5	174,3	336,5	332	225,4
800	125,4	72,1	268,2	43,9	171	80,7	128,2	124,6	269,8	264,8	169,6
900	72,7	11,8	196,5	-7,5	111,7	34,6	62,7	71,7	198,3	192,6	110,1
1000	16,9	-51,7	120,2	-61,9	48,8	-13,8	-6,6	15,8	122	115,7	47
1100	-41,5	-118,4	39,4	-118,9	-17,3	-64,6	-79,7	-42,8	41,3	34,3	-19,3
1200	-102,8	-188,2	-45,5	-178,4	-86,8	-117,6	-156,3	-104,2	-43,5	-51,2	-89
1300	-166,6	-260,9	-134,6	-240,2	-159,3	-172,7	-236,2	-168,2	-132,5	-140,8	-161,7
1400	-233	-336,2	-227,5	-304,3	-234,7	-229,8	-319,3	-234,6	-225,3	-234,3	-237,4
1500	-301,6	-414,1	-324,1	-370,5	-313	-288,9	-405,4	-303,4	-321,8	-331,4	-315,8

APÊNDICE A4 – Energia livre de Gibbs dos componentes majoritários.

energia livre de Gibbs (kJ/mol)											
T (K)	M-12	M-13	M-14	M-15	M-16	M-17	M-18	M-19	M-20	M-21	M-22
0,5	408,3	411,1	263,8	406,5	492,4	494,4	482,2	482,3	569,5	567,7	209,2
1	408,2	411	263,8	406,5	492,4	494,4	482,2	482,2	569,5	567,6	209,2
20	405,1	407,8	260,9	403,3	489,3	491,3	478,8	478,9	566,3	564,4	206,7
40	400,9	403,6	257	399	485,2	487,2	474,3	474,4	562,1	560,2	203,2
100	386,4	388,8	243,7	383,5	470,9	472,6	458,2	458,3	547	544,8	191,1
200	357,8	359,6	218,6	352,7	441,9	442,7	425,9	425,8	516	513,2	167,7
300	324,5	326	190,9	317,2	407,7	407,7	388	387,8	479,3	475,7	141,6
400	286,8	288,1	160,5	277,1	369	368,3	345	344,7	437,3	432,9	113,3
500	244,8	246,1	127,3	232,8	325,8	324,5	297,1	296,6	390,3	385,1	82,9
600	198,6	199,9	91,4	184,3	278,3	276,5	244,3	243,7	338,4	332,3	50,6
700	148,5	149,8	52,8	131,9	226,7	224,5	186,8	186,1	281,8	274,8	16,5
800	94,6	96	11,8	75,6	171,2	168,6	125	124,2	220,6	212,8	-19,2
900	37,1	38,6	-31,5	15,8	111,9	108,9	59,1	58,2	155,1	146,4	-56,7
1000	-23,6	-22,1	-77,1	-47,2	49,1	45,7	-10,7	-11,7	85,5	75,9	-95,7
1100	-87,5	-86	-124,8	-113,5	-17,1	-20,8	-84,2	-85,4	12	1,6	-136,2
1200	-154,5	-152,9	-174,5	-182,9	-86,5	-90,5	-161,3	-162,6	-65,1	-76,4	-178,1
1300	-224,4	-222,6	-226,1	-255	-159	-163,4	-241,7	-243,1	-145,9	-158,1	-221,3
1400	-296,9	-295,1	-279,5	-329,9	-234,4	-239,2	-325,3	-326,8	-230	-243,1	-265,8
1500	-372	-370,1	-334,5	-407,3	-312,6	-317,7	-411,8	-413,4	-317,4	-331,4	-311,4

APÊNDICE A5 – Derivada da energia livre de Gibbs dos componentes majoritários.

Derivada da energia livre de Gibbs em relação à Temperatura (J/mol.K)											
T (K)	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11
0,5	-73,8	-84,3	-89,6	-79	-89,6	-63,2	-89,6	-73,8	-84,3	-89,6	-79
1	-113,8	-127,1	-130,5	-120,1	-125,5	-104	-131,1	-113,8	-128,3	-130,4	-120
20	-174,7	-195,2	-193,2	-183,4	-182,6	-165,4	-194,8	-174,7	-195,4	-194,3	-182,4
40	-212,2	-241,5	-235,1	-222,8	-222,4	-201,7	-237,1	-213,2	-238,9	-238	-223
100	-251,1	-287,4	-285,7	-259,3	-267	-237	-285,2	-254,2	-289,4	-290,1	-268,5
200	-295,1	-336,3	-349,8	-297,4	-318,4	-274,2	-341,9	-299,2	-352,3	-355	-320,4
300	-336,1	-382,4	-413,8	-333,9	-366,7	-307,4	-396,8	-339,7	-415,3	-419,4	-368,7
400	-374	-426,2	-473,9	-369,5	-411,3	-337,6	-448,5	-376,8	-474,6	-479,6	-413,4
500	-410,4	-468,6	-531,9	-404,4	-454,4	-366,8	-498,2	-412,7	-531,5	-537,7	-456,6
600	-445,6	-509,3	-587,6	-438,2	-496,2	-395	-545,8	-447,6	-587,5	-593,4	-498,3
700	-479,3	-548,1	-640,9	-470,4	-536,2	-422,2	-591	-481	-641	-646,7	-538,3
800	-511,5	-584,6	-691,6	-500,8	-574,4	-448,2	-633,7	-513,1	-691	-697,4	-576,6
900	-542,2	-619,2	-739,8	-529,5	-610,8	-473	-674,1	-543,6	-739,1	-745,5	-613
1000	-571,4	-651,9	-785,5	-556,7	-645,5	-496,6	-712,3	-572,7	-784,8	-791,2	-647,6
1100	-599,1	-682,8	-829	-582,3	-678,4	-519,1	-748,4	-600,5	-828,2	-834,7	-680,5
1200	-625,5	-712	-870,4	-606,6	-709,8	-540,6	-782,6	-626,9	-869,5	-876	-711,9
1300	-650,8	-739,7	-909,8	-629,6	-739,7	-561	-815,1	-652,1	-908,8	-915,4	-741,8
1400	-674,8	-766	-947,3	-651,4	-768,3	-580,6	-845,9	-676,1	-946,3	-952,9	-770,4
1500	-686,6	-778,9	-965,6	-662,1	-782,2	-590,1	-860,9	-687,8	-964,6	-971,2	-784,3

APÊNDICE A5 – Derivada da energia livre de Gibbs dos componentes majoritários.

Derivada da energia livre de Gibbs em relação à Temperatura (J/mol.K)											
T (K)	M-12	M-13	M-14	M-15	M-16	M-17	M-18	M-19	M-20	M-21	M-22
0,5	-84,3	-84,3	-68,5	-84,3	-79	-79	-89,6	-89,6	-84,3	-89,6	-52,7
1	-125,6	-125,9	-110,8	-126,1	-119,7	-120,2	-132,2	-132	-125,7	-128,9	-92,6
20	-187,5	-189,3	-173,7	-191,8	-182	-182,6	-199,9	-199,4	-189,1	-190,5	-153
40	-224,6	-229,2	-208,1	-236,8	-221,5	-224	-246,8	-246,9	-231,4	-234,2	-187,9
100	-263,8	-269,6	-236,2	-282,7	-264,7	-271,4	-296,1	-297,2	-280,7	-286	-218
200	-309,7	-313,9	-263,8	-331,6	-315,5	-324,2	-351,1	-352,5	-338,6	-345,8	-247,3
300	-355	-357,1	-290,7	-377,8	-364,3	-372	-404,1	-405,4	-393,4	-401,4	-272
400	-398,5	-399,3	-318	-421,6	-409,7	-415,9	-454,6	-455,8	-444,7	-452,9	-293,3
500	-440,8	-441	-345,5	-464	-453,3	-458,6	-503,8	-504,9	-494,5	-502,9	-313,2
600	-481,5	-481,3	-372,3	-504,8	-495,4	-500	-551	-552,2	-542,7	-551,2	-332
700	-520,1	-519,7	-397,9	-543,5	-535,7	-539,8	-596,2	-597,2	-589	-597,6	-349,8
800	-556,7	-556,2	-422,2	-580,1	-574	-577,9	-638,7	-639,8	-633,3	-641,9	-366,6
900	-591,2	-590,6	-445	-614,7	-610,5	-614,2	-678,8	-680,1	-675,4	-684,1	-382,5
1000	-623,9	-623,2	-466,6	-647,3	-645,2	-648,8	-717,1	-718,2	-715,5	-724,2	-397,5
1100	-654,8	-654	-487	-678,2	-678,3	-681,7	-753,2	-754,3	-753,6	-762,4	-411,8
1200	-684	-683,2	-506,3	-707,4	-709,7	-713,1	-787,4	-788,4	-789,9	-798,7	-425,3
1300	-711,7	-710,9	-524,6	-735,2	-739,6	-743	-819,8	-820,9	-824,5	-833,3	-438,3
1400	-738,1	-737,2	-541,9	-761,5	-768,1	-771,5	-850,6	-851,7	-857,5	-866,3	-450,5
1500	-750,9	-750,1	-550,3	-774,4	-782,1	-785,4	-865,7	-866,7	-873,6	-882,5	-456,5

APÊNDICE A6 – Entropia dos componentes majoritários.

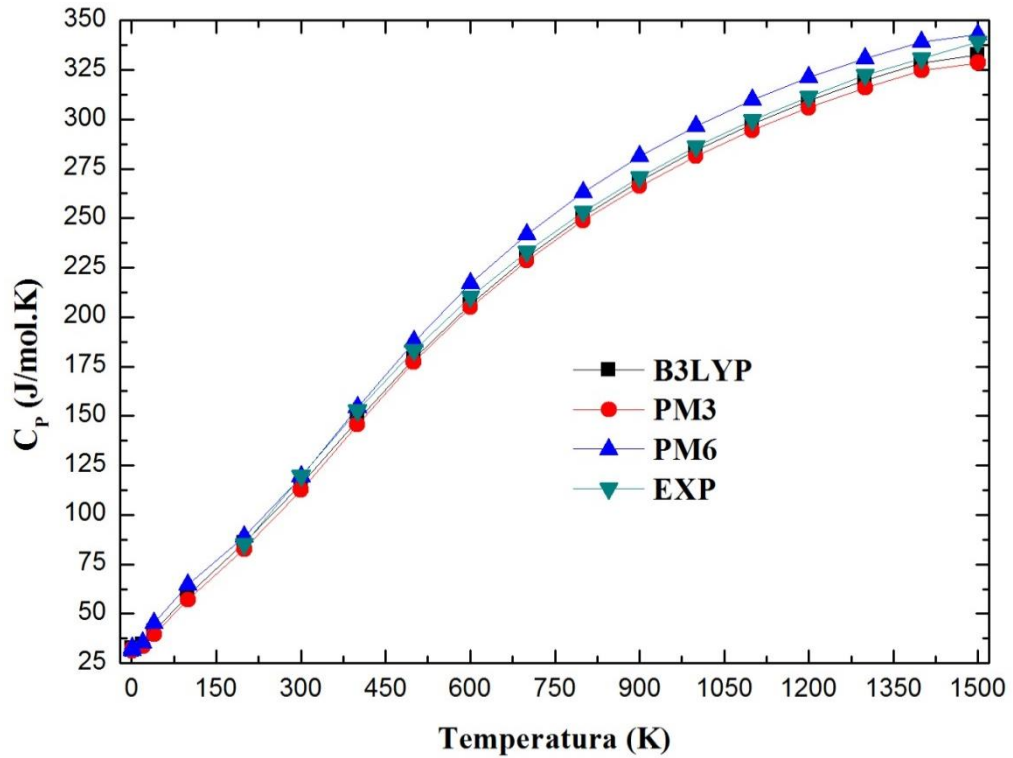
Entropia (J/mol.K)											
T (K)	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11
0,5	58,6	72,1	75,9	65,5	66,3	49,5	76,9	58,6	75,9	75	65,7
1	81,6	95,2	98,9	88,5	89,3	72,5	100	81,7	98,9	98,1	88,7
20	181,3	201,8	199,4	189,8	189,2	172,2	201,1	181,4	201,8	200,7	188,7
40	205,7	234,1	226,8	216,7	214,8	195,9	228,8	206	230,8	229,6	215,2
100	246,8	283,5	278,5	256,5	262	233,9	279,8	250,4	282,5	282,9	263,7
200	295,3	336,1	349,9	296,9	318,8	274,5	341,8	299,7	352,3	355,1	320,7
300	335,2	381,1	412,7	332,6	365,6	306,5	395,6	338,7	414,1	418,3	367,7
400	372,6	424,7	472,3	368,1	409,8	336,4	447	375,4	473	478,1	411,9
500	409	467	530,1	403,1	452,8	365,5	496,6	411,3	530,3	535,9	455
600	444,1	507,6	585,7	436,8	494,5	393,7	544	446	586,2	591,5	496,6
700	477,7	546,2	638,8	468,8	534,4	420,7	589,1	479,4	638,4	644,6	536,5
800	509,7	582,7	689,3	499,1	572,4	446,6	631,6	511,3	688,7	695	574,6
900	540,3	617,1	737,2	527,7	608,7	471,3	671,9	541,7	736,5	742,9	610,8
1000	569,3	649,6	782,8	554,7	643,2	494,8	709,8	570,7	782	788,5	645,3
1100	597	680,3	826,1	580,2	676	517,3	745,8	598,3	825,2	831,7	678,1
1200	623,3	709,4	867,3	604,4	707,2	538,6	779,8	624,6	866,4	872,9	709,3
1300	648,4	737	906,5	627,3	737	559	812,2	649,7	905,5	912	739,1
1400	672,3	763,2	943,8	649	765,4	578,5	842,8	673,6	942,8	949,4	767,5
1500	695,2	788,2	979,5	669,7	792,5	597,1	872,1	696,4	978,5	985	794,6

APÊNDICE A6 – Entropia dos componentes majoritários.

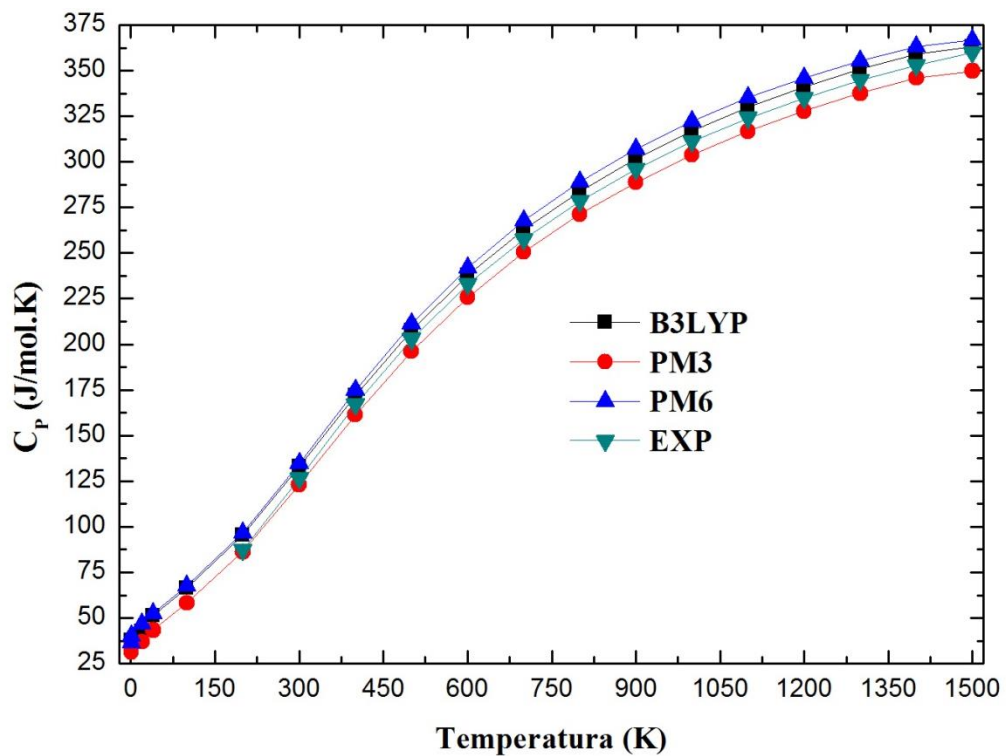
Entropia (J/mol.K)											
T (K)	M-12	M-13	M-14	M-15	M-16	M-17	M-18	M-19	M-20	M-21	M-22
0,5	71,4	71,9	57,8	71,4	65	65,9	77,5	77	71,6	72,7	37,3
1	94,5	94,9	80,9	94,5	88	90,4	100,5	100	94,7	95,8	60,4
20	194,1	195,6	180,5	197,9	188,3	191,3	206,3	205,8	195,2	196,4	160
40	217,9	222,5	203,6	229,2	214,5	218,8	238,8	238,6	222,9	225,2	183,1
100	259,4	265,9	234,4	278,9	259,5	266,7	291,4	292,7	275,1	280,6	215,9
200	309,3	313,4	263	331,4	315,6	322,2	350,9	352,3	338,9	346,3	247,6
300	353,7	355,7	289,4	376,5	363,3	369	402,7	404	392,3	400,3	271,3
400	397,1	397,8	316,8	420,1	408,2	413,7	453	454,2	443,1	451,4	292,3
500	439,3	439,5	344,3	462,5	451,8	457,2	502,1	503,2	492,8	501,2	312,1
600	479,9	479,7	371,1	503,1	493,7	499,1	549,2	550,4	540,9	549,4	330,8
700	518,4	518	396,6	541,6	533,8	538	594,1	595,2	587,1	595,6	348,5
800	554,8	554,3	420,7	578,1	572	575,9	636,6	637,7	631,1	639,7	365,3
900	589,2	588,6	443,5	612,5	608,4	612	676,7	677,8	673,1	681,7	381,1
1000	621,7	621	465	645	642,9	646,5	714,6	715,7	713	721,7	396,1
1100	652,4	651,7	485,3	675,8	675,8	679,2	750,5	751,6	751	759,7	410,3
1200	681,5	680,7	504,5	704,9	707,1	710,5	784,5	785,6	787,1	795,8	423,8
1300	709,1	708,3	522,6	732,5	736,9	740,2	816,8	817,9	821,5	830,3	436,6
1400	735,3	734,5	539,9	758,7	765,3	768,6	847,5	848,6	854,4	863,2	448,8
1500	760,3	759,4	556,3	783,6	792,4	795,7	876,7	877,8	885,7	894,5	460,5

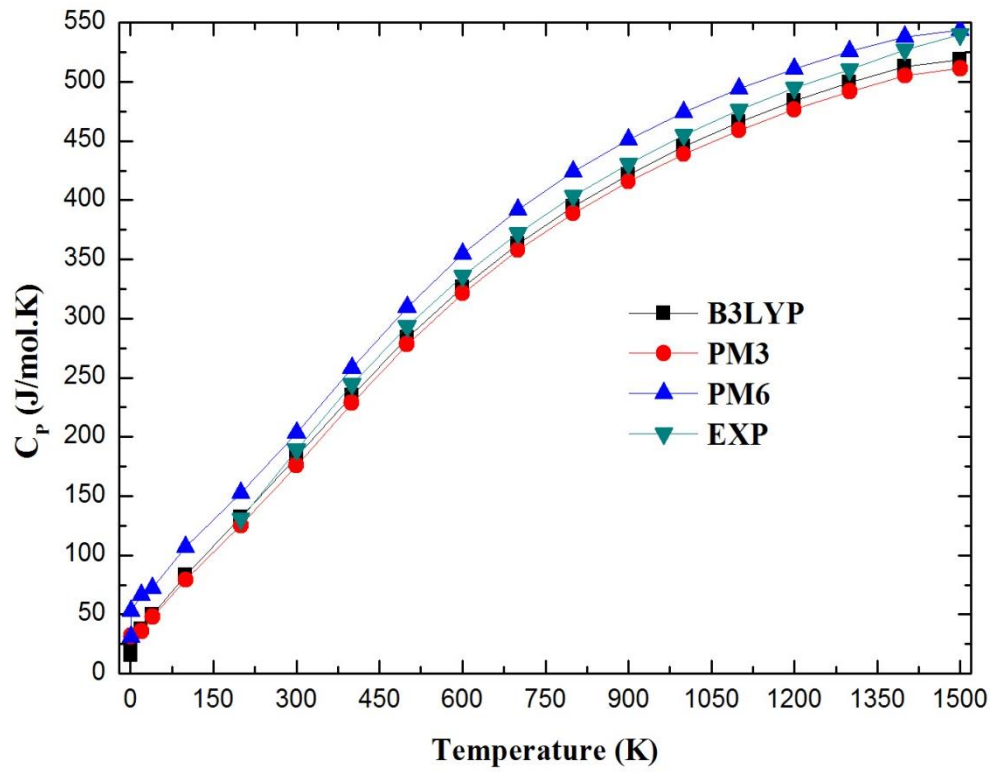
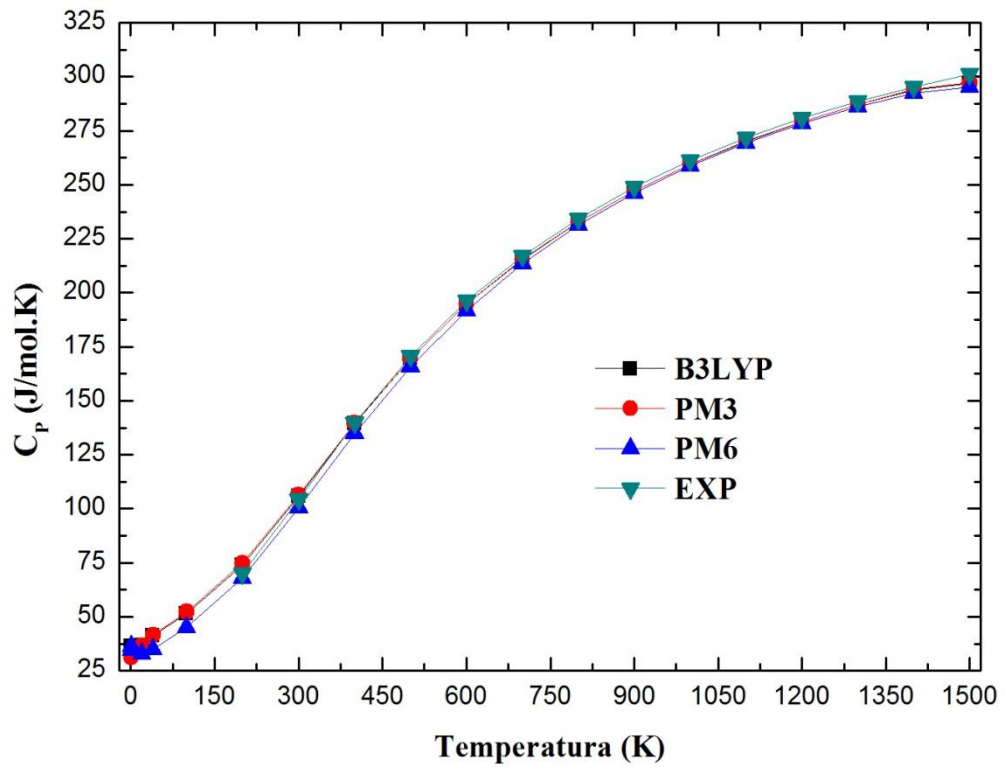
APÊNDICE B – Gráficos do C_p teórico (B3LYP) e experimental dos componentes majoritários dos combustíveis: Padrão, Regular, E30P, E30R e E100.

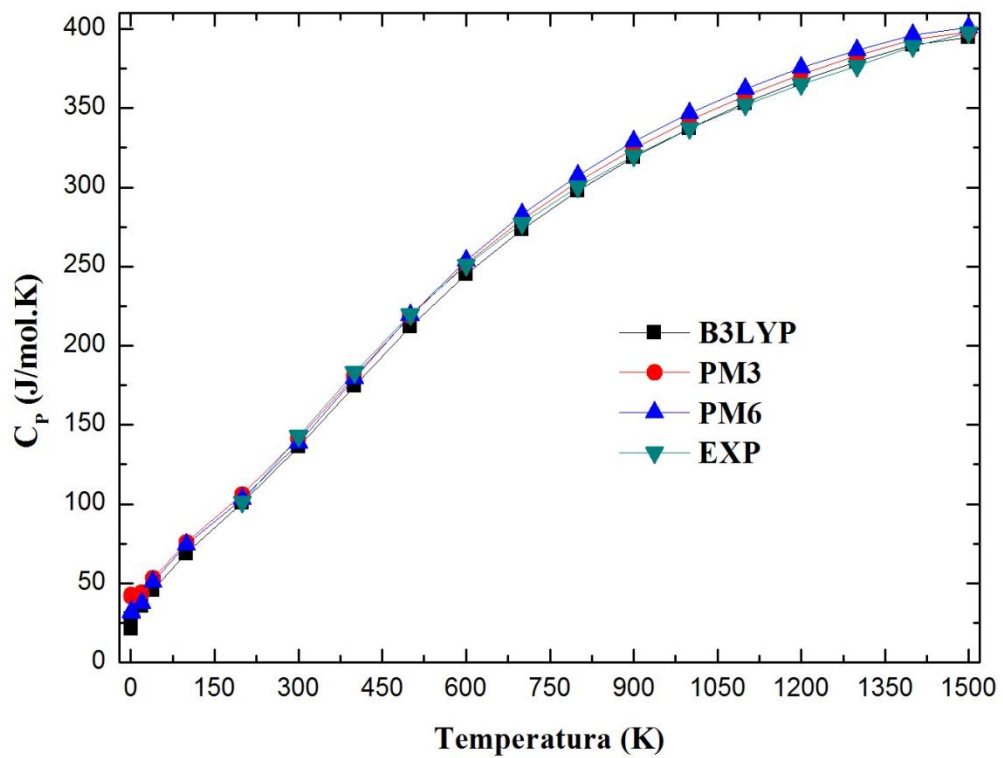
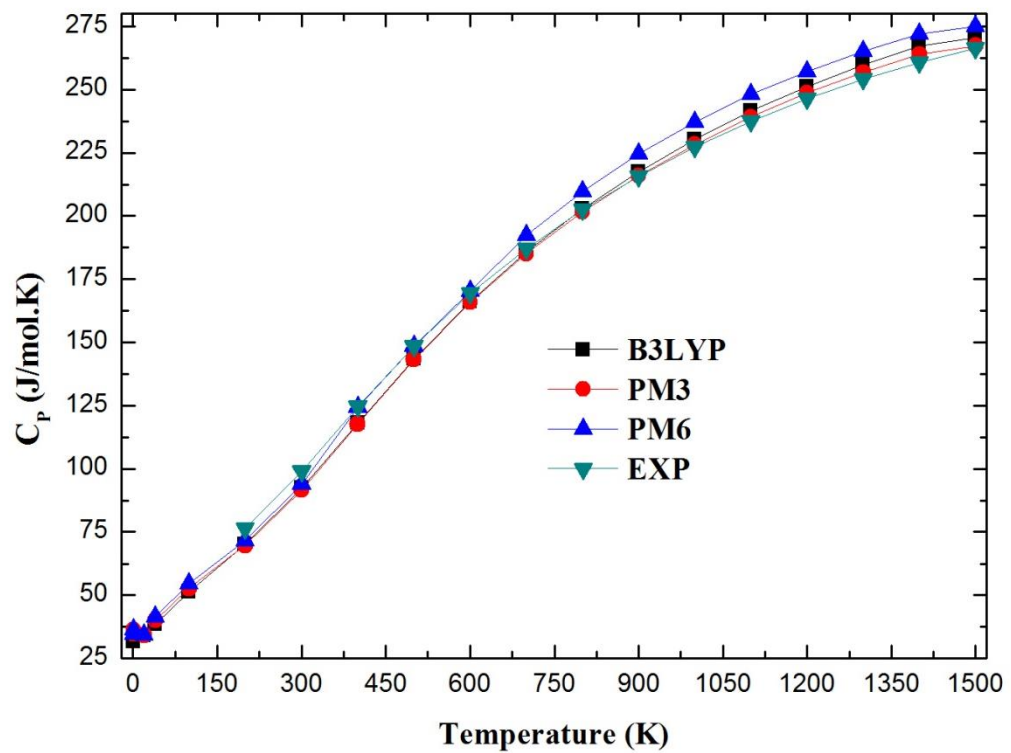
APÊNDICE B1 - C_p teórico e experimental do 2-Metil-Butano.

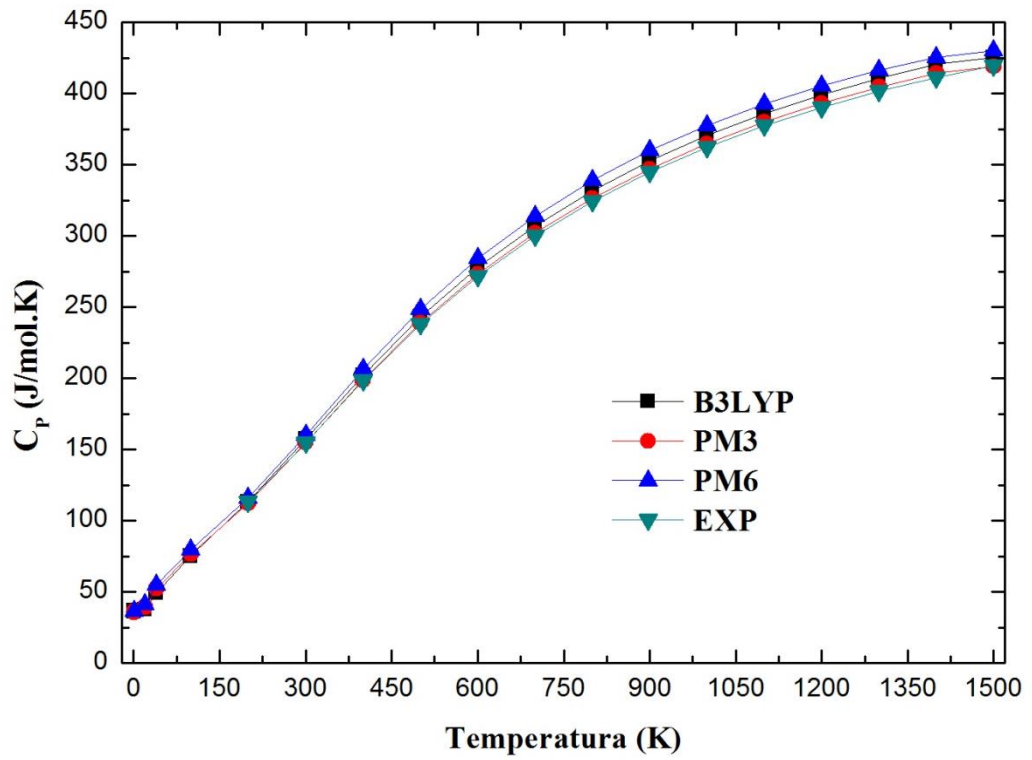
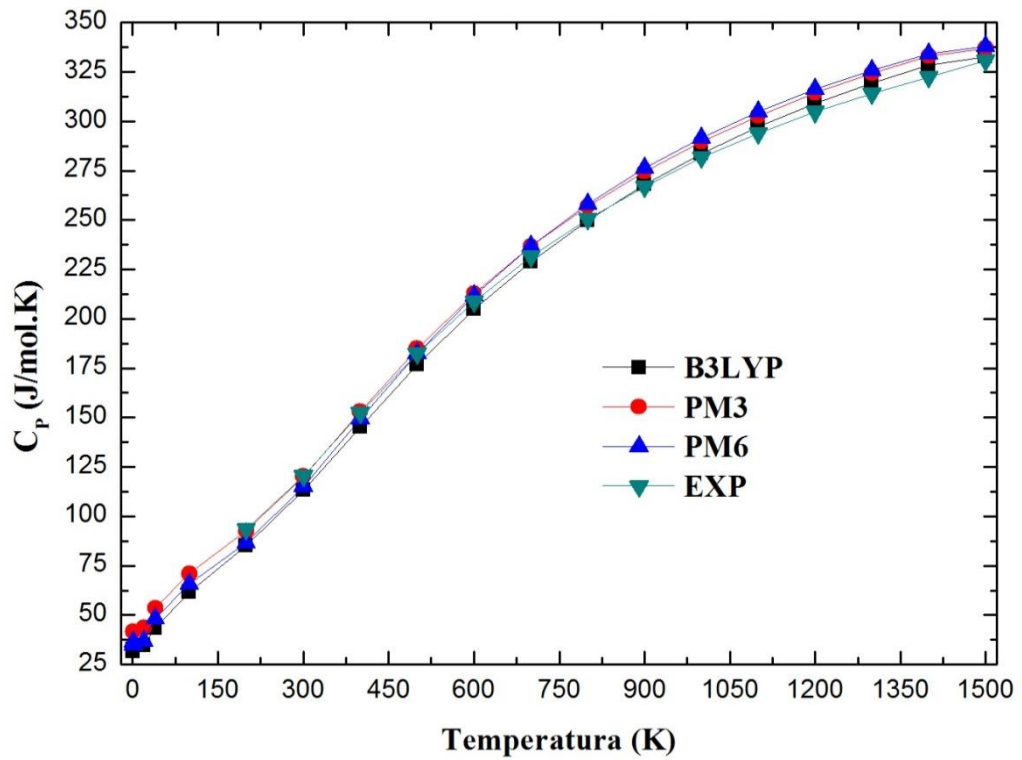


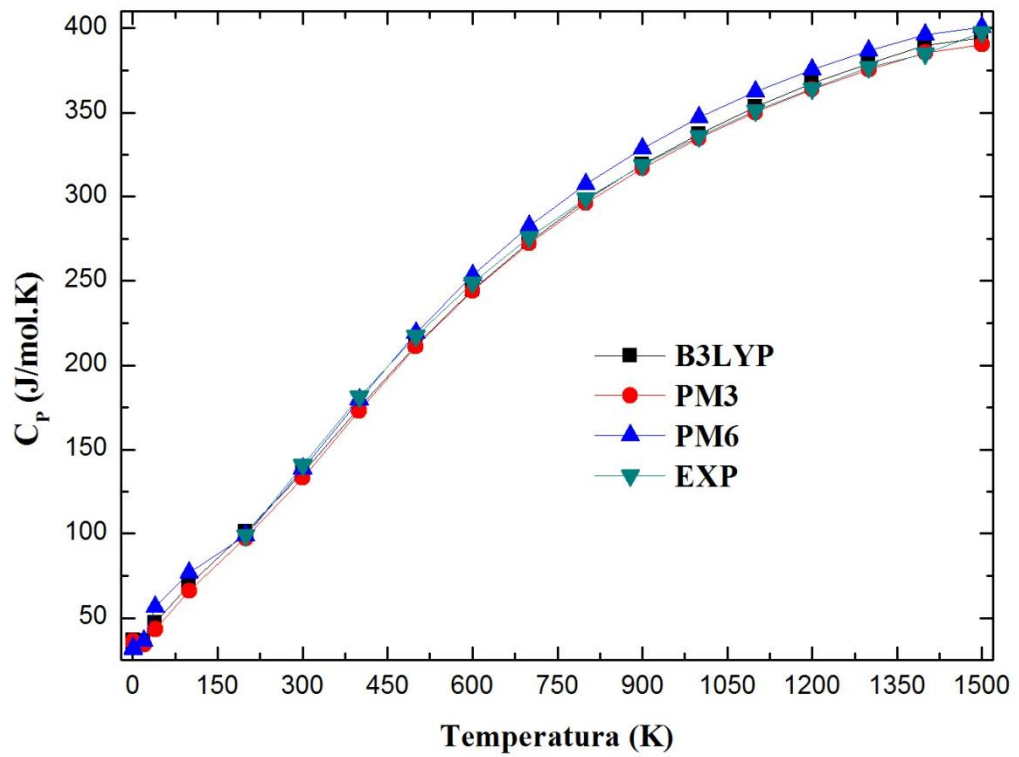
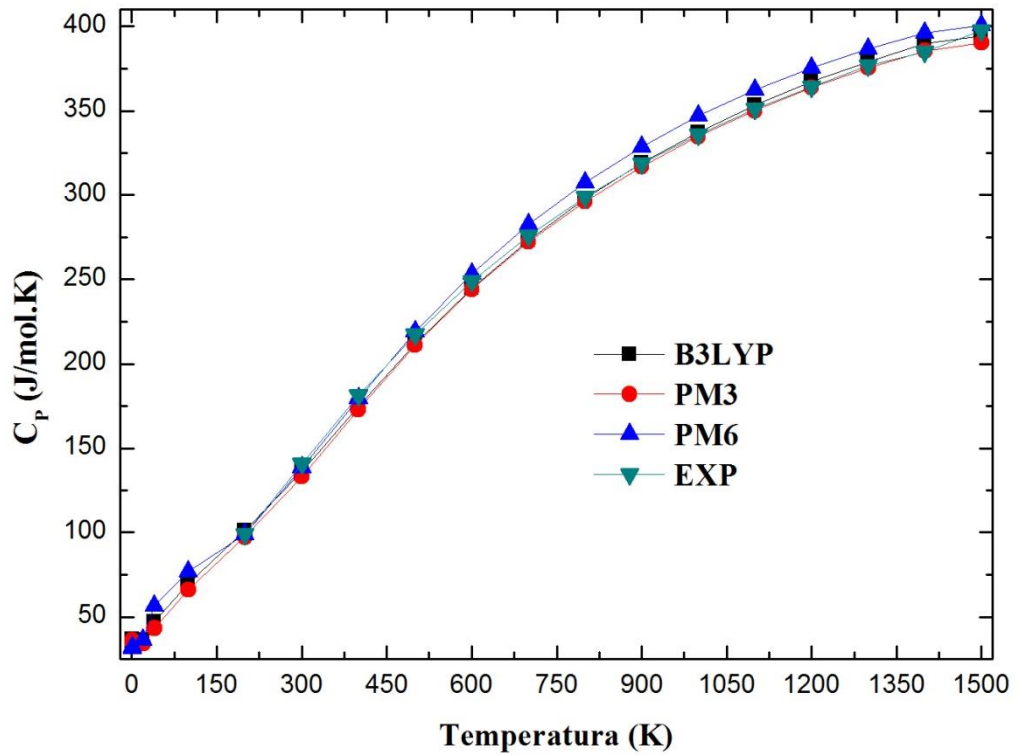
APÊNDICE B2 - C_p teórico e experimental do m-Xileno.

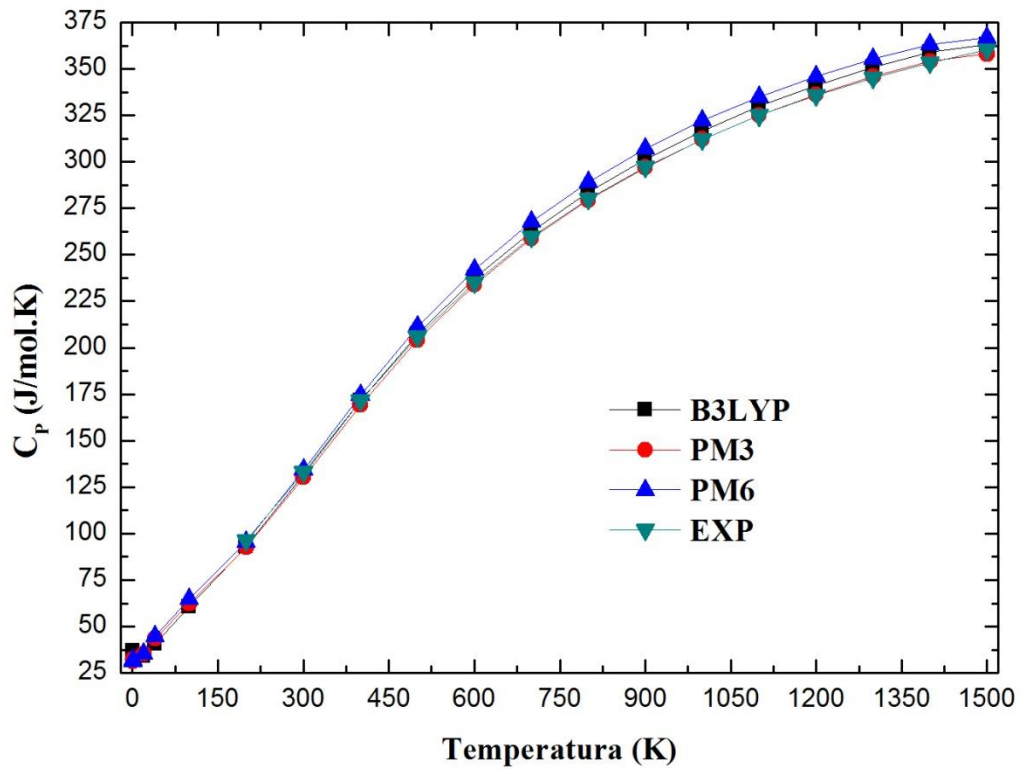
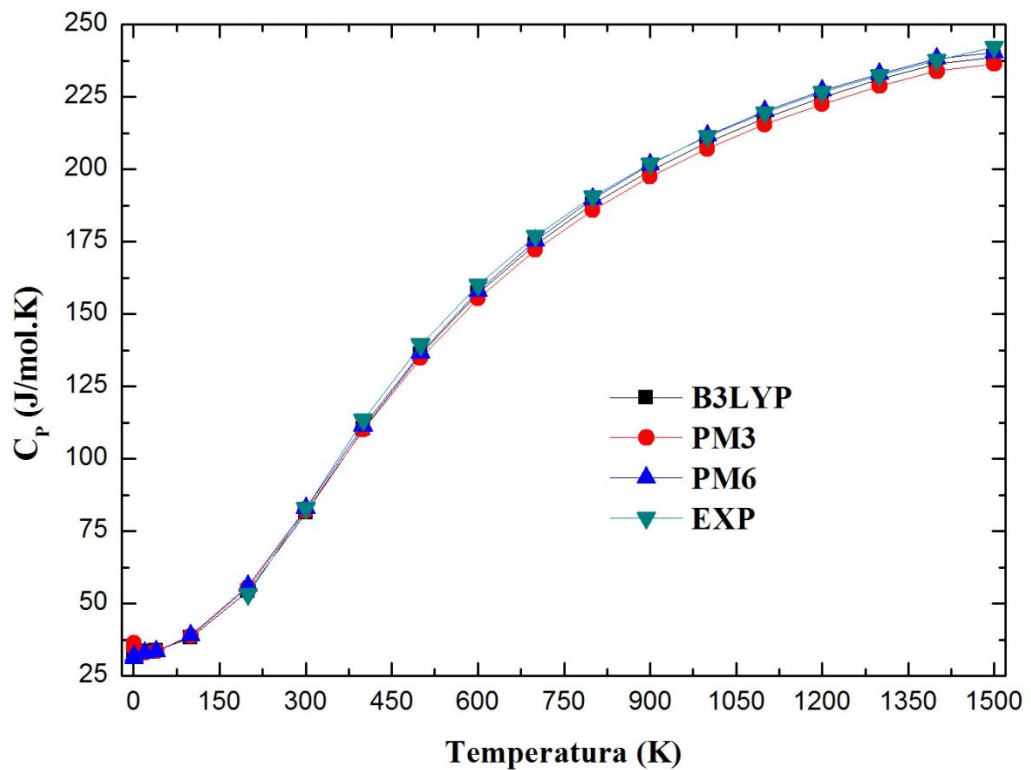


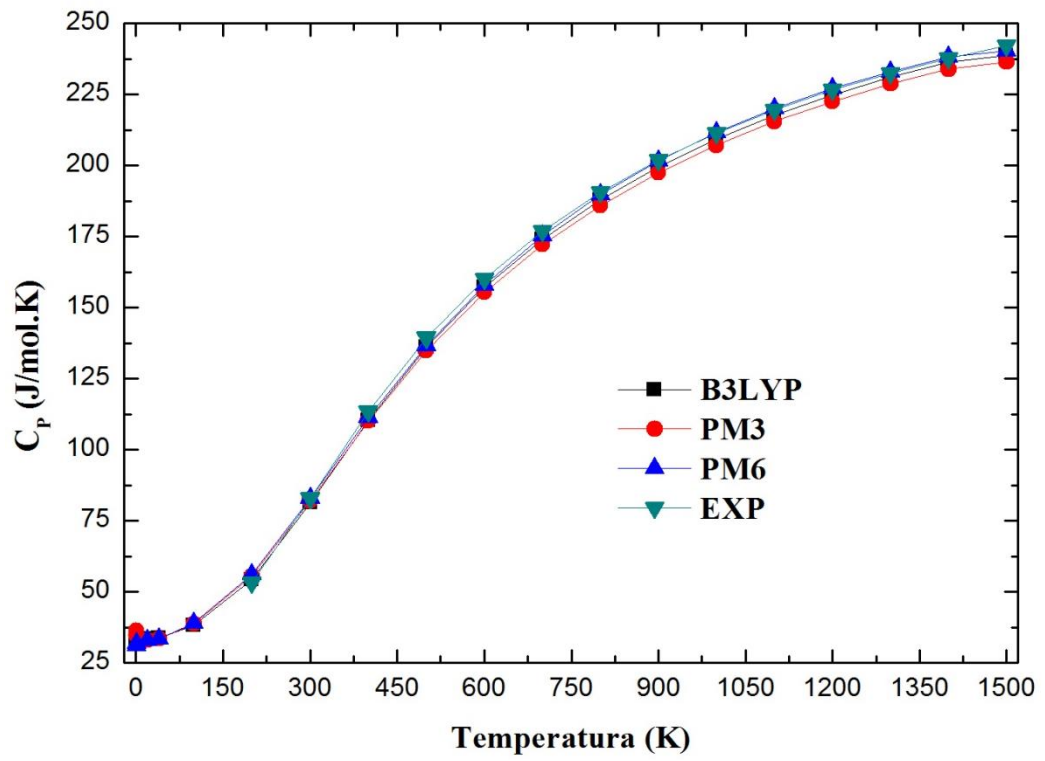
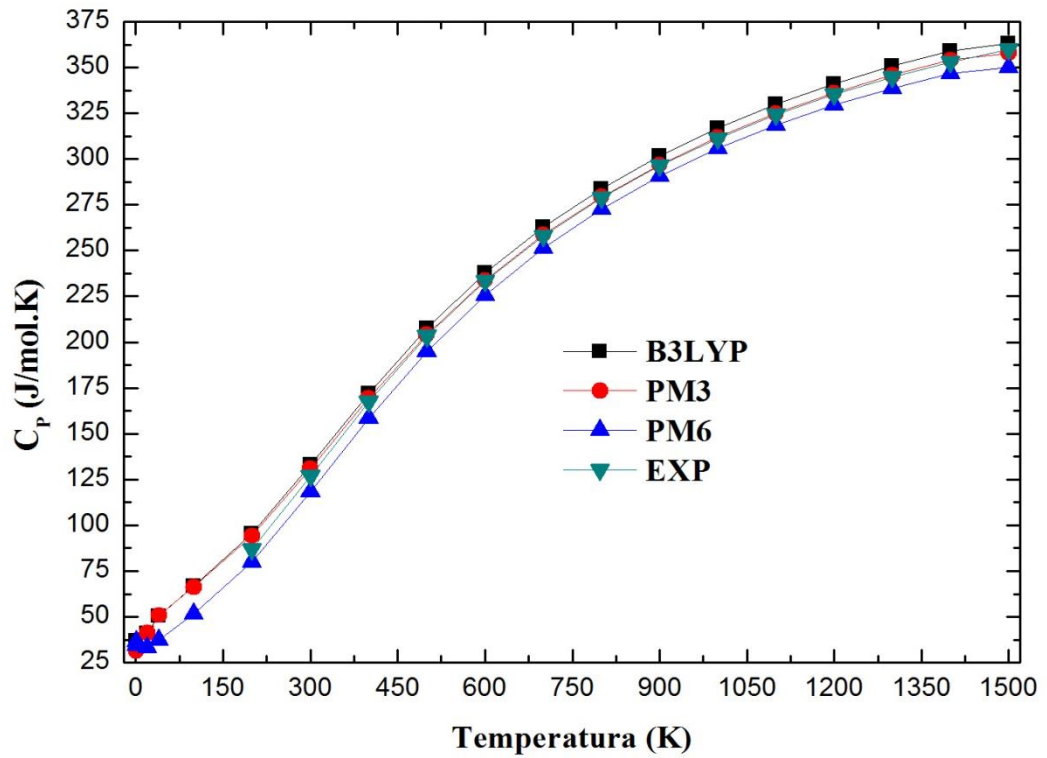
APÊNDICE B3 - C_p teórico e experimental de Iso-Octano.**APÊNDICE B4 - C_p teórico e experimental do Tolueno.**

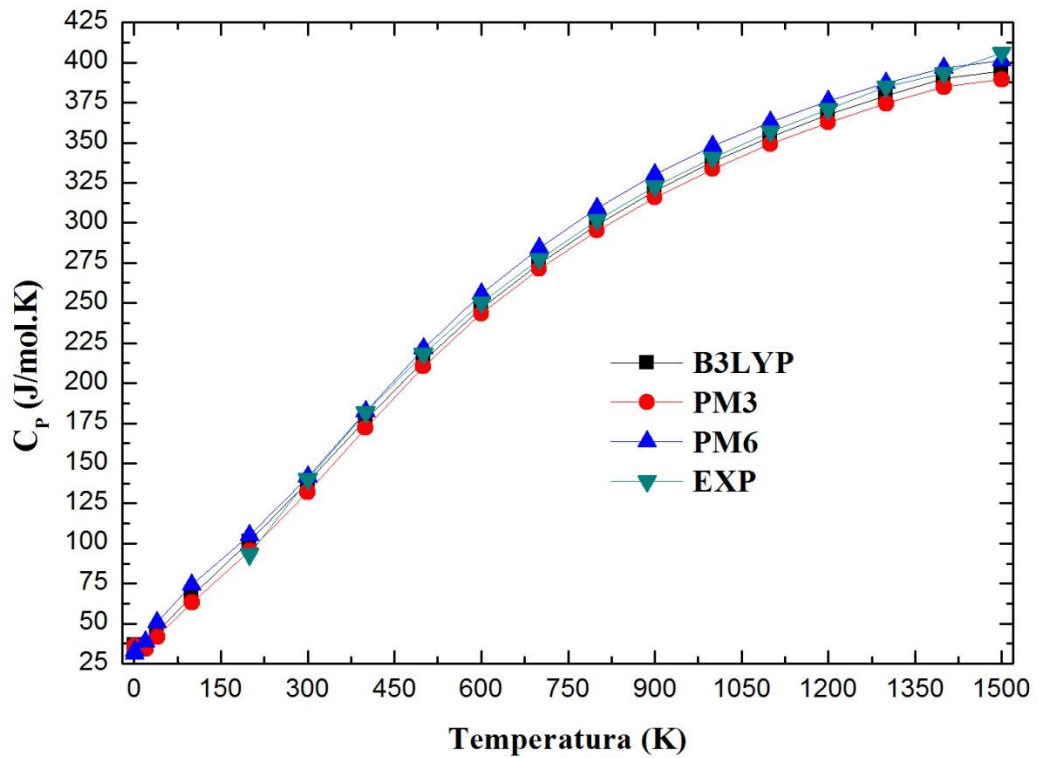
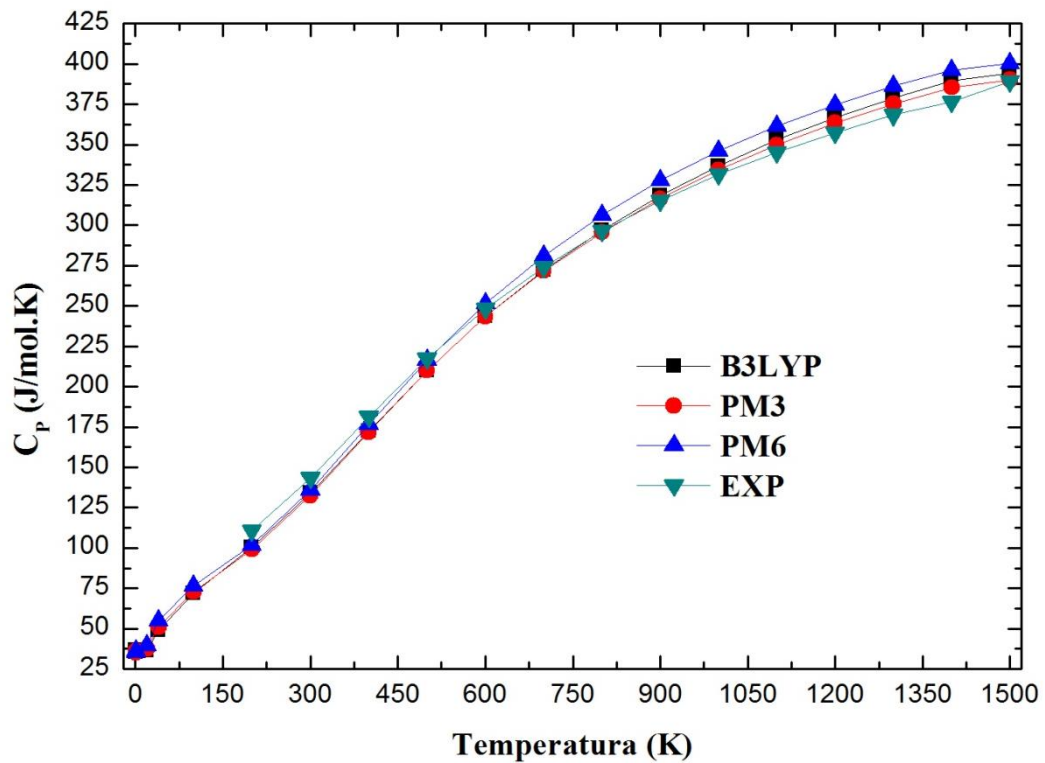
APÊNDICE B5 - C_p teórico e experimental do 2-Metil-Pentano.**APÊNDICE B6 - C_p teórico e experimental do n-Butano.**

APÊNDICE B7 - C_p teórico e experimental do 1,2,4-Trimetilbenzeno.**APÊNDICE B8** - C_p teórico e experimental de n-Pentano.

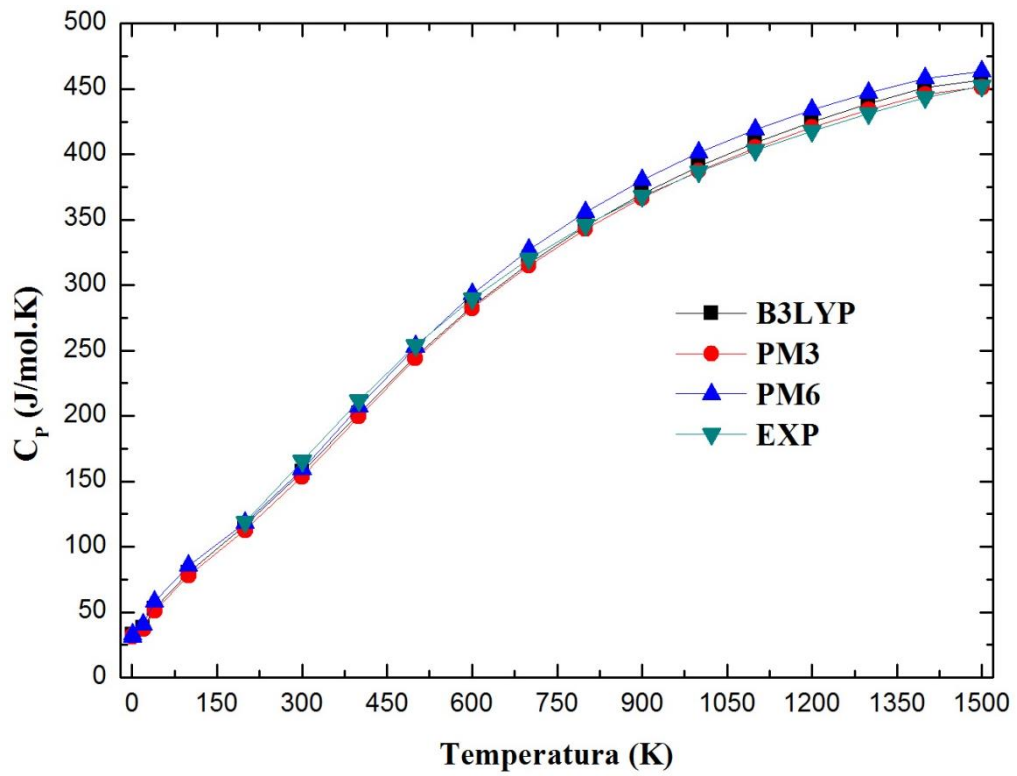
APÊNDICE B9 - C_p teórico e experimental do 2,3,4-Trimetilpentano.**APÊNDICE B10** - C_p teórico e experimental do 3-Metilpentano.

APÊNDICE B11 - C_p teórico e experimental de o-Xileno.**APÊNDICE B12** - C_p teórico e experimental do Etilbenzeno.

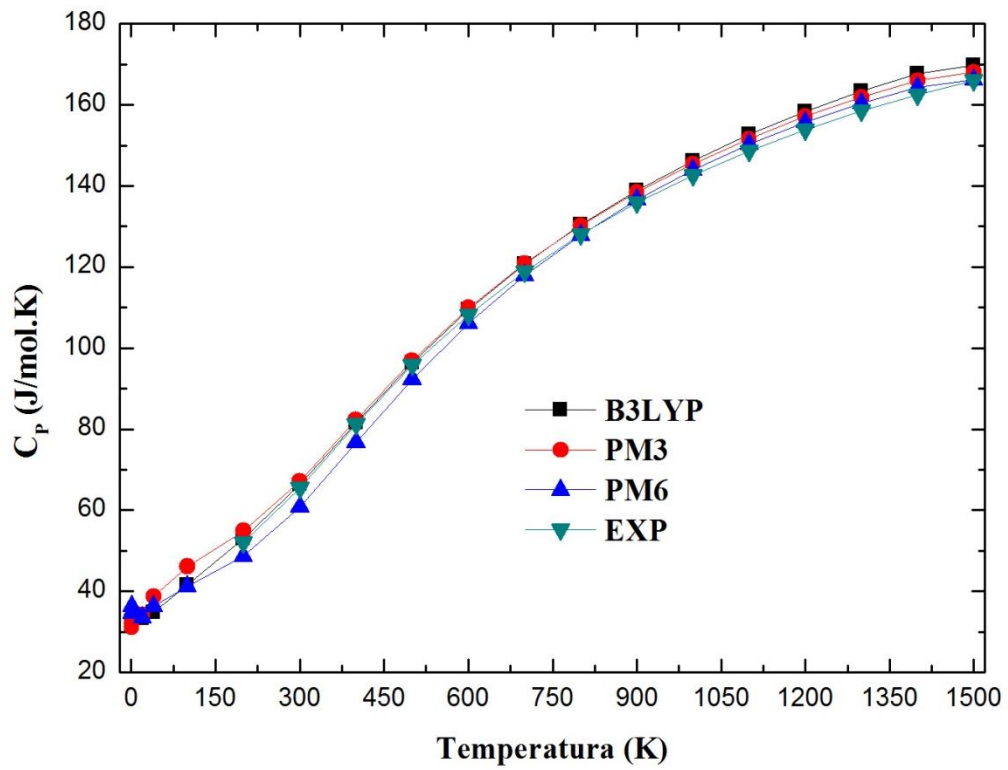
APÊNDICE B13 - C_p teórico e experimental do Benzeno.APÊNDICE B14 - C_p teórico e experimental do p-Xileno.

APÊNDICE B15 - C_p teórico e experimental do 2,3-Dimetilbutano.**APÊNDICE B16** - C_p teórico e experimental do n-Hexano.

APÊNDICE B17 - C_p teórico e experimental do 2-Metilhexano.



APÊNDICE B18 - C_p teórico e experimental do Etanol.



APÊNDICE C – Artigos científicos publicados durante o mestrado.

Esta sessão apresenta os trabalhos que publicamos durante os anos de 2013 e 2014 em paralelo ao curso de mestrado em engenharia química. Estes artigos foram publicados nas seguintes revistas internacionais:

- a) Journal of Nanoscience and Nanotechnology (Qualis Capes: A1 na área de Engenharias II)
- b) Journal of Computational and Theoretical Nanoscience (Qualis Capes: B1 na área de Engenharias II)

Tais publicações referem-se a trabalhos que foram de suma importância para o desenvolvimento desta dissertação, proporcionando a criação de metodologias que foram bastante úteis no estudo sobre combustíveis e biocombustíveis.

APÊNDICE C1



Copyright © 2014 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Journal of
Computational and Theoretical Nanoscience
Vol. 11, 1–5, 2014

Molecular Simulation of Nicotine-Related Alkaloids Interaction with Human DNA

A. M. J. C. Neto^{1,*}, R. C. Sena¹, A. F. G. Neto¹, L. G. Silva¹,
A. A. F. Beserra¹, R. S. Borges², and Nélio T. Machado³

¹Faculdade de Física-ICEN, Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials (LPCN),
Universidade Federal do Pará, C. P. 479, 66075-110, Belém, PA, Brasil

²Faculdade de Farmácia-ICS, Universidade Federal do Pará, C. P. 6675-110, Belém, PA, Brasil

³Faculty of Chemical Engineering-UFPa, Laboratory of Separation Processes and Applied Thermodynamic (TERM@),
Rua Augusto Corrêa No. 1, CEP: 66075-900, Cx. P. 8619, Belém, Pará, Brasil

In this work molecular dynamics theory was applied to simulate the interaction of nicotine-related alkaloids with a human segment of deoxyribonucleic acid (DNA). The left molecular docking technique, we observe which of the studied molecules have higher toxicological potential and DNA bases which are more sensitive to the presence of these molecules. The molecules interacting with DNA were nicotine, nornicotine, anabasine, nicotinic acid, nicotinamide and trigonelline. The interaction of DNA with water was simulated and the results were used as a reference to analyze the toxic potential of alkaloids. Variations on kinetic, potential and total energy were calculated during simulation. The results show nicotine and nornicotine docks to DNA, causing deformation which can lead to mutations on DNA structure. We found that compared to other bases, which form the DNA base adenine is more stable in the presence of the molecules studied.

Keywords: DNA, Nicotine-Related Alkaloids, Molecular Dynamics, Cancer.

1. INTRODUCTION

Scientific advances intended for medical field,^{1–5} along with the study of chemical and physical functioning of living beings metabolism in general are seen as two major foci of research worldwide. Understanding the process leading to the development of cancer will make possible the development of treatments and consequently the cure for various diseases which lead many people to death nowadays. Some of the diseases that go over the agenda in discussions on these issues are related to DNA deformation and mutations which can cause cancer.^{6–8} It is currently known that cigarette use is directly related to lung, esophageal and skin cancers, as well as it can be related to heart disease. These findings let us worried even more when some statistics on the use of tobacco (*Nicotiana tabacum*) are analyzed. The results show alarming figures on the users' number of this plant (smokers smoking). Thinking about this issue we decided to analyze the spectral behavior of nicotine-related alkaloids present in tobacco and alkaloids derived from nicotinic acid, found in some foods. It was analyzed the interactions between

these structures and human DNA.⁹ It is believed that negative biological outcomes such as abnormal functionalities, replication errors and self-repair mismatches can occur when molecules bind to DNA and impact its shape. These outcomes have the potential of leading to diseased conditions, including cancer.^{10–11}

In this paper we will highlight six target molecules (TM) which present structures similar to nicotine molecule. They are nicotine itself, nornicotine, anabasine, nicotinic acid, nicotinamide and trigonelline, shown in Figure 1. Our research was motivated by the knowledge of some physical properties of these molecules. It was found, for example, nornicotine reacts with some human proteins and can lead to the appearance of certain types of cancer.^{12–15}

2. METHODOLOGY

In order to study DNA interaction with alkaloids, we have considered the most stable conformation for each molecule studied. It was performed theoretical calculations to minimize binding energy for each molecular structure studied, based on conformational analysis to optimize molecular geometry.¹⁶ It was analyzed van der

*Author to whom correspondence should be addressed.



Copyright © 2014 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Article

Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 14, 1-4, 2014
www.aspbs.com/jnn

A Molecular Dynamics of Cold Neutral Atoms Captured by Carbon Nanotube Under Electric Field and Thermal Effect as a Selective Atoms Sensor

Elson C. Santos¹, Abel F. G. Neto², Carlos E. Maneschy¹, James Chen^{3,4},
Teodorico C. Ramalho⁵, and A. M. J. C. Neto^{5,*}

¹Faculdade de Engenharia Mecânica-ITEC, Universidade Federal do Pará, C. P. 8619, 66075-900, Belém, PA, Brasil

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, ITEC, Universidade Federal do Pará, P.O. BOX 8619, 66075-910, Belém, PA, Brasil

³Department of Engineering, The Altoona College, The Pennsylvania State University, PA, USA

⁴Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, PA, USA

⁵Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Campus Universitário da UFLA, 37200-000, Lavras, MS, Brasil

⁵Faculdade de Física-ICEN, Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials (LPCN), Universidade Federal do Pará, P.O. BOX. 479, 66075-110, Belém, PA, Brasil

Here we analyzed several physical behaviors through computational simulation of systems consisting of a zig-zag type carbon nanotube and relaxed cold atoms (Rb, Au, Si and Ar). These atoms were chosen due to their different chemical properties. The atoms individually were relaxed on the outside of the nanotube during the simulations. Each system was found under the influence of a uniform electric field parallel to the carbon nanotube and under the thermal effect of the initial temperature at the simulations. Because of the electric field, the cold atoms orbited the carbon nanotube while increasing the initial temperature allowed the variation of the radius of the orbiting atoms. We calculated the following quantities: kinetic energy, potential energy and total energy and *in situ* temperature, molar entropy variation and average radius of the orbit of the atoms. Our data suggest that only the action of electric field is enough to generate the attractive potential and this system could be used as a selected atoms sensor.

Keywords: Molecular Dynamics, Electric Field, Temperature Effect, Carbon Nanotube.

1. INTRODUCTION

Some atoms and molecules have interesting properties at low temperatures¹ in the range of 10^{-3} K, or near absolute zero. However, there are certain difficulties in handling these materials especially in their capturing step. Because of this difficulty, many studies have sought to develop and the capturing methods of atoms^{2,3} subjected to these conditions, such elements are called cold atoms (CAs). Several methods including optical trapping, magnetic catching and zig-zag carbon nanotube (CN).⁴⁻⁸ Among these methods, the third technique using NC is still a undergoing research area and a growing research field study. This method of Cas capture through the emission of electromagnetic waves inside the CN, which ultimately generate

an attractive external potential to attract even neutral atoms.

In this paper we propose a theoretical study of properties⁹ of four CAs: rubidium (Rb), gold (Au), silicon (Si) and argon (Ar). The choice is made taking into account differences in the physicochemical properties of the elements. The atoms were deposited externally to a CN relaxing under the influence of van der Waals and Lorentz forces where the latter was generated by the action of the electric field (EF) that started along CN during all simulations (Fig. 1). As a result, it was found that the characteristic movement of CAs was to circulate around the CN. Besides the EF effects were made over a simulation for each system cases with different initial temperature were studied. Thus, the following quantities were calculated: kinetic energy (E_{KN}), potential energy (E_{PE}), total energy (E_{TOT}), *in situ*

* Author to whom correspondence should be addressed.



Flagella Interacting with a Carbon Nanowire with the Variation of Time and Initial Temperature

Elson C. Santos¹, Alessandro J. G. Santos^{1,*}, F. G. Neto Abel², Antonio M. J. C. Neto², Rosivaldo S. Borges³, and Teodorico C. Ramalho⁴

¹Faculdade de Engenharia Mecânica- ITEC, Universidade Federal do Pará, C. P. 8619, 66. 075-900, Belém, Pará, Brasil

²Faculdade de Física-ICEN, Universidade Federal do Pará, C. P. 479, 66075-110, Belém, Pará, Brasil

³Núcleo de Estudos e Seleção de Biomoléculas da Amazônia, Laboratório de Química Farmacêutica, Faculdade de Farmácia-ICS, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, PA, Brasil

⁴Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Campus Universitário da UFLA, 37200-000-Lavras, MG-Brasil

The system proposed consists of a flagellum relaxing around a static carbon nanowire to mimics behavior of a natural flagellum moving with damped harmonic motion along a wire under van der Waals and electrostatic forces. This flagellum is composed of a C20 nanosphere with different sizes of his tail formed by hydrocarbons. The thermodynamic properties such as molar entropy variation, as well as molar heat dissipation, efficiency and speed were obtained to evaluate which system is most stable by using the variable temperature. This system has a number of carbon atoms ranging from 103–110, with a maximum of 300 ps for each simulation. We had simulated molar entropy variation, energies and efficiency changing with time and initial temperature. The results indicate that among the systems studied, the flagellum with five carbon atoms achieved greater stability and better results in this search.

Keywords: Flagellum, Molecular Dynamics, C20, Nanowire, Temperature Effect.

1. INTRODUCTION

Molecular Dynamics (MD) simulation is a powerful tool for potential applications in various research fields including physics, chemistry, biology, bio-engineering and medicine.^{1,3} Historically, the first classical MD simulation was introduced by Alder and Wainwright^{4,5} using an ordinary potential hard-sphere with Newton equations. Rahman^{6,7} is a pioneer for the applications of MD methods to physical systems.

The bacterial flagellum⁸ is a biological nanomachine consisting of a reversible rotary motor, an universal joint and a protein export apparatus about flagella assembly.⁹ Still, there are few works about flagellum nanomotor.^{10–13} Neto et al. have studied the influence of initial temperature variation¹⁴ in molecular systems^{16,17} and carbon nanotube and iron circle as molecular motor controlled by visible light.

Our proposal is to simulate a system formed by a flagellum (FLA) made by a C20 nanosphere¹⁸ with a tail of variable length with damped harmonic motion extremities

around the carbon nanowire (NW) in vacuum calculating the molar entropy variation and speed of FLA interacting with the nanowire.

2. METHODOLOGY

Initially, we have optimized separated all molecules with algorithm Polak-Ribiere with a gradient of 10 cal/(mol Å) and a maximum of 1650 cycles in a vacuum. Then simulations were performed during 300 ps and step size of 0.1 fempton seconds with room temperature using the program Hyperchem 7.5¹⁹ and the same methodology used by Guo et al.^{13,14} Figure 1 shows the system consisting of a rigid carbon nanowire (NW) and a flagellum (FLA). The flagellum nanosphere is composed of a C20 with a tail composed of carbon atoms, numbers ($n = 1, 2, \dots, 8$). In this work, we have denominated C20 with one carbon in his tail as N1 flagellum, C20 with two carbons, we call N2 and go on. The carbon nanowire has a length of 98.33 Å and this total system has 103 to 110 carbon atoms.

Then, we chose the FLA with the greatest efficiency, in other words, the one that had the highest proportion of

*Author to whom correspondence should be addressed.



A Molecular Dynamics Study of a Flagellum Inside of a Carbon Nanotube

Antônio M. J. C. Neto¹, F. G. Neto Abel^{1,*}, Gunar V. S. Mota², and Rosivaldo S. Borges³

¹Faculdade de Física-ICEN, Universidade Federal do Pará, C.P. 479, 68075-110, Belém, PA, Brasil

²Faculdade de Ciências-ICEN, Universidade Federal do Pará, C.P. 479, 68075-110, Belém, PA, Brasil

³Faculdade de Farmácia, Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Pará, 68075-110, Belém, PA, Brasil

We study the theoretical van der Waals interaction of a fullerene and flagellum that is a fullerene with three carbons connected forming a nanomotor. These two nanomaterials were placed individually inside of the one zigzag carbon nanotube. We used molecular dynamic method on analyze and compared the results of nanomotors with fullerene to nanomotor with flagellum. It was calculated thermodynamics quantities like molar entropy variation and efficiency of structures. We calculated kinetic energy, potential energy and total energy together with efficiency, force and oscillation period.

Keywords: Fullerene C20, Flagellum, Carbon Nanotube, Nanomotor, Molecular Dynamic.

1. INTRODUCTION

Most molecular motor proteins perform actual physical work by actively transporting¹ or moving other molecules or proteins within cellular systems. Therefore, the realization that many essential functions of living cells are performed by nanoscale motors consisting of protein complexes has given rise to an intense effort to understand their mechanisms. However, the inner mechanisms of the nanomotor²⁻⁴ have not been yet resolved, partially due to the deficiency of information about the 3D assembly. The some methods were utilized for the contribution to the elucidation of the structure of the bacterial flagellum⁵⁻⁷ nanomotor.

Flagellum systems are of large interest for future applications in nanorobotics locomotion^{8,9} and nanomotors. It is a biological motor¹⁰ inspired by the spermatozoid locomotion. There is a necessity to know about flagellum behavior because they could be used in the nanorobotic. There are few works about flagellum nanomotor (FLA). Samatey et al.¹¹ did a flagellum hook is a short, highly curved tubular structure that connects the FLA to the long filament acting as a helical propeller. The flagellated nanomotors combined with the magneto some of a single bacterium can be used as integrated propulsion and steering system for devices.¹²⁻¹⁵

Here, we study the theoretical computational¹⁶ behavior of FLA, where the tail consists of propane, inside of a zigzag¹⁷ carbon nanotube (CN)¹⁸⁻²² and we compare with

a fullerene C20 inside a CN too. We calculated kinetic energy (E_{kin}), potential energy (E_{pot}), total energy (E_{tot}),²³ molar entropy variation (ΔS) and force of C20 and FLA inside a CN. Our purpose is to contribute to a better understanding of the mechanistic features of these processes by van de Waal contributions of the FLA tail linked with C20 without rotation, but known that the presence of tails changes the properties physical values.

2. METHODOLOGY

We show theoretical analysis of two kinds of the nanomotors separated and calculated at vacuum. The nanomotors were: the C20 and FLA probes. We performed molecular dynamics using MM+ method where the probes were relaxing during all time long. The FLA probe has 23 carbon atoms, the C20 probe has 20 carbon atoms and the nanotube has 576 carbon atoms measuring 10.70 Å of length and 13.72 Å of diameter. The distance between each nanosphere center probe (C20 and CN) to the right extremity is 5.50 angstroms (Figs. 1(a) and (b)). We used Polak-Ribiere algorithm (conjugated gradient) with RMS gradient of 99 cal/(angstrom mol) to do the molecular mechanics optimization for C20 probe. The gradient found here was 90 cal/(angstrom mol) in vacuum to the CN. The gradient found here was 82 kcal/(angstrom mol) in vacuum to the FLA. After this, we put the probe inside²⁴ the nanotube optimized. Finally, both, one by one, nanomotors systems were analyzed in the same conditions of vacuum, room temperature, and step size of 1 fs (femtosecond) and run time of 0.5 ns. Therefore the probes stayed relaxing

* Author to whom correspondence should be addressed.



Copyright © 2014 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Journal of
Computational and Theoretical Nanoscience
Vol. 11, 1-4, 2014

Thermodynamics Study of the Parallel Gold Nanowires Matrices

Leandro G. Silva^{1,*}, Abel F. G. Neto¹, Antonio M. J. C. Neto¹, José F. S. Costa¹,
Gunar V. S. Mota², and R. S. Borges³

¹Faculdade de Física—ICEN, Universidade Federal do Pará, C. P. 479, 66075-110, Belém, PA, Brasil

²Faculdade de Ciências Naturais—ICEN, Universidade Federal do Pará, C. P. 479, 66075-110, Belém, PA, Brasil

³Faculdade de Farmácia—ICS, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, PA, Brasil

We study the theoretical thermodynamics and van der Waals interaction of parallel gold nanowires in two matrix form with free extremities using classical molecular mechanics. We calculated the molar entropy variation, molar heat capacity, kinetic energy, potential energy and *in situ* temperature of the GNs for two cases of matrices gold nanowire with 20 atoms and we find the relationship between kinetic energy and *in situ* temperature.

Keywords: Gold Nanowires, Temperature Effect, van der Waals Potential, Molecular Mechanics.

1. INTRODUCTION

There is now a huge range of nanomaterials¹⁻³ that are responsible for applications that are revolutionizing all areas of human knowledge. Early studies in nanotechnology had a significant advance to produce nanocircuits using metallic nanowires.⁴⁻⁸ The metallic nanowires are of great interest for future applications in fields such as optoelectronics and sensorics.⁹⁻¹¹ For example, the comprehension of the nanowires interaction is potentially important to the next computer generation due to its electronic band structure.¹² Most number of gold nanowires (GNs) studies are focused on their breaking.¹³⁻¹⁵ In this paper, we present a theoretical study of the matrix of the GNs,¹⁶⁻¹⁸ since their parallel interactions had huge importance.¹⁹⁻²³ We used an Au parallel matrix ($N \times N$), for two matrices: $N = 4$ and 6. We change the initial temperature of these systems and obtained the kinetic energy and potential energy. Important physical chemical properties, such as molar entropy variation and molar heat capacity of GN with the free extremity were calculated. The initial temperature ranging from 0 K to 1500 K and we analyzing the behavior of the matrices in 0 ps, 10 ps and 20 ps.

2. THEORY

We defined some physical properties calculated in this work, for example, the molar entropy variation ΔS is

*Author to whom correspondence should be addressed.

given by:

$$\Delta S = \frac{\Delta E_{TOT}}{T_{IN SITU}} \quad (1)$$

Where $T_{IN SITU}$ is the *in situ* temperature of the system and E_{TOT} is the total energy. The molar heat capacity is given by following equation:

$$C = \frac{\Delta E_{TOT}}{\Delta T_{IN SITU}} \quad \text{and} \quad (2)$$

$$k_F = \frac{E_{KIN}}{T_{IN SITU}} \quad (3)$$

Where k_F is the constant proportionality for each matrix system and E_{KIN} is the kinetic energy.

3. METHODOLOGY

We show theoretical analysis of $N \times N$ gold nanowire matrices (for $N = 4$ and 6), with free extremities equidistant from 27.78 Å. Each GN has 20 gold atoms and 54.34 Å of length. The simulations were performed using molecular dynamics²⁴⁻²⁶ where all GNs are relaxing during simulation time.

We used Polak-Ribiere algorithm (conjugated gradient) with RMS gradient of 0.1 kcal/(angstrom mol) and force field MM+ to do the molecular mechanics optimization for one GN. The gradient found to each GN was 0.064 and with energy of 4.7 kcal/mol. After, we put all GNs optimized together into the matrix. Finally, the GNs matrix



Molecular Dynamics Study on the Interactions Between DNA and the Molecules Present in Cassava

Rodrigo C. Sena¹, Antonio Adelmo Freire Baserra^{1,*}, Antonio Mala de J. C. Neto¹,
Abel F. G. Neto¹, and Gunar V. S. Mota²

¹Faculdade de Física-ICEN, Universidade Federal do Pará, C. P. 479, 68075-110, Belém, PA, Brasil

²Faculdade de Ciências-ICEN, Universidade Federal do Pará, C. P. 479, 68075-110, Belém, PA, Brasil

In this work we used molecular dynamics to simulate the interaction of individual molecules present in products derived from species of cassava (main hydrocyanic acid) with a human segment of deoxyribonucleic acid (DNA) in vacuum. The molecules were used as hydrocyanic acid, cyanide ion, acetic acid and acetic anhydride, in addition to water, as reference to non-cancer substance. The results confirmed the toxic potential that some substances have in interacting with DNA. We calculated the variation of kinetic, potential and total energy, together with the *in situ* temperature, molar heat capacity variation, molar entropy variation, average velocity and average strength of van der Waals in these systems.

Keywords: DNA, Cyanide, Van Der Waals Forces, Molecular Dynamics, Cancer.

1. INTRODUCTION

Studies concerning the medical field (Metzger et al., 2004; Alexiou et al., 2006; Ho et al., 2006; Singh and Nalwa 2007) are a major focus of research worldwide, specially those related to the description of metabolic functioning (Venteclef et al., 2008; Brown et al., 2008) of living beings in general. Understanding the process of every stage of the metabolism will help in the development of treatments and consequently the cure of several diseases such as cancer; this will involve a considerable advance in the science-oriented medicine and its related areas. In particular, the search for the prophylaxis and even the cure of cancer have increased rapidly due to great concern about the harm that it causes. A major difficulty in treating cancer is because it acts in the deformation (Zhao et al., 2005) of the structure of deoxyribonucleic acid (DNA).

It is a huge problem, because in this way the cell carrying this structure becomes unfit for its organic functioning. It is known that damage to the structure of DNA can lead to mutations of its cellular function.

In this work we propose that the high consumption of hydrocyanic acid, present in all varieties of cassava (Souza et al., 2008; Ravi and Padmaja, 1997) is directly connected to high incidence of gastric cancer in the digestive system of individuals living in areas where the daily food diet has cassava as an essential ingredient. Cassava is vastly consumed in Brazil, mainly in the north region,

which has the highest rate of cancer in the world. Statistics show that 18.29 of every 100 men and 8.14 of 100 women have the incidence of gastric cancer (Kassab and Leme, 2003). From these observations we decided to analyze the interactions (Agrait et al., 1993; Ohnishi et al., 1998; Pascual et al., 1995; Olesen et al., 1994; Costa-Krämer et al., 1997) between the DNA, the hydrocyanic acid and some substances produced from its reactions (Saad-Hossne et al., 2004; Kozinski and Garrett-Roe, 2007; Vick and Bredow, 1996; Oke 1969). We analyzed the hydrocyanic acid, acetic acid, acetic anhydride, cyanide ion and water as reference to non-carcinogenic substance. Having assembled this system, the analysis of van der Waals interactions using molecular dynamics (Ziebert et al., 2010) was performed, where thermodynamic properties as molar heat capacity, temperature, molar entropy variation, efficiency and heat exchange were studied, along with Kinetic energy (E_{kin}), Potential Energy (E_{pot}), total energy (E_{tot}), velocity and strength.

2. SIMULATION METHODOLOGY

We use a session acquired by the human DNA database PDB (www.pdb.org/pdb/home/home.do). This structure is composed of 12 nucleotides which are organized in the following sequence of nitrogenous bases d (CGC-GAATTCGCG) forming a structure with 34.56 angstroms long and dipped in a mixture of residual 80 molecules of hydrogen gas and 36 water molecules, representing an

* Author to whom correspondence should be addressed.