



TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE E ENSEMBLE CANÔNICO PARA ANÁLISE TERMODINÂMICA DO GÁS NATURAL, GÁS DE SÍNTESE E DE SUAS MISTURAS.

Abel Ferreira Gomes Neto

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto. (PRODERNA – ITEC - UFPA)

Belém

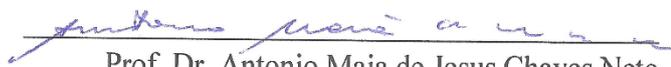
Outubro de 2018

TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE E ENSEMBLE CANÔNICO PARA ANÁLISE TERMODINÂMICA DO GÁS NATURAL, GÁS DE SÍNTESE E DE SUAS MISTURAS.

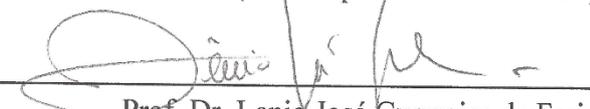
Abel Ferreira Gomes Neto

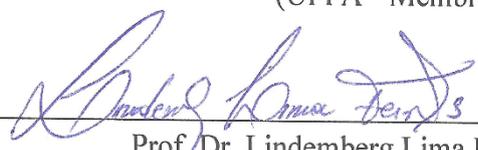
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

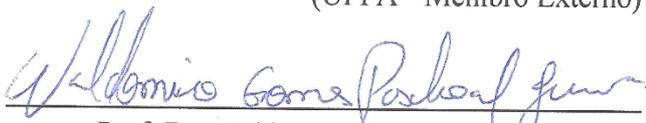
Aprovada por:

  
Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto  
(UFPA - Orientador)

  
Prof. Dr. Kleber Roberto Pirola  
(Unicamp - Membro Externo)

  
Prof. Dr. Lenio José Guerreiro de Faria  
(UFPA - Membro Interno)

  
Prof. Dr. Lindemberg Lima Fernandes  
(UFPA - Membro Externo)

  
Prof. Dr. Waldomiro Gomes Paschoal Junior  
(UFPA - Membro Externo)

BELÉM, PA - BRASIL

Outubro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- F383t Ferreira Gomes Neto, Abel  
TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE E ENSEMBLE CANÔNICO PARA ANÁLISE  
TERMODINÂMICA DO GÁS NATURAL, GÁS DE SÍNTESE E DE SUAS MISTURAS / Abel Ferreira  
Gomes Neto. — 2018  
127 f. : il. color
- Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia  
(PRODERNA), Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto
1. Gás natural. 2. Gás de síntese. 3. Teoria do Funcional de Densidade. 4. Ensemble canônico. I. Maia de  
Jesus Chaves Neto, Antonio , *orient.* II. Título

CDD 621.042

---

## AGRADECIMENTO

Aproveito esse espaço para agradecer profundamente a todos aqueles que de alguma forma ajudaram a construir este trabalho.

Agradeço a José Landoaldo e Angela Maria, meus pais. As pessoas que, sempre ao meu lado, foram minhas primeiras referências, me deram um apoio imensurável durante esta e todas as outras etapas de minha vida. Vou ser sempre muito grato a vocês, pelas lições de vida, incentivos e, acima de tudo, amor.

Aos meus irmãos Lana Daniele e Igor Thiago por serem para mim verdadeiros exemplos de dedicação, perseverança e calma, mesmos nos momentos mais difíceis. Sempre aprendi muito com vocês. Obrigado pelo apoio e carinho. Vocês sempre serão muito importantes na minha vida.

Agradeço a minha namorada Brunna Moura, na verdade mais do que namorada, uma verdadeira companheira. A quem pude recorrer e obter carinho e afeto durante praticamente todo esse período do doutoramento. Sou muito grato a você por poder contar sempre com seu apoio. Você é muito importante para mim.

Ao Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, por quem tenho enorme gratidão, e a quem dedico este trabalho. Por ser um dos meus maiores apoiadores em toda minha trajetória acadêmica, desde de os primeiros passos na graduação. Obrigado pela orientação, pela condução à minha formação como profissional. Agradeço pelo apoio, parceria e amizade. Muito obrigado, Prof. Maia!

Aos Professores convidados, por terem aceitado participar desta banca, trazendo importantes considerações para esta tese.

A todos os integrantes e ex-integrantes do Laboratório de Preparação e Computação de Nanomateriais (LPCN), os quais me proporcionaram também, além de grandes aprendizados, muitos momentos felizes em minha vida. Obrigado meus amigos!

Aproveito também para agradecer ao professor Dr. Francisco das Chagas Marques, PhD. Muhammad N. Huda e Amanda Davina Souza Ferreira, pela parceria e importantes contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a direção e secretaria do Proderna, pela eficácia no atendimento e execução das atividades administrativas inerentes ao curso.

Agradeço a Capes e a UFPA, pelo apoio financeiro. Muito obrigado!

Resumo da tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D. Eng.)

TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE E ENSEMBLE CANÔNICO PARA ANÁLISE TERMODINÂMICA DO GÁS NATURAL, GÁS DE SÍNTESE E DE SUAS MISTURAS.

Abel Ferreira Gomes Neto

10/2018

Orientador: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Área de Concentração: Transformação de Recursos Naturais

Neste trabalho foi realizada a caracterização termodinâmica do gás natural, do gás de síntese e das misturas desses dois combustíveis, obtendo previsões baseadas na Teoria do Funcional de Densidade e na termodinâmica estatística, através do ensemble canônico. O estudo se ateve inicialmente em verificar qual método da Teoria do Funcional de Densidade é mais adequado para a análise termodinâmica do gás natural, onde propriedades, tais como os seguintes potenciais termodinâmicos, foram obtidos: energia interna, entalpia, energia livre de Gibbs e entropia. Após concluir que o funcional B3LYP, juntamente com os conjuntos de bases 6-311++g(d,p) corresponde ao método mais recomendável para a previsão termodinâmica desse combustível, foram analisadas as propriedades do gás de síntese, bem como os seus efeitos quando misturado ao gás natural. Os resultados sugerem o gás de síntese como um recomendável aditivo antidetonação para o gás natural, tal que uma mistura contendo até 30% de gás de síntese é capaz de elevar a resistência do gás natural ao aquecimento, reduzindo apenas cerca de 15% do seu poder de combustão.

**Palavras-chave:** Gás natural; Gás de síntese; Teoria do Funcional de Densidade; Ensemble canônico.

Abstract of thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Sc.)

DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND CANONICAL ENSEMBLE FOR THERMODYNAMIC ANALYSIS OF NATURAL GAS, SYNTHESIS GAS AND THEIR MIXTURES.

Abel Ferreira Gomes Neto

10/2018

Advisor: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Research Area: Transformation of Natural Resources

In this work we performed a thermodynamic characterization of natural gas, synthesis gas and the mixtures of these two fuels, obtaining predictions based on the density functional theory and on statistical thermodynamics, through the canonical ensemble model. The study initially focused on verifies what method of the Density Functional Theory is more suitable for the thermodynamic analysis of natural gas, where properties were obtained, such as the following thermodynamic potentials: internal energy, enthalpy, Gibbs free energy and entropy. We conclude that B3LYP functional, along with the basis sets 6-311++g(d,p) corresponds to the most recommended method for the thermodynamic prediction of this fuel, the thermodynamic properties of the synthesis gas were analyzed, as well as the effects caused by the synthesis gas when mixed with natural gas. The results showed the synthesis gas can be a possible anti-knock additive, which a mixture containing up to 30% of synthesis gas can raise the resistance of natural gas to heating, reducing only about 15% of the energy their released in the combustion.

**Key words:** Natural gas; Synthesis gas; Density Functional Theory; Canonical *ensemble*.

## SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução .....	16
1.1 Motivação.....	18
1.2 Contribuições da Tese .....	18
1.3 Objetivos .....	19
1.3.1 Objetivo Geral.....	19
1.3.2 Objetivos Específicos.....	19
1.4 Organização do trabalho.....	19
Capítulo 2. Revisão de Literatura.....	21
Capítulo 3. Metodologia da pesquisa .....	24
3.1 Tipos de gases naturais e gases de síntese investigados.....	24
3.2 Otimização de geometria molecular.....	27
3.3 Cálculo de frequências fundamentais (IR e Raman) .....	29
3.4 Propriedades termodinâmicas e aproximações.....	30
Capítulo 4. Resultados e discussão .....	35
4.1 Predição da energia de formação dos componentes majoritários dos GNs.....	35
4.2 A razão de calores específicos ( $\gamma$ ) – Comparação Teórico e Empírico.....	38
4.3 Influência do ar no aquecimento do Gás Natural.....	42
4.4 Propriedades de combustão do Gás Natural.....	44
4.5 Propriedades Termodinâmicas dos Componentes do Syngas .....	46
4.6 Desempenho de diferentes métodos da DFT na predição termodinâmica do GN e do Syngas .....	50
4.7 Propriedades Termodinâmicas do Syngas.....	52
4.8 Razão $C_p/C_v$ , modulo de Bulk e equações de Shomate .....	61
4.9 Mistura do Gás Natural com o Syngas .....	66
4.9.1 Propriedades termodinâmicas dos combustíveis em equilíbrio químico. ....	66
4.9.2 Propriedades termodinâmicas da combustão. ....	75
Capítulo 5. Conclusões.....	82
Referências Bibliográficas .....	87
Apêndices.....	100
A.1 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT) .....	100
A.1.1 A Equação de Schrödinger para $N$ elétrons .....	101
A.1.2 A aproximação de Born-Oppenheimer .....	103
A.1.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	104

A.1.4 <i>Formalismo da Partícula Independente e as Equações de Kohn-Sham</i> .....	106
A.1.5 <i>Métodos da DFT</i> .....	109
A.2 ENSEMBLE CANÔNICO .....	111
A.2.1. <i>Função de partição para o movimento translacional</i> .....	113
A.2.2 <i>Função de partição para o movimento rotacional</i> .....	115
A.2.3. <i>Função de partição para o movimento vibracional</i> .....	117
A.2.4. <i>Função de partição para o movimento eletrônico</i> .....	119
A.3 Produções científicas ao longo do curso de doutorado.....	121
A.3.1. <i>DFT and canonical ensemble investigations on the thermodynamic properties of Syngas and natural gas/Syngas mixtures</i> .....	121
A.3.2. <i>Thermodynamic DFT analysis of natural gas</i> .....	122
A.3.3 <i>Intermolecular interactions between DNA and Methamphetamine, Amphetamine, Ecstasy and their major metabolites</i> .....	123
A.3.4. <i>Molecular Dynamics of H<sub>2</sub> Storage in Carbon Nanotubes Under External Electric Field Effects: A Sensor Proposal</i> .....	124
A.3.5. <i>Time-Dependent Density Functional Theory Analysis of Triphenylamine-Functionalized Graphene Doped with Transition Metals for Photocatalytic Hydrogen Production</i> .....	125
A.3.6. <i>Molecular Electronics Including Temperature Effects Based on Dyes Pigments</i> .....	126
A.3.7. <i>DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and methanol</i> .....	127

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Câmara de combustão durante a etapa de injeção do combustível. FONTE: Elaborada pelo autor.....	30
Figura 3.2: Fluxograma para o desenvolvimento da metodologia utilizada nesta pesquisa. Uma explicação sobre as funções de partição pode ser encontrada no apêndice A.2. FONTE: Elaborada pelo autor.....	34
Figura 4.1: a) Razão de calores específicos e módulo de Bulk como funções da temperatura para os sete gases naturais investigados. Os cálculos foram realizados para seis métodos provenientes da DFT e comparados aos dados gerados pelas equações empíricas de Egnell (EGNELL, 1998) e Gatowski. (EBRAHIMI, 2011). b) Erro médio absoluto dos resultados obtidos para cada um dos métodos FONTE: Elaborada pelo autor.....	41
Figura 4.2: Variação da entalpia entre a temperatura ambiente e 600K, versus a concentrações de CH <sub>4</sub> na composição do gás natural. Os resultados foram calculados pelo método B3LYP/611++g(d,p) para os sete gases naturais investigados, bem como suas respectivas misturas com o ar. FONTE: Elaborada pelo autor.....	43
Figura 4.3: Entalpia padrão de combustão para os sete gases naturais considerados neste estudo. Todos os valores estão na CNTP e foram calculados com através da DFT e no ensemble canônico. FONTE: Elaborada pelo autor.....	45
Figura 4.4: a) Energia interna, (b) entalpia, (c) entropia e (d) energia livre de Gibbs para os principais componentes de cada tipo de Syngas considerado neste estudo. As propriedades foram obtidas utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) e o ensemble canônico. FONTE: Elaborada pelo autor.....	49

Figura 4.5: a) Calor específico a pressão constante para o GN e para o Syngas, proveniente da madeira de álamo. A predição das curvas foi realizada a partir de diferentes métodos da DFT, e os resultados são comparados aos valores gerados a partir do banco de dados NIST. Além disso, a precisão de cada método da nessa predição foi verificada a partir do cálculo do erro absoluto para o b) Gás Natural e para o c) Syngas. FONTE: Elaborada pelo autor.....52

Figura 4.6: (a) Energia interna para cada gás de síntese investigado neste estudo, bem como para o gás natural. Esta grandeza foi calculada utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) da DFT e se refere aos gases em equilíbrio químico para várias temperaturas, baseada no *ensemble* canônico da termodinâmica estatística; (b) variação da energia interna dos gases devido à mudança de temperatura de 298,15K para 600K sob pressão constante de 1atm. FONTE: Elaborada pelo autor.....54

Figura 4.7: (a) Entalpia para cada gás de síntese investigado neste estudo, bem como para o gás natural. Esta grandeza foi calculada utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) da DFT e se refere aos gases em equilíbrio químico para várias temperaturas, baseada no *ensemble* canônico da termodinâmica estatística; (b) variação de entalpia dos gases devido à mudança de temperatura de 298,15K para 600K sob pressão constante de 1atm. FONTE: Elaborada pelo autor.....56

Figura 4.8: Entropia para cada gás de síntese investigado neste estudo, bem como para o gás natural. Esta grandeza foi calculada utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) da DFT e se refere aos gases em equilíbrio químico para várias temperaturas e pressão constante de 1atm, baseada no *ensemble* canônico da termodinâmica estatística.. FONTE: Elaborada pelo autor.....58

- Figura 4.9: (a) Energia livre de Gibbs para cada gás de síntese investigado neste estudo, bem como para o gás natural. Esta grandeza foi calculada utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) da DFT e se refere aos gases em equilíbrio químico para várias temperaturas, baseada no *ensemble* canônico da termodinâmica estatística; (b) variação de energia livre de Gibbs dos gases devido à mudança de temperatura de 298,15K para 600K sob pressão constante de 1atm. FONTE: Elaborada pelo autor.....60
- Figura 4.10: Relação de calores específicos (coeficiente de Poisson) e módulo de Bulk para cada gás de síntese investigado neste estudo. Esta grandeza foi calculada utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) da DFT e se refere aos gases em equilíbrio químico para várias temperaturas e pressão constante de 1atm, baseada no *ensemble* canônico da termodinâmica estatística. FONTE: Elaborada pelo autor.....62
- Figura 4.11: Resíduos dos coeficientes de obtidos para as equações de Shomate. FONTE: Elaborada pelo autor.....66
- Figura 4.12: a) Variação da energia interna, (b) entalpia e (c) entropia para as misturas de gás natural com Syngas devido o aumento de temperatura de 298,15K para 600K sob 1atm. FONTE: Elaborada pelo autor.....71
- Figura 4.13: (a) variação de energia livre de Gibbs para as misturas do gás natural com Syngas devido ao aumento de temperatura de 298,15K até 600K sob 1atm; b) razão de calores específicos (coeficiente de Poisson) e módulo de Bulk para as várias misturas. FONTE: Elaborada pelo autor.....75
- Figura 4.14: Potenciais termodinâmicos de combustão para as misturas do gás natural com o Syngas em várias proporções. (a) Energia interna, (b) entalpia, (c) entropia e (d) energia livre de Gibbs. FONTE: Elaborada pelo autor.....81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Componentes majoritários de sete tipos de gás natural, os quais foram analisados neste trabalho. (KARAVALAKIS <i>et al.</i> , 2013).....	25
Tabela 3.2: Componentes majoritários de cada Syngas investigado neste trabalho. Além da composição dos 9 (nove) tipos de Syngas, também são mostradas algumas características da sua produção através do processo de gaseificação.....	26
Tabela 4.1: Valores teóricos e experimentais da entalpia de formação dos hidrocarbonetos majoritários dos gases naturais investigados neste trabalho.....	37
Tabela 5.1: Coeficientes para as equações de Shomate para os 9 (nove) tipos de gases de síntese investigados nesse estudo. Os coeficientes foram obtidos por meio de interpolação numérica através do algoritmo de Levenberg-Marquardt. Fonte: Elaborada pelo autor...65	65

## LISTA DE ABREVIACÕES E SIMBOLOS

PAC = Programa de Apoio ao Crescimento

Syngas = Gs de Sntese (*Syntesis gas*)

DFT = Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*)

GN = Gs natural

IR = Infravermelho (*Infrared*)

NIST = *National Institute of Standards and Technology*

P = Presso, atm

V = Volume, m<sup>3</sup>

T = Temperatura, K

U = Energia interna, kJ/mol

H = Entalpia, kJ/mol

S = Entropia, kJ/mol.K

G = Energia livre de Gibbs, kJ/mol

$\Delta H_f^\circ$  = Entalpia padro de formao, kJ/mol

$\Delta U_{298,15K}^{600K}$  = Variao de energia interna devido ao aumento de temperatura, kJ/mol

$\Delta H_{298,15K}^{600K}$  = Variao de entalpia devido ao aumento de temperatura, kJ/mol

$\Delta S_{298,15K}^{600K}$  = Variao de entropia devido ao aumento de temperatura, kJ/mol.K

$\Delta G_{298,15K}^{600K}$  = Variao de energia livre de Gibbs devido ao aumento de temperatura, kJ/mol

$[\Delta H_{298,15K}^{600K}]_{GN}$  = Variao de entalpia devido ao aumento de temperatura para o gs natural, kJ/mol

$[\Delta H_{298,15K}^{600K}]_{Ar+GN}$  = Variao de entalpia devido ao aumento de temperatura para a mistura do gs natural com ar, kJ/mol

X<sub>CH4</sub> = Frao percentual de metano na mistura.

$\gamma$  = Razo de calores especfico, adimensional

$\beta$  = Mdulo de bulk, ou fator de compressibilidade, atm

$H_i$  = propriedade H do *i-ésimo* componente

$y_i$  = Fração percentual do *i-ésimo* componente na mistura

$\Delta_C U^\circ$  = Variação de energia interna para a combustão, kJ/mol

$\Delta_C H^\circ$  = Variação de entalpia para a combustão, kJ/mol

$\Delta_C S^\circ$  = Variação de entropia para a combustão, kJ/mol.K

$\Delta_C G^\circ$  = Variação de energia livre de Gibbs para a combustão, kJ/mol

$\Delta H_{fus}^\circ$  = Entalpia de fusão da água, kJ/mol

ER (%) = Erro relativo percentual

$\Delta_f H_{exp}^\circ$  = Entalpia padrão de formação experimental, kJ/mol

EAT = Energia de atomização, kJ/mol

B3LYP = Funcional híbrido de Becke, 3-parâmetros e Lee-Yang-Parr

CBS-QB3 = Método do conjunto de bases completas (*Complete Basis Set*)

G3 = Método Gaussian-3

G4 = Método Gaussian-4

G3/G4 = Média aritmética dos resultados dos métodos G3 e G4

$C_p$  = Calor específico à pressão constante, kJ/mol.K

$C_v$  = Calor específico à volume constante, kJ/mol.K

$R^2$  = Coeficiente de determinação

# Capítulo 1 - Introdução

O Gás Natural (GN) tem sido considerado uma ótima alternativa de combustível para veículos de pequeno e médio porte (RUSICH e DANIELIS, 2015). Algumas de suas vantagens em comparação aos combustíveis mais tradicionais, como por exemplo, a gasolina, etanol, diesel, entre outros, correspondem à sua boa queima, que se dá de forma aproximadamente homogênea devido a sua composição ser dada basicamente por cadeias menores de hidrocarbonetos (C1 - C4), as quais são de mais fácil queima, e, conseqüentemente, emitem menos poluentes (CO, NO<sub>x</sub>,...) na atmosfera (KARAVALAKIS *et al.*, 2013), uma vez que, dada uma melhor combustão, libera-se menor quantidade de gases nocivos ao meio ambiente.

Além dessas vantagens, o GN também recebe destaque devido a sua existência em gigantescas reservas em todo o mundo (ATILHAN *et al.*, 2015), o que tem levado muitos países a darem ao GN maior espaço em suas matrizes energéticas (OGUNKOYA e FANG, 2015, ZHANG *et al.*, 2014b, KHADEM *et al.*, 2015, FU *et al.*, 2015). Nesse sentido, a própria Amazônia apresenta reservas de GN o que foi comprovado em 2007, com a realização das obras financiadas pelo Programa de Apoio ao Crescimento (PAC) (FINER *et al.*, 2008). Reservas de GN foram descobertas na região do baixo Amazonas, mostrando que estudos sobre esse tipo de combustível também são de interesse a população amazônica.

No entanto, apesar das grandes vantagens do GN no cenário energético e econômico mundial, o fato de o mesmo ser não renovável e ao mesmo tempo moderadamente poluente, gera uma preocupação por parte da sociedade em ampliar o seu uso. No entanto, é nesse contexto que uma proposta de combustível se mostra na literatura

como uma forma de amenizar os pontos negativos no uso exclusivo do GN. Essa proposta de combustível leva em conta a mistura do GN com o chamado Gás de Síntese (Syngas), sendo este último, um biocombustível produzido a partir da gaseificação da biomassa (KUMAR *et al.*, 2009), uma técnica que converte a biomassa sólida em gás combustível. Este tipo de combinação de combustível de origem fóssil com biocombustível, no caso o Syngas, vem se tornando uma prática bastante incentivada em todo o mundo nos mais diversos setores da indústria, a exemplo do automotivo (BARKER, 2017). Isso se deve principalmente às inúmeras preocupações ambientais proporcionadas pela emissão de gases poluentes na atmosfera devido à queima de combustíveis de origem fóssil (van DER PLOEG *et al.*, 2016, TSAI *et al.*, 2016, WANG *et al.*, 2016). Alguns exemplos atuais dessas combinações são: gasolina aditivada com o etanol (YÜKSEL *et al.*, 2004), querosene com o bioquerosene (CHIARAMONTI *et al.*, 2014) e a mistura do diesel com o biodiesel (SINGH *et al.*, 2010).

No que se refere a adição de outros componentes na composição dos combustíveis tradicionais, por exemplo, a gasolina, tem-se a utilização dos aditivos antidetonantes, os quais possuem a função de retardar a detonação dos combustíveis dentro da câmara de combustão. Sem a ação desses aditivos, os combustíveis atingem as condições de explosão antes do tempo, o que pode ocasionar a sua queima incompleta, e conseqüentemente, perda de potência, bem como, a liberação de poluentes. Para a gasolina, um dos atuais e mais utilizados aditivos antidetonação é o próprio etanol (Squillace, 1995, Freire *et al.*, 2015, Neto *et al.*, 2015), o qual, como citado anteriormente, também é um combustível, mas que quando adicionado à gasolina, é capaz de estabilizar a queima deste em motores. Assim, um dos objetivos do presente estudo consiste em verificar a característica antidetonante do Syngas quanto atuando como aditivo do GN.

Uma vez que a composição do Syngas é dada por moléculas leves ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , entre outras) (TOMASI *et al.*, 2006), esse biocombustível apresenta algumas características semelhantes às do GN, o que torna essa mistura bastante homogênea. Portanto, o presente estudo propõe-se a realizar predições, a partir de métodos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e do ensemble canônico (ZHI-GANG *et al.*, 2013, TSIPIIS e GKARBOUNIS, 2015, DELCHEV, 2010, LI *et al.*, 2014), onde propriedades, tais como o módulo de Bulk e os potenciais termodinâmicos do GN do Syngas e da mistura GN + Syngas foram obtidos

## 1.1 Motivação

Apesar da grande relevância mundial sobre assuntos que envolvem o aproveitamento da biomassa para a geração de energia, até agora, poucos estudos foram publicados sobre a análise termodinâmica da mistura do GN com o Syngas. Tais resultados podem ser bastante úteis para o melhor entendimento sobre os seus efeitos do Syngas quando adicionado ao GN, bem como apresentar novas e sofisticadas ferramentas para estudo dos combustíveis.

## 1.2 Contribuições da Tese

Os resultados obtidos se mostram relevantes, pois possibilitam o melhor entendimento a respeito das propriedades termodinâmicas desses combustíveis, fornecendo informações que podem auxiliar na otimização do uso, transporte e armazenamento dos combustíveis.

O estudo também busca dar uso à DFT como uma sofisticada ferramenta para obter, com excelente precisão, propriedades dos referidos gases combustíveis. Tal prática consiste em uma novidade no campo da engenharia e da físico-química, pois possibilita

obter, através de métodos computacionais, informações que geralmente exigem consideráveis investimentos para a realização de medidas experimentais.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo Geral**

Utilizar a Teoria do Funcional de Densidade e o ensemble canônico para o modelo do gás monomolecular poliatômico para prever importantes propriedades termodinâmicas do GN do Syngas e de suas misturas para várias proporções.

### **1.3.2 Objetivos Específicos**

a) Apresentar uma nova metodologia, através de química computacional, para a predição termodinâmica para o GN e o Syngas;

b) Caracterizar o comportamento termodinâmico do GN e do Syngas quando submetidos a diferentes temperaturas;

c) Investigar os efeitos termodinâmicos desses combustíveis para diferentes composições;

d) Verificar o efeito do ar quando misturado a esses combustíveis;

e) Investigar os efeitos do Syngas quando misturado ao GN em diferentes proporções;

f) Investigar a possibilidade de uso do Syngas como aditivo antidetonação do GN quando ambos são misturados;

g) Verificar os efeitos do Syngas no poder de combustão do GN quando ambos são misturados.

## **1.4 Organização do trabalho**

No capítulo 1 buscou-se apresentar o tema da pesquisa, bem como expor as motivações, os objetivos e as contribuições do presente trabalho traz.

No capítulo 2 apresenta-se a fundamentação teórica da pesquisa, citando as referências necessárias para o seu desenvolvimento.

No capítulo 3 é descrita as etapas da metodologia utilizada na presente pesquisa.

No capítulo 4 tem-se finalmente os resultados e a discussão do que foi obtido no estudo.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho, bem como, algumas sugestões para pesquisas futuras a cerca desta e outras temáticas afins.

No apêndice A.1 encontra-se uma breve discussão sobre os fundamentos da Teoria do Funcional de Densidade, juntamente com a apresentação dos métodos utilizados nesse trabalho.

No apêndice A.2 discuti-se brevemente sobre o modelo do *Ensemble Canônico* da termodinâmica estatística.

No apêndice A.3 são apresentadas as publicações obtidas pelo presente autor, ao longo do curso de doutoramento, sendo que os itens A.3.1 e A.3.2 correspondem às publicações frutos da presente Tese, e os outros itens são frutos de pesquisas que foram desenvolvidas paralelamente a esta.

## Capítulo 2. Revisão de Literatura

Tendo em vista os pontos positivos citados anteriormente a respeito do GN, torna-se relevante o desenvolvimento de metodologias capazes de prever propriedades físico-químicas desse combustível. Nesse sentido, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com essa finalidade, a exemplo de tais pesquisas, ATILHAN *et al.* (2015) realizaram mediadas da densidade e outras importantes propriedades termodinâmicas referentes ao GN oriundo de águas profundas, o qual geralmente contém elevadas frações de metano em sua composição. Essas informações foram utilizadas para compor um *benchmark* e, posteriormente, dar origem às suas equações de estado, as quais são bastante úteis para o setor industrial no que se refere ao tratamento desse combustível. Vale ressaltar que prever dados do GN é duplamente relevante uma vez que, sendo sua composição bastante semelhante ao do Syngas, proveniente de decomposição de dejetos de animais (RASI *et al.*, 2007), tais dados têm validade para esses dois combustíveis.

Paralelamente, estudos teóricos sobre o GN também vêm sendo realizados, por exemplo, ZHANG *et al.* (2014) fizeram análises computacionais sobre o transporte do GN em dutos de condução, onde propriedades como a pressão interna puderam ser descritas utilizando métodos de elementos finitos. Similarmente, KHADEM *et al.* (2015) elaborou um novo modelo para prever parâmetros de fluxo do GN em tubos de condução de cilindros em veículos automotivos. Além desses estudos, FU *et al.* (2015) apresentaram um modelo capaz de descrever as interações do GN em condições físicas semelhantes às que ocorrem no seu armazenamento, onde a adsorção do metano em superfícies de metal foi simulada utilizando a DFT.

Por outro lado, recentes trabalhos (JOHANSSON *et al.*, 2006, SORGENFREI *et al.*, 2016, DONOHOE *et al.*, 2015) foram desenvolvidos com o objetivo de utilizar o

Syngas como complemento à composição de outros combustíveis, tal como o GN em motores de combustão interna, por exemplo, HAGOS *et al.* (2014) compararam o desempenho dos Syngas ao do GN durante o estágio de injeção direta em motores de ignição por faísca, verificando que durante essa etapa o Syngas suporta pressões de cilindro maiores do que o GN, mostrando-se mais estável, além de apresentar maior taxa de liberação de calor durante a combustão. Essa maior estabilidade do Syngas indica que o mesmo tem característica antidetonante, o que pode ser muito importante para o melhor funcionamento de alguns motores (SHUDO *et al.*, 2006).

Outra importante referência consiste no trabalho de BOEHMAN e LE CORRE, (2008), os quais fizeram um levantamento bibliográfico de importantes pesquisas sobre o uso do Syngas, bem como a sua combinação com outros combustíveis. Nesse material é possível encontrar trabalhos que comprovando que o Syngas é capaz de elevar a temperatura de combustão de certos combustíveis, aumentando a sua eficiência e otimizando a sua queima (LI e KARIM, 2005).

Com base nos autores citados, buscou-se realizar cálculos baseados na química computacional, para obter previsões termodinâmicas a cerca do GN, do Syngas e de suas misturas. Para isso, foram obtidas informações sobre a combustão e o efeito da temperatura nos potenciais termodinâmicos e em outras propriedades desses gases, principalmente quando submetidos à faixa de  $298,15\text{K} < T < 600\text{K}$ , a qual, de acordo com GENCHI *et al.* (2014) e FU *et al.* (2015), é aproximadamente a variação de temperatura desses dois combustíveis durante a etapa de injeção. Assim, para realizar tais previsões os cálculos foram feitos com base nos resultados de diferentes métodos da DFT quando aplicados aos componentes moleculares iguais ou similares aos que compõem o GN e o Syngas. Essa seleção de métodos permitiu verificar, de acordo com a literatura, (RAMOS

*et al.*, 2012, SIMMIE, 2015, TRAN *et al.*, 2015) qual é o mais recomendado para esse tipo de predição.

Por fim, todos os cálculos foram realizados com base em sete tipos de GN (KARAVALAKIS *et al.*, 2013) e nove tipos de Syngas (TOMASI *et al.*, 2006), os quais se diferem pelas composições. Vale ressaltar que para a descrição dos gases, os componentes majoritários na composição de cada foram modelados isoladamente de acordo com o modelo do gás poliatômico monomolecular. Logo, para obter as propriedades referentes à mistura, foram calculadas as médias ponderadas das propriedades de cada componente, o que, de acordo com TURNS (2011) e JAESCHKE e SCHLEY (1995), é considerada uma boa aproximação para gases leves tal como o GN e o Syngas.

## Capítulo 3. Metodologia da pesquisa

### 3.1 Tipos de gases naturais e gases de síntese investigados

A fim de desenvolver uma metodologia baseada na DFT e no ensemble canônico, para prever propriedades termodinâmicas do GN, do Syngas e da mistura GN + Syngas para diferentes proporções; simulações computacionais fundamentadas na DFT foram realizadas levando em conta sete tipos de GN e nove tipos de Syngas, tendo como finalidade compreender suas propriedades termodinâmicas, tanto para a combustão quanto para condições de equilíbrio químico (sem reação química, tal como nos instantes iniciais da etapa de injeção do GN e do Syngas na câmara de combustão) (GENCHI *et al.*, 2014, FU *et al.*, 2015).

Neste estudo foram utilizados os seguintes GNs: Gás do Texas, o qual provém das maiores reservas dos USA (GN1); gás proveniente de montanhas rochosas (GN2); gás do Peru (GN3), país que possui enormes reservas desse combustível, sendo inclusive uma das maiores da América latina; o GN do Oriente médio (GN4), que é um dos maiores exportadores mundiais de GN. Também foram utilizados dois tipos de GN associado, um com maior fração de etano (GN5) e outro com maior fração de propano (GN6) em suas composições. É importante ressaltar que os gases GN5 e GN6 são comuns nos poços petrolíferos, devido ao GN geralmente se encontrar parcialmente dissolvido em uma camada de petróleo, resultando em uma mistura de GN com cadeias mais pesadas de hidrocarbonetos. Finalmente, o último gás estudado (GN7) foi o Gás Natural Liquefeito (GNL), o qual é comercializado em inúmeros postos de combustível no mundo, inclusive no Brasil. Os componentes majoritários desses gases foram todos catalogados por KARAVALAKIS *et al.* (2013) e são mostrados a seguir na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Componentes majoritários de sete tipos de gás natural, os quais foram analisados neste trabalho. (KARAVALAKIS *et al.*, 2013).

Gás Natural	Fração Percentual (%)					
	Metano	Etano	Propano	I-butano	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
GN1	96,00	1,80	0,40	0,15	0,70	0,95
GN2	94,50	3,50	0,60	0,30	0,35	0,75
GN 3	88,30	10,50	0,00	0,00	1,20	0,00
GN 4	89,30	6,80	2,60	1,30	0,00	0,00
GN 5	83,65	10,75	2,70	0,20	2,70	0,00
GN 6	87,00	4,50	4,40	1,20	2,70	0,00
GN 7	98,40	1,20	0,30	0,00	0,00	0,00

Por outro lado, os 9 (nove) tipos de Syngas utilizados neste estudo são referentes a diferentes tipos de biomassa, todas provenientes de resíduos industriais, agrícolas e florestais (TOMASI *et al.*, 2006), e processadas por diferentes técnicas de gaseificação. Tais biomassas são as seguintes: Bagaço (resíduo de cana-de-açúcar após a prensagem), Serragem de pinho, Serragem de álamo, Talo de algodão, Casca de amêndoas, Rejeito de oliva. A Tabela 3.2 também traz, além da composição de cada Syngas, algumas características referentes ao processo de gaseificação dos gases considerados neste trabalho (KARAVALAKIS *et al.*, 2013, KARAVALAKIS *et al.*, 2006, TIJMENSEN *et al.*, 2002, CORUJO *et al.*, 2010, PATIL *et al.*, 2011).

Tabela 3.2: Componentes majoritários de cada Syngas investigado neste trabalho. Além da composição dos 9 (nove) tipos de Syngas, também são mostradas algumas características da sua produção através do processo de gaseificação.

Característica \ Tipo	Bagaço	Serragem de pinho	Serragem de álamo	Talos de algodão	Cascas de amêndoas	Rejeito de oliva	Madeira de álamo	Serragem de eucalipto	Madeira triturada
	Tipo A <sup>a</sup>						Tipo B <sup>b</sup>	Tipo C <sup>c</sup>	Tipo D <sup>d</sup>
Umidade (%)	7,1	9,4	10,0	7,9	11,50	13,03	15	n.a.	5,30
Cinza (%)	0,9	0,9	3,9	4,5	2,92	03,57	n.a.	4,6	0,43
Agente de gaseificação	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Ar
Temperatura de conversão (K)	1173	1173	781	774	830	806	1241	1173	1139
Pressão de conversão (bar)	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20,3	n.d.	n.d.
Componentes									
H <sub>2</sub>	49,49	50,19	49,46	49,35	49,44	50,85	31,7	46,2	10,9
H <sub>2</sub> O	2,99	2,88	3,55	4,33	1,93	2,57	0	0	0
CO	43,33	43,00	42,02	39,77	45,48	42,38	15,85	33,2	22,2
CO <sub>2</sub>	2,88	2,69	3,50	4,31	1,74	2,28	35,9	16,1	11,5
N <sub>2</sub>	0,13	0,06	0,13	0,66	0,56	0,80	0,8	0	50,9
CH <sub>4</sub>	1,18	1,18	1,34	1,58	0,85	1,12	11,6	4,4	4,5

Nota: n.d. = Não disponível,

<sup>a</sup> (Karavalakis *et al.*, 2006),

<sup>b</sup> (Tijmensen *et al.*, 2002),

<sup>c</sup> (Corujo *et al.*, 2010),

<sup>d</sup> (Patil *et al.*, 2011).

Assim, a fim de prever importantes propriedades termodinâmicas dos GN e do Syngas, foram realizadas simulações computacionais, as quais possibilitaram obter propriedades termodinâmicas de cada um dos componentes majoritários desses combustíveis. Logo, com a média ponderada das propriedades pode-se estimar propriedades das misturas de cada GN e Syngas apresentado anteriormente na Tabela 3.1 e 3.2, respectivamente. Assim, de as propriedades médias referentes aos combustíveis são obtidas através da Eq. 3.1, onde  $H_i$  representa a propriedade H do *i-ésimo* componente, e  $y_i$  corresponde à sua fração percentual na mistura.

$$H = \sum_i y_i H_i. \quad (3.1)$$

Contudo, para obter essas propriedades as simulações realizadas consistiram em três etapas, sendo estas: duas etapas para a minimização da energia da estrutura molecular de cada componente majoritário, a fim de obtê-los nas conformações mais estáveis, tal como são encontradas na natureza. A terceira etapa das simulações foi referente aos cálculos de frequências fundamentais das moléculas, onde modos de translação, rotação e vibração de cada molécula foram analisados, permitindo obter, através do ensemble canônico, as propriedades termodinâmicas de cada componente majoritário. Iremos agora escrever com mais detalhes essas três etapas de simulação.

### **3.2 Otimização de geometria molecular**

Nas etapas de otimização, primeiramente foram desenhadas as estruturas moleculares das Tabelas 3.1 e 3.2, baseando-se na literatura (KARAVALAKIS *et al.*, 2013, TOMASI *et al.*, 2006). Em seguida, realizou-se a busca a primeira otimização dessas estruturas moleculares (ABOLALA e VARAMINIAN, 2015, UTHUPPAN e SONI, 2013, BASU e KUMAR, 2015) usando o método clássico da Mecânica Molecular

(MM+), onde comprimentos de ligação, ângulos de torção e ângulos de ligação foram ajustados a fim de reduzir a energia de cada molécula. Com isso, selecionou-se a geometria de menor energia para cada componente, e em seguida, foi realizado para cada molécula, a segunda otimizações de geometria, agora baseada na DFT, utilizando as geometrias moleculares previamente selecionadas, ou seja, as de menores energias clássicas.

Nessa segunda etapa das simulações, utilizou-se o software Gaussian 09W (FRISCH, et al., 2009), de modo que o mesmo cálculo de otimização de geometria, foi igualmente realizado utilizando seis diferentes métodos da DFT, tendo como finalidade investigar qual apresenta melhor desempenho na otimização dos componentes do GN e do Syngas. Assim, foram realizadas otimizações usando o método B3LYP/6-311++g(d,p) (HUANG *et al.*, 2016) como nível de teoria, o qual é uma combinação B3LYP, que é um funcional híbrido da DFT, com um sofisticado conjunto de bases 6-311++g(d,p). Tal método foi escolhido neste trabalho por apresentar, de acordo com a literatura (Neto *et al.*, 2015), bom desempenho na obtenção de propriedades de moléculas formadas por carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O) e hidrogênio (H) (WODRICH *et al.*, 2012). Além desse nível de teoria, outros métodos foram utilizados para repetir os mesmos cálculos de otimização, tudo com a finalidade de verificar o desempenho de cada um dos métodos de simulação. Assim, utilizou-se também o método B3LYP/6-31+g(d), que é uma versão mais simples do método B3LYP/6-311++g(d,p), anteriormente citado.

Similarmente ao realizado nos dois métodos apresentados, os quais utilizam o funcional B3LYP, realizaram-se também as mesmas simulações para três métodos compostos da DFT, sendo que todos os três métodos estão implementados no pacote do software Gaussian 09W, sendo comumente aplicados nos cálculos de otimização e potenciais termodinâmicos, especialmente os potenciais de formação e combustão de

hidrocarbonetos (SIMMIE e SOMERS, 2015). Os métodos compostos utilizados foram os seguintes: CBS-QB3 (SIMMIE e SOMERS, 2015), G3 (CURTISS *et al.*, 1998) e G4 (CURTISS *et al.*, 2007), os quais, de acordo com SIMMIE e SOMERS (2015), apresentam boa precisão nos cálculos da entalpia padrão de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ) para os hidrocarbonetos (C1-C4) que compõem o GN. Além dos métodos compostos, uma vez que SIMMIE e SOMERS (2015) também mostraram que a média aritmética entre os dados calculados a partir dos métodos G3 e G4 para os hidrocarbonetos são mais consistentes com os valores experimentais, neste trabalho investigou-se também o desempenho dessa média (G3/G4) na predição termodinâmica do GN.

### 3.3 Cálculo de frequências fundamentais (IR e Raman)

Como já citado anteriormente, a terceira etapa desta metodologia corresponde ao cálculo de frequências dos componentes majoritários do GN. Durante tais simulações, modos de vibração, rotação e translação foram considerados pelos métodos previamente mencionados, bem como para a média G3/G4. É importante ressaltar que em muitos trabalhos (BUCZEK *et al.*, 2016, GUO *et al.*, 2015) os modos de baixas frequências de vibração molecular são negligenciados nesta etapa, resultando em cálculos com menor precisão nas propriedades termodinâmicas. No entanto, neste estudo, para as simulações realizadas através do método B3LYP/6-311++g(d,p), foi utilizado o comando *hindered rotor* (BURRI *et al.*, 2004, BUCZEK *et al.*, 2016, KILPATRICK e PITZER, 1949) para cadeias alifáticas de hidrocarbonetos presentes na composição do GN. Esse comando permitiu calcular não apenas os modos de altas frequências, mas também os de baixas frequências, possibilitando melhor precisão nos resultados.

Nesta etapa, também não foram observadas frequências imaginárias nos cálculos de frequências das estruturas moleculares, o que também serve como indicador de que todas as moléculas foram bem otimizadas para todos os métodos investigados.

### 3.4 Propriedades termodinâmicas e aproximações

Uma vez iniciados os cálculos de frequências fundamentais, estudou-se o efeito da temperatura nas propriedades termodinâmicas das moléculas do GN. Uma vez que todas as simulações foram realizadas considerando o *ensemble* canônico para o modelo do gás ideal poliatômico (MCQUARRIE e SIMON, 1999), foram calculadas as quantidades previamente citadas através do cálculo das funções de partição, tal como apresentado no APÊNDICE A.2.

Para os GNs foram investigadas as propriedades termodinâmicas para várias temperaturas, dando maior atenção para a faixa que vai da temperatura ambiente até a temperatura média dentro da câmara de combustão (600K) durante a etapa de injeção do combustível (ver Figura 3.1), onde o gás combustível encontra-se com baixa densidade devido à sua pulverização dentro da câmara de combustão (ABOLALA e VARAMINIAN, 2015, ANAND e MOHAN, 2012).

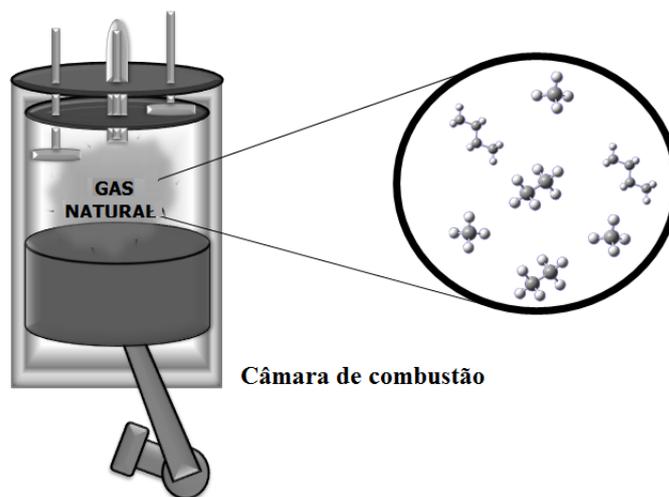


Figura 3.1: Câmara de combustão durante a etapa de injeção do combustível. FONTE: Elaborada pelo autor.

O efeito da temperatura também foi investigado para o Syngas, porém foram calculadas as propriedades termodinâmicas para temperaturas de 0,5K até 1500K, tal que o método aplicado para tais cálculos foi o B3LYP/6-311++g(d,p), o qual, veremos mais adiante, que apresentou o melhor desempenho para a predição termodinâmica. Para

verificar tais efeitos ocasionados pelo Syngas ao GN, utilizou-se o GN7 (Gás Natural Liquefeito), o qual é mais usual. Para essas análises as seguintes propriedades termodinâmicas foram calculadas para cada componente do GN e do Syngas: energia interna ( $\Delta U_{298,15K}^{600K}$ ), entalpia ( $\Delta H_{298,15K}^{600K}$ ), entropia ( $\Delta S_{298,15K}^{600K}$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{298,15K}^{600K}$ ). A partir desses resultados, foi possível verificar os efeitos dos componentes do GN e do Syngas na resistência térmica ao aquecimento desses combustíveis. Juntamente com essas grandezas foram calculados também: o calor específico à pressão constante ( $C_p$ ), o qual foi obtido através da diferenciação numérica da entalpia com relação à temperatura; e a constante de Poisson ( $\gamma$ ), dada pela razão de calores específicos, que é proporcional ao módulo de Bulk ( $\beta$ ) para gases (ambos para temperaturas entre 0,5K e 1500K), o qual é dado por (Turns, 2011):

$$\beta = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right). \quad (3.2)$$

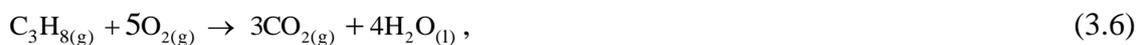
Uma vez que o GN e o Syngas podem ser descritos com boa aproximação pela equação de estado do gás ideal, tem-se que o módulo de Bulk passa a ser dado de acordo com (OLIVEIRA, 2005):

$$\beta = 101,325 \text{ kPa} \times \frac{C_p}{C_v}. \quad (3.3)$$

O módulo de Bulk é uma importante grandeza, a qual pode dar informações sobre os graus de liberdade dos gases, bem como sobre sua rigidez mecânica, sendo, portanto, uma grandeza física muito importante na modelagem de combustíveis (Ebrahimi, 2011). Além disso, através da média ponderada dos resultados obtidos por cada método investigado (exceto para o Syngas, o qual foi simulado pelo método B3LYP/6-311++g(d,p)), foram estimadas as propriedades termodinâmicas de dois tipos de misturas, sendo a primeira uma mistura de ar + GN (composta por 94,2% de ar mais 5,8% de GN), com uma razão ar-combustível ( $\lambda$ ) igual a 16,24 m/m, a qual pode ser obtida a partir do

cálculo estequiométrico da equação de combustão do metano, o qual é majoritário na composição de todos os GNs considerados no estudo, ocupando, em média, 91% da composição do GN. A outra mistura foi a de GN + Syngas, para diversas proporções, onde o efeito do Syngas adicionado ao GN foi investigado. Tais resultados podem informar sobre a influência da composição dos combustíveis no seu comportamento termodinâmico, bem como a sua facilidade em ser aquecimento. Similarmente, os mesmos métodos previamente descritos foram utilizados para a predição das seguintes propriedades padrões de combustão do GN e do Syngas: variação de energia interna ( $\Delta_c U^\circ$ ), variação de entalpia ( $\Delta_c H^\circ$ ), variação de entropia ( $\Delta_c S^\circ$ ) e de energia livre de Gibbs ( $\Delta_c G^\circ$ ). Todos esses potenciais termodinâmicos correspondem às variações termodinâmicas do GN e do Syngas devido a sua combustão em condições padrões de pressão e temperatura.

Para estimar os potenciais termodinâmicos, primeiramente, calculou-se as propriedades de combustão para cada componente dos combustíveis (ver Tabelas 3.1 e 3.2), tais propriedades puderam ser obtidas a partir das equações 3.4-3.9. Logo, as médias ponderadas para as propriedades foram calculadas levando em conta as frações percentuais de cada componente (Turns, 2011).



É importante notar que embora o ar contenha gás nitrogênio ( $N_2$ ), esse componente foi negligenciado nas reações de combustão (equações 3.4-3.9) devido o mesmo ser aproximadamente inerte durante esse tipo de reação química (MAYHEW, 2013) e devido à complexidade nas suas reações químicas durante o processo de combustão. Adicionalmente, para a condensação da água nas equações de combustão, adotou-se a seguinte entalpia de condensação ( $\Delta H_{fus}^\circ$ ),  $\Delta H_{fus}^\circ = -40,66$  kJ/mol (ARMAREGO e CHAI, 2009).

## FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA

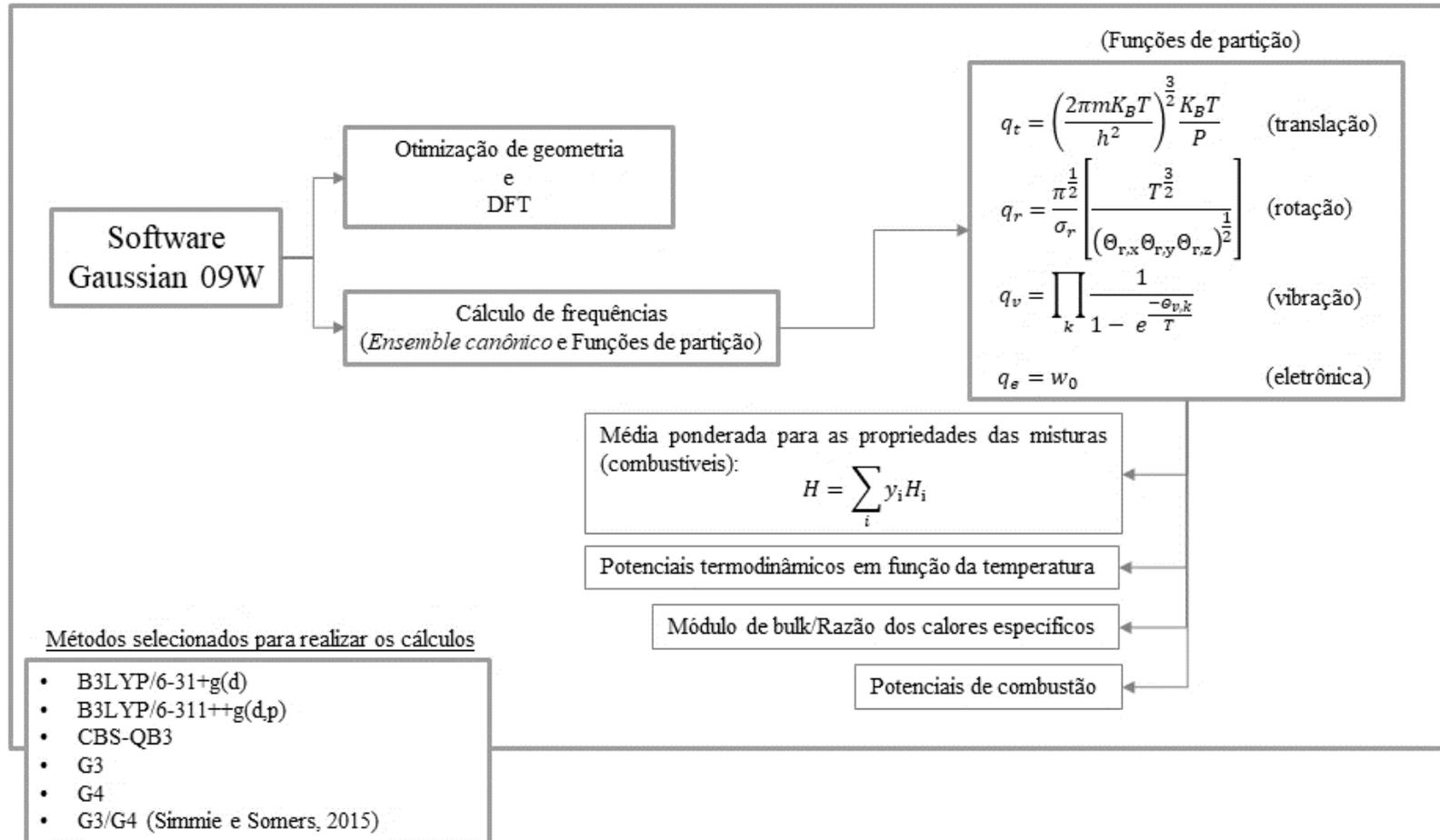


Figura 3.2: Fluxograma para o desenvolvimento da metodologia utilizada nesta pesquisa. Uma explicação sobre as funções de partição pode ser encontrada no apêndice A.2.

FONTE: Elaborada pelo autor.

## Capítulo 4. Resultados e discussão

### 4.1 Predição da energia de formação dos componentes majoritários dos GNs

Como descrito na metodologia as frequências espectroscópicas (IR e Raman) foram simuladas para cada componente do GN, a fim de calcular suas propriedades termodinâmicas. Assim, tendo como objetivo inicial verificar a precisão de cada um dos seis métodos da DFT nos cálculos de otimização de geometria, a Tabela 4.1 apresenta os valores de  $\Delta_f H^\circ$  para os hidrocarbonetos majoritários na composição do GN, bem como seus erros relativos percentuais (ER (%)), dados pela Eq. 4.1, abaixo:

$$ER(\%) = \left( \frac{\Delta_f H_{\text{exp}}^\circ - \Delta_f H_{\text{teo}}^\circ}{\Delta_f H_{\text{exp}}^\circ} \right) \times 100\% . \quad (4.1)$$

Sendo  $\Delta_f H_{\text{exp}}^\circ$  a entalpia de formação experimental e  $\Delta_f H_{\text{teo}}^\circ$  a entalpia de formação

Esses valores de entalpia foram obtidos a partir do cálculo de frequências, e os valores de  $\Delta_f H^\circ$  foram calculados utilizando a Equação 4.2 (SIMMIE e SOMERS, 2015):

$$\Delta_f H^\circ [C_m H_n (298,15K)] = m\Delta_f H_{\text{exp}}^\circ [C(298,15K)] + n\Delta_f H_{\text{exp}}^\circ [H(298,15K)] - EAT , \quad (4.2)$$

onde o termo EAT corresponde a entalpia de atomização da equação de formação dos hidrocarbonetos (Equação 4.3) a partir de seus átomos constituintes, tal que o termo EAT é dado pela Equação 4.3.



$$EAT = mH_{\text{teo}}^\circ [C(298,15K)] + nH_{\text{teo}}^\circ [H(298,15K)] - H_{\text{teo}}^\circ [C_m H_n (298,15K)] . \quad (4.4)$$

Assim, os valores de ER (%) (ver a Tabela 4.1) mostram que os seis métodos investigados apresentam boa precisão na otimização de geometria dos hidrocarbonetos majoritários na composição do GN. No entanto, o método B3LYP/6-311++g(d,p), juntamente com a

média G3/G4, tiveram as melhores desempenhos nesta etapa, apresentando, respectivamente, os erros máximos de 1,17% e de 1,99%, ambos para a molécula do butano. Portanto, o método B3LYP/6-311++g(d,p) e a média G3/G4 são os mais recomendáveis para o cálculo de otimização de geometria das moléculas do GN, uma vez que apresentam maior precisão.

Tabela 4.1: Valores teóricos e experimentais da entalpia de formação dos hidrocarbonetos majoritários dos gases naturais investigados neste trabalho.

Componentes	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)												Exp. <sup>b</sup>
	B3LYP/ 6-311++g(d,p)	ER (%)	B3LYP/ 6-31+g(d)	ER (%)	CBS-QB3 <sup>a</sup>	ER (%)	G3 <sup>a</sup>	ER (%)	G4 <sup>a</sup>	ER (%)	G3/G4 <sup>a</sup>	ER (%)	
Metano	-74,80	0,09	-73,76	1,49	-73,95	1,23	-75,41	-0,72	-74,22	0,87	-74,82	0,07	-74,87
Etano	-83,56	0,52	-81,40	3,09	-81,61	2,85	-84,21	-0,25	-82,48	1,81	-83,35	0,78	-84,00
Propano	-103,75	0,91	-100,29	4,21	-100,52	3,99	-104,35	0,33	-102,36	2,24	-103,36	1,28	-104,70
Butano	-124,13	1,17	-118,25	5,85	-118,72	5,48	-124,35	0,99	-121,86	2,98	-123,11	1,99	-125,60

<sup>a</sup>. (SIMMIE e SOMERS, 2015)<sup>b</sup>. (HAYNES e DAVID, 2009)

## 4.2 A razão de calores específicos ( $\gamma$ ) – Comparação Teórico e Empírico

A fim de verificar a precisão dos métodos da DFT, outra importante relação termodinâmica foi calculada, sendo esta a razão de calores específicos ( $\gamma$ ). Os valores de  $\gamma$  para cada GN investigado foram obtido a partir da razão entre o calor específico a volume constante ( $C_V$ ), calculado durante a simulação, pelo calor específico a pressão constante ( $C_P$ ), o qual foi obtido por diferenciação numérica dos valores de entalpia em relação à temperatura de acordo com a equação -  $C_P = (\partial H/\partial T)_P$ .

A Figura 4.1 apresenta curvas de  $\gamma$  para os sete GNs investigados e simulados pelos seguintes métodos: B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+g(d), CBS-QB3, G3 e G4, bem como pela média G3/G4. Paralelamente, a Figura 4.2 mostra os erros médios absolutos de cada método no cálculo de  $\gamma$ . Para tal estimativa, os resultados teóricos obtidos nesse trabalho foram comparados com os valores de  $\gamma$  calculados a partir das funções empíricas de Gatowski (Equação 4.5) (EBRAHIMI, 2011) e Egnell (Equação 4.5) (EGNELL, 1998), ambas mostradas abaixo:

$$\gamma(T) = \gamma_0 \cdot \left[ \frac{K_1 \cdot (T - T_{ref})}{1000} \right], \quad (4.5)$$

$$\gamma(T) = \gamma_0 \cdot k_1 \cdot \exp\left(\frac{-k_2}{T}\right), \quad (4.6)$$

onde  $\gamma_0 = 1,38$  é um *benchmark*,  $K_1 = 0,08$ ,  $k_1 = 0,2$  e  $k_2 = 900$  são constantes e  $T_{ref}$  é a temperatura de referência igual a 298,15K. Note que a função de Gatowski é uma equação linearizada, ou seja, não preserva todos os detalhes originais da curva de  $\gamma$ , mas podem representar muito bem os seus valores médios. Ao mesmo tempo, o módulo de Bulk ( $\beta$ ) dos gases também foi estimado (ver Figuras 4.1 e 4.2) e em seguida comparados com os seus valores empíricos derivados das equações 4.5 e 4.6. Essa grandeza é bastante

relevante na descrição de propriedades mecânicas dos materiais, podendo informar sobre sua resistência quando submetido a deformações como, por exemplo, a compressão (EGNELL, 1998).

Analisando a Figura 4.1, e desconsiderando as baixas temperaturas ( $T < 200\text{K}$ ), onde os seis métodos apresentaram consideráveis flutuações, podemos observar que todos os métodos superestimam os valores de  $\gamma$  para temperaturas até  $700\text{K}$ , ou seja, as curvas teóricas ficaram acima da curva empírica de Egnell, enquanto que a partir de  $700\text{K}$  os métodos B3LYP/6-311++g(d,p), G4 e G3/G4 subestimaram os valores de  $\gamma$ . Outro ponto interessante é que as curvas teóricas obtidas para  $\gamma$  apresentaram melhores ajustes às curvas empíricas (Figura 4.2) para altas temperaturas ( $T > 700\text{K}$ ). Esse resultado está associado com o fato de que para altas temperaturas o GN apresenta um comportamento similar ao do gás ideal, onde as interações intermoleculares dos seus componentes são desprezíveis.

A partir desses cálculos, observou-se uma boa concordância entre os valores de  $\gamma$  provenientes da DFT com os valores empíricos, pois o maior erro observado foi de igual a 3,20% referente ao método B3LYP/6-31+g(d). Em contrapartida, os métodos B3LYP/6-311++g(d,p) e o G3/G4 apresentaram, em média, os melhores resultados se comparados aos outros métodos, com erros em torno de 0,45%. Contudo, vale ressaltar que o método B3LYP/6-31+g(d), que apesar de apresentar maior erro absoluto percentual, também possui menor custo computacional, podendo ser recomendado para tais predições

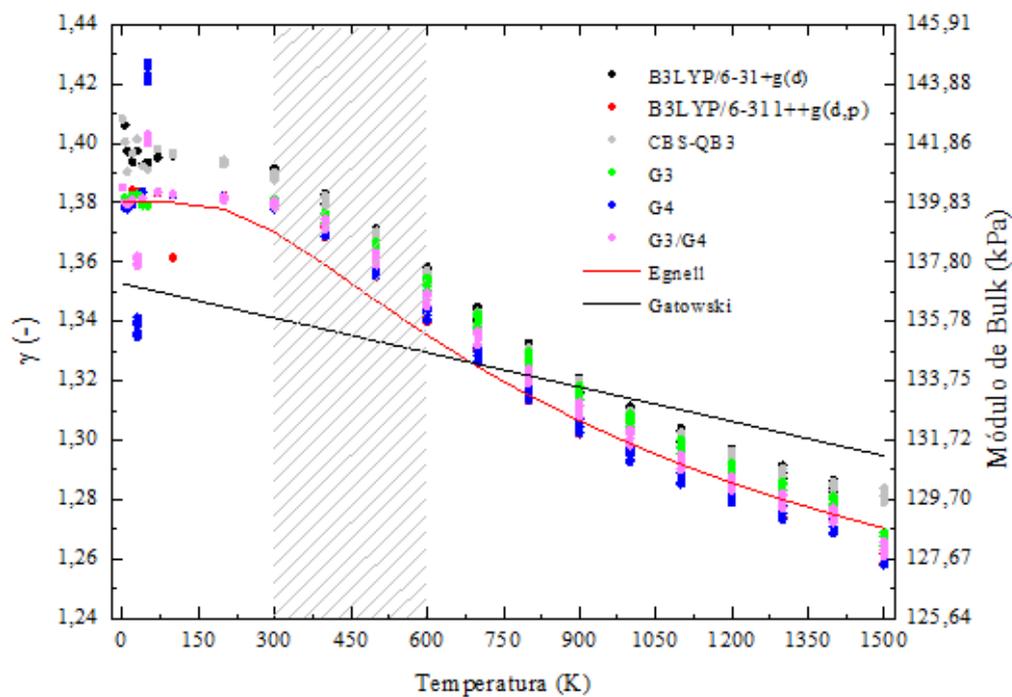
Para temperaturas entre  $298,15\text{K}$  e  $600\text{K}$  os diferentes métodos apresentaram erros que estão de acordo com a seguinte relação: B3LYP/6-311++g(d,p) < G4 < G3/G4 < G3 < CBS-QB3 < B3LYP/6-31+g(d). Assim, para os métodos B3LYP/6-311++g(d,p) e G4, os resultados apresentaram maior concordância com a curva empírica, tal que o

maior erro para observado foi de aproximadamente 0,85% para a temperatura de 400K. Por outro lado, a média G3/G4 teve melhor ajuste para temperaturas acima de 900K, com erros em torno de 0,15%. Para temperaturas na faixa de 100K-300K ambos os métodos (B3LYP/6-311++g(d,p) e G3/G4) apresentaram desempenhos similares, com boa precisão. Enquanto que para todas as temperaturas de simulação (0,5K-1500K), os métodos B3LYP/6-31+g(d) e CBS-QB3 apresentaram os maiores erros.

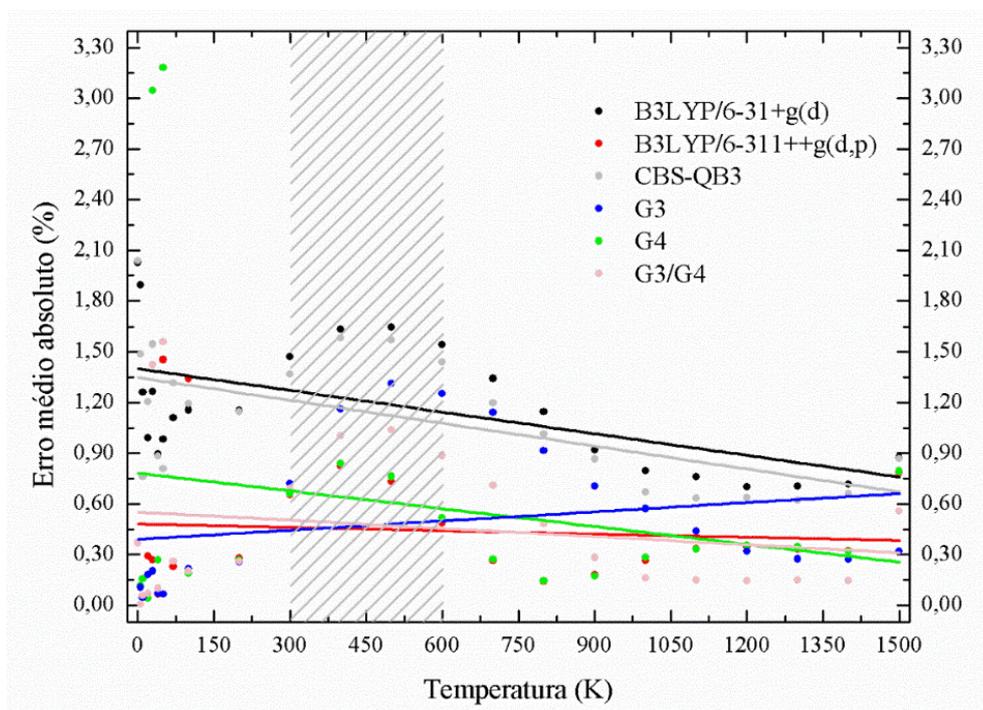
Quanto às propriedades do GN, pode-se observar na Figura 4.1 a diminuição dos valores de  $\gamma$  e  $\beta$  à medida que se aumenta a temperatura, tal comportamento indica que a resistência mecânica do GN é inversamente proporcional à temperatura. Logo, como  $\gamma$  corresponde à razão de calores específicos ( $C_p/C_v$ ), que por sua vez é inversamente proporcional ao grau de liberdade das moléculas do GN (MCQUARRIE e SIMON, 1999), pode-se inferir que como os graus de liberdade dos GNs em questão aumentam com a temperatura.

Similarmente, as curvas também mostram como os valores de  $\beta$  (a "dureza" do GN) diminuem com o aumento da temperatura. Note que apesar dos erros obtidos nos cálculos de  $\gamma$  por diferentes métodos, o formato exponencial da curva, tal como descrito pela equação de Egnell, foi preservado.

Por fim, observou-se que de acordo com os seis métodos, os gases GN7 e GN4, respectivamente mostraram os maiores e os menores valores de  $\gamma$  e  $\beta$  para todas as temperaturas simuladas. Esse resultado está associado com a composição desses gases, pois o GN4 tem mais etano, propano e butano na sua composição, enquanto que o GN7 apresenta a menor fração de cadeias pesadas de hidrocarbonetos, indicando que o aumento na quantidade de hidrocarbonetos pesados na composição do GN reduz sua resistência mecânica.



(a)



(b)

Figura 4.1: a) Razão de calores específicos e módulo de Bulk como funções da temperatura para os sete gases naturais investigados. Os cálculos foram realizados para seis métodos provenientes da DFT e comparados aos dados gerados pelas equações empíricas de Egnell (EGNELL, 1998) e Gatowski. (EBRAHIMI, 2011). b) Erro médio absoluto dos resultados obtidos para cada um dos métodos FONTE: Elaborada pelo autor.

### 4.3 Influência do ar no aquecimento do Gás Natural.

A fim de analisar o efeito do ar e da concentração de metano na mistura ar + GN durante o aquecimento, foi calculada a variação de entalpia dos GNs e das misturas ar + GN entre a temperatura ambiente e 600K, ambas as variações como funções da concentração de metano, as quais são mostradas na Figure 4.2. Para esse cálculo usou-se o método B3LYP/6-311++g(d,p), o qual apresentou melhor desempenho para essa faixa de temperatura. Todos os GNs foram comparados dando especial atenção aos efeitos da concentração de metano nas suas composições, uma vez que este é, geralmente, o principal componente do GN. Assim, foi observado que a variação de entalpia diminuiu com o aumento da concentração de metano tanto na composição do GN, quanto na da mistura de ar + GN.

Foi realizada a interpolação linear dos valores de variação de entalpia do GN estimados pelos métodos do DFT, onde a equação linear é dada por  $[\Delta H_{298,15K}^{600K}]_{GN} = 21,75 - 0,089 \times X_{CH_4}$ , para o GN, e é dada por  $[\Delta H_{298,15K}^{600K}]_{Ar+GN} = 9,56 - 0,005 \times X_{CH_4}$ , para a mistura ar + GN, sendo  $X_{CH_4}$  a fração percentual de metano na mistura. Para o GN sem ar a redução nos valores de  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$  devido ao aumento na concentração do metano é mais evidente que para a mistura ar + GN. Consequentemente, esses resultados indicam que para altas concentrações de metano, o GN absorve uma quantidade maior de calor, indicando que seu aquecimento passa a ser mais rápido.

Contudo, observou-se um interessante comportamento do GN a partir dos resultados dos gases GN4 e GN7. Para o GN4, o qual tem uma das menores concentrações de metano, embora ele apresente a maior variação térmica da temperatura ambiente até 600K quando ar é adicionado na sua mistura, ele sofre a maior redução percentual da

variação de entalpia, apresentando, pelo método B3LYP/6-311++g(d,p), uma perda de  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$  igual a 33,78%. Por outro lado, o GN7, o qual é composto de metano (como seu principal componente), etano, propano e I-butano, mostrou a menor redução percentual após a adição de ar, onde para o método B3LYP é mostrada uma redução percentual de  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$  igual a 30,32%. Esses resultados sugerem que GNs mais ricos em metano apresentam o maior aumento de resistência térmica ao aquecimento após a adição de ar.

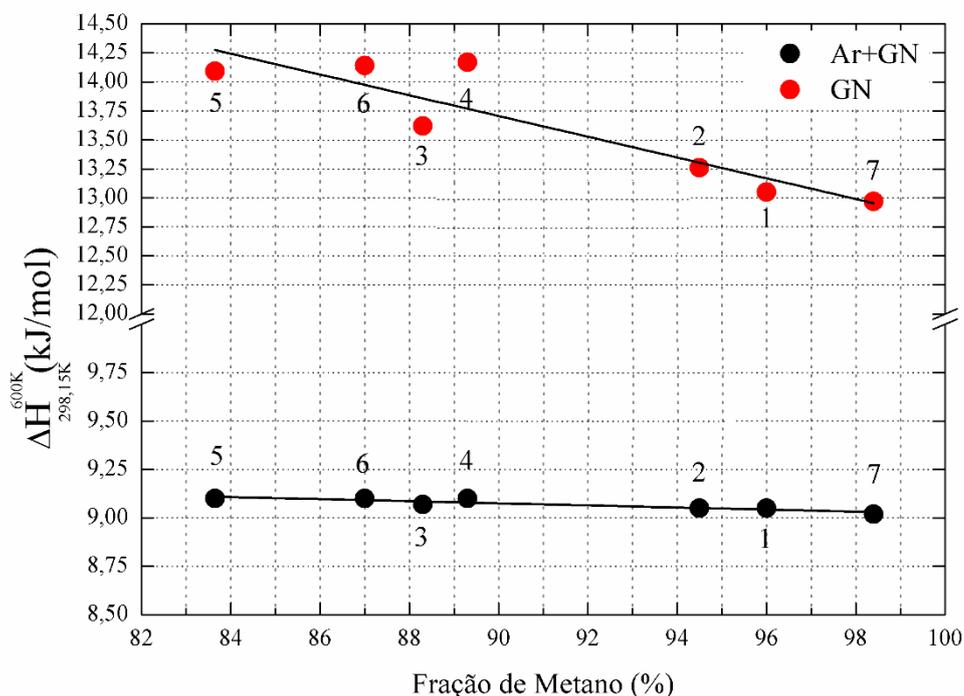


Figura 4.2: Variação da entalpia entre a temperatura ambiente e 600K, versus a concentrações de  $\text{CH}_4$  na composição do gás natural. Os resultados foram calculados pelo método B3LYP/611++g(d,p) para os sete gases naturais investigados, bem como suas respectivas misturas com o ar. FONTE: Elaborada pelo autor.

A partir da Figure 4.2, pode-se observar que a adição de ar ao GN promove uma redução média de  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$  em torno de 33,31%. Contudo, a variação termodinâmica com relação apenas ao combustível sem ar é maior. Tal característica deve a elevada concentração de  $\text{N}_2$  na composição do ar adicionado ao GN, uma vez que o  $\text{N}_2$  tem uma estrutura molecular bastante estável. Assim, essa característica é transferida para a mistura ar + combustível proporcionalmente a fração de ar no combustível causando um aumento na resistência térmica do GN em relação ao aumento de temperatura.

#### 4.4 Propriedades de combustão do Gás Natural

Além das propriedades termodinâmicas do GN em condições similares às da etapa de injeção, a entalpia de combustão do GN também foi estimada usando os seguintes métodos da DFT: B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+g(d), CBS-QB3, G3, G4 e a média G3/G4. Assim, a Figura 4.3 apresenta o valor de  $\Delta_c H^\circ$  para os sete gases estudados. Pode-se observar que os seis métodos indicam que o GN4, GN5 e o GN6 possuem as maiores variações de entalpia, indicando que esses três combustíveis apresentam as composições que liberam mais energia durante a combustão. Esse resultado pode estar relacionado com o fato de que esses três GNs possuem composições ricas em cadeias de hidrocarbonetos maiores (C2-C4), o que pôde ser constatado anteriormente na Tabela 3.1.

É importante notar que os métodos B3LYP/6-311++g(d,p) e CBS-QB3 apresentaram resultados mais próximos do experimental (PERRY e GREEN, 1997) para o cálculo de  $\Delta_c H^\circ$ , cujos valor é de aproximadamente 890kJ/mol. Assim, esses dois métodos são mais recomendáveis para o cálculo da entalpia de combustão do GN, sendo até mais recomendável do que a média G3/G4, a qual apresentou erro significativo, da mesma ordem que o G3 e o G4, os quais sobestimaram os valores de  $\Delta_c H^\circ$ .

Uma vez que o desempenho de cada método na predição foi apresentado, é possível constatar que o método B3LYP/6-311++g(d,p) é o mais recomendável para o cálculo de propriedades de equilíbrio químico e de combustão do GN. E apesar de a média G3/G4 também apresentar boa precisão, especialmente nas propriedades de formação e de equilíbrio (razão de calores específicos e módulo de Bulk), este não é recomendável, pois consiste na realização de duas simulações para obtenção dos mesmos dados, enquanto que o método B3LYP/6-311++g(d,p) consiste em apenas uma simulação.

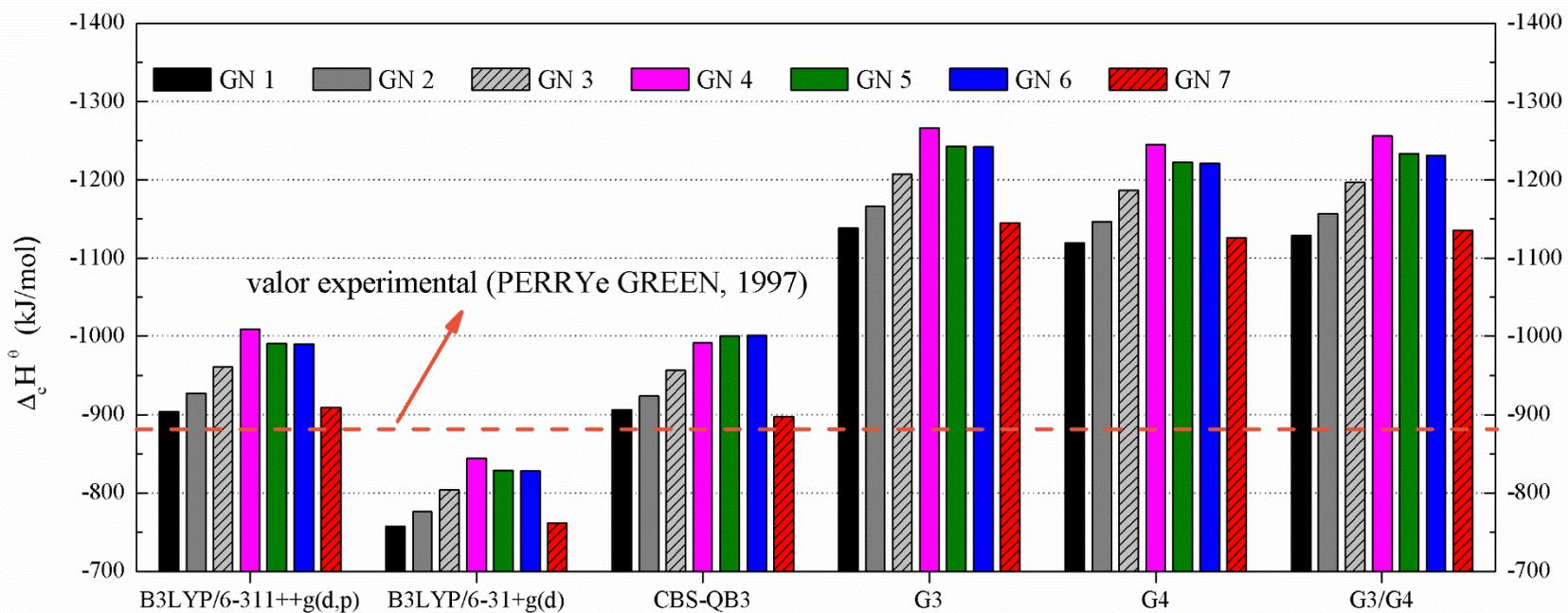


Figura 4.3: Entalpia padrão de combustão para os sete gases naturais considerados neste estudo. Todos os valores estão na CNTP e foram calculados com através da DFT e no ensemble canônico. FONTE: Elaborada pelo autor.

Portanto, agora, utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) apresentaremos algumas propriedades termodinâmicas do Syngas, o qual apresenta algumas características similares ao do GN, como por exemplo, a baixa densidades e a composição dada por moléculas pequenas.

#### 4.5 Propriedades Termodinâmicas dos Componentes do Syngas

A fim de proporcionar uma melhor compreensão a respeito das propriedades termodinâmicas dos diferentes tipos de Syngas considerados neste estudo, as Figuras 4.4a - 4.4d mostram algumas propriedades em função da temperatura para os componentes majoritários dos nove tipos de Syngas investigados, conforme já apresentados na Tabela 3.2.

Nesta etapa foram calculadas as seguintes grandezas: Entalpia,  $C_P$ , Entropia e energia livre de Gibbs, de modo que, a partir desses dados, pode-se verificar que a entalpia dos componentes estão dispostas de acordo com a seguinte relação:  $H_{(CH_4)} > H_{(H_2O)} > H_{(CO_2)} > H_{(H_2)} > H_{(N_2)} \approx H_{(CO)}$ , a qual indica que o  $CH_4$  é o componente mais energético. Contudo, ao analisar a entalpia das moléculas de  $H_2$  e  $CO$ , as quais, geralmente são os componentes majoritários do Syngas, pode-se observar que o gás hidrogênio é um pouco mais energético que o monóxido de carbono, embora ambos tenham, significativamente, menos energia que outros componentes, a exemplo do  $CH_4$ .

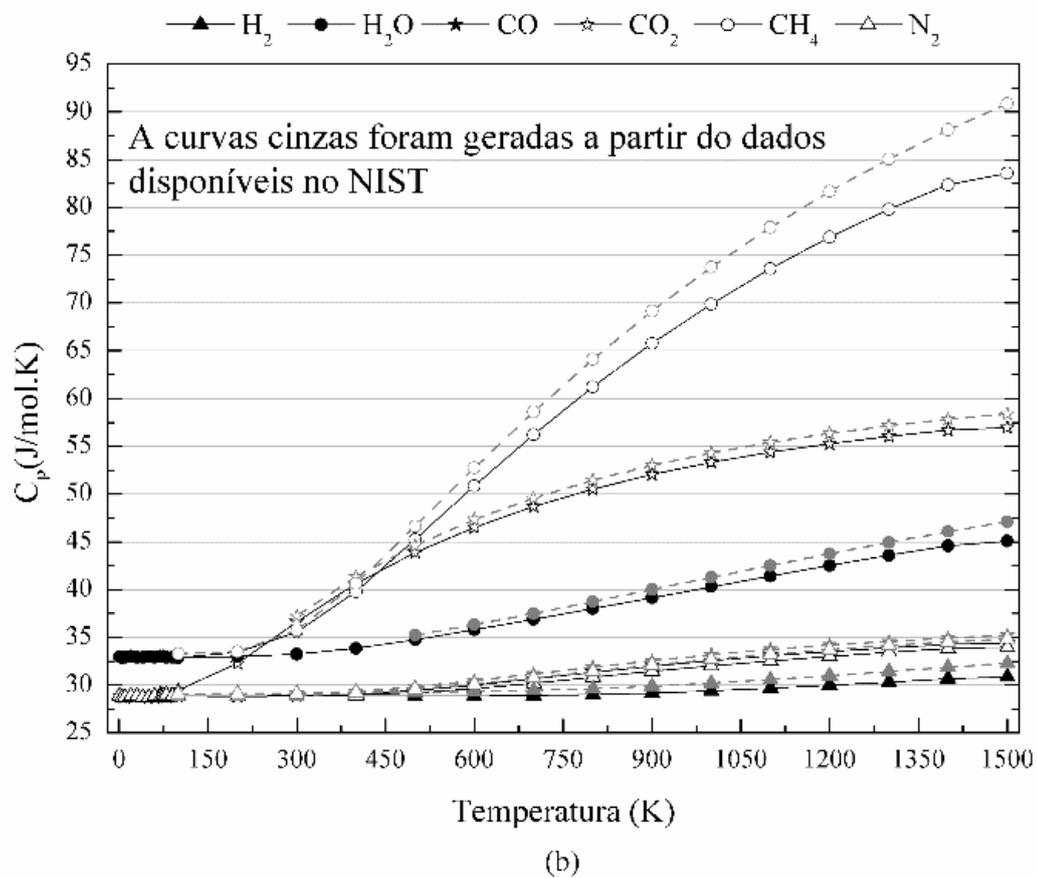
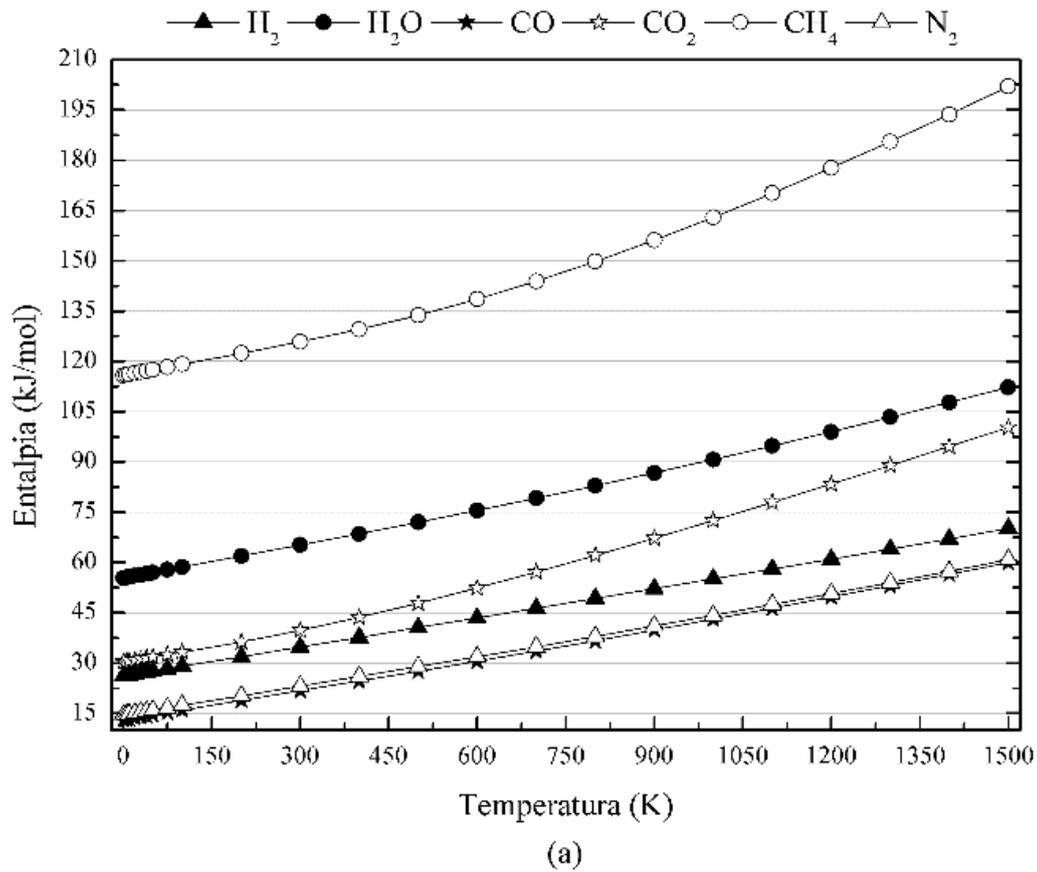
Outro ponto importante em relação aos componentes do Syngas, corresponde a rapidez no crescimento da entalpia desses componentes em função da temperatura, que corresponde ao  $C_P = (\partial H / \partial T)_P$ . Os valores de  $C_P$  mostrados são organizados de acordo com a seguinte relação:  $C_{p(CH_4)} > C_{p(CO_2)} > C_{p(H_2O)} > C_{p(CO)} \approx C_{p(N_2)} > C_{p(H_2)}$ , indicando que durante o aquecimento do Syngas, o  $CO$  apresenta maior absorção de energia do que o  $H_2$ .

Para a entropia dos componentes se obteve a seguinte relação:  $S_{(CO_2)} \approx S_{(CH_4)} > S_{(CO)} \approx S_{(H_2O)} > S_{(N_2)} > S_{(H_2)}$ . Com isso, pode-se observar que o  $H_2$  possui os menores valores de

entropia entre todos os componentes considerados, incluindo o próprio CO, o que se deve à simples estrutura molecular do H<sub>2</sub>, bem como o seu baixo peso molecular, diferentemente das moléculas de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, as quais possuem mais entropia devido às suas estruturas um pouco mais complexas, e que apresentam mais modos de rotação e vibração. Além disso, tem-se que a molécula de N<sub>2</sub> é uma das que possuem menores valores de entropia, o que pode ser justificados pelas três ligações que o compõem, e reduz os seus graus de liberdade.

Finalmente, a Figura 4.4d traz os valores de energia livre de Gibbs para os componentes do Syngas. Pode-se observar que o CH<sub>4</sub> é o componente que possui a curva com a maior inclinação, apresentando-se como o mais favorável ao aquecimento, enquanto que para o H<sub>2</sub> se tem a curva de menor inclinação, e, portanto, o componente menos favorável ao aumento de temperatura.

Vale notar também que os componentes: CO, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> são os que apresentaram as curvas mais baixas de energia livre de Gibbs, no entanto, suas inclinações não pequenas, indicando que suas estruturas moleculares são menos favoráveis ao aumento de temperatura. Portanto, conclui-se que, dos principais componentes do Syngas (H<sub>2</sub> e CO), o H<sub>2</sub> é mais resistente ao aquecimento, seguido pelo CO, e podendo, assim, atuar como um componente importante no controle térmico do Syngas.



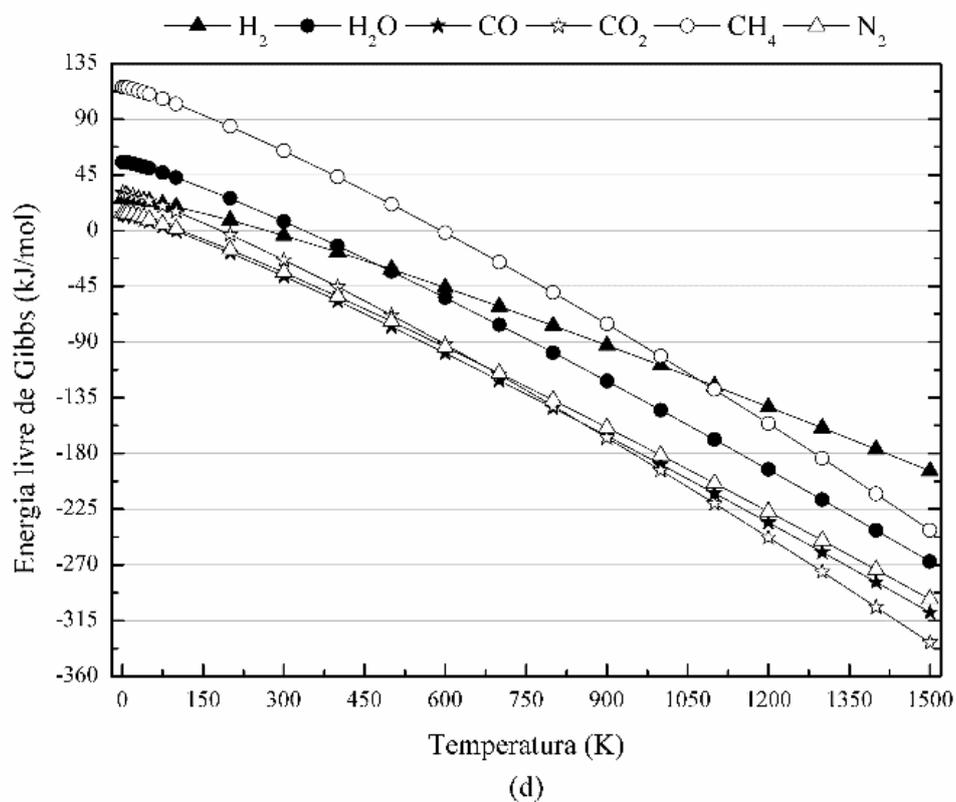
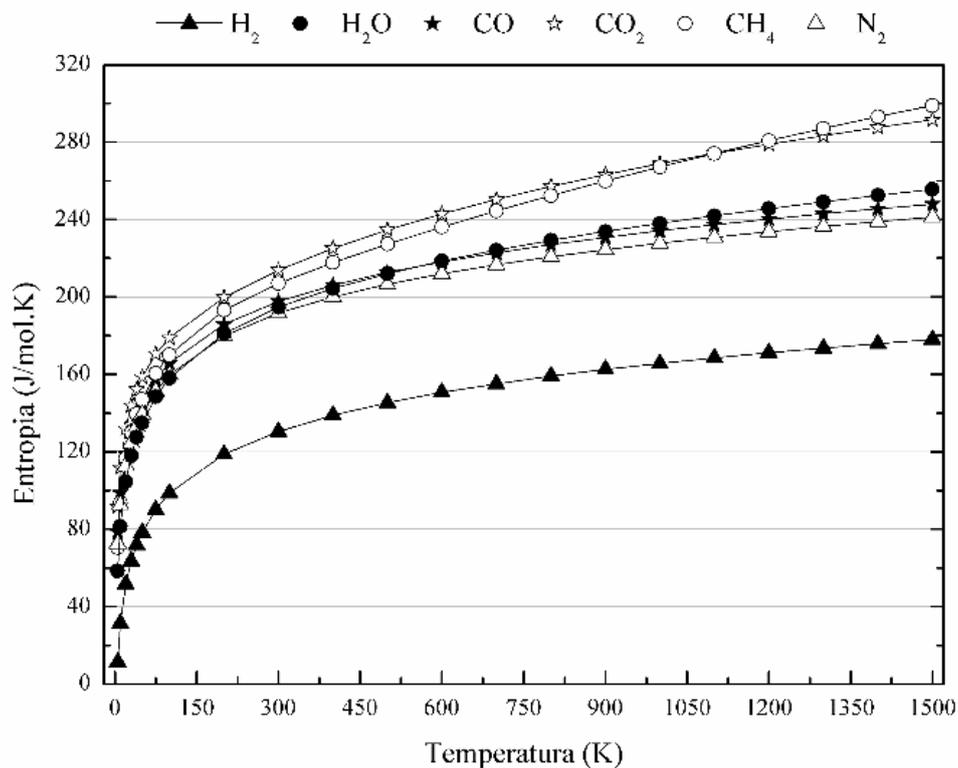


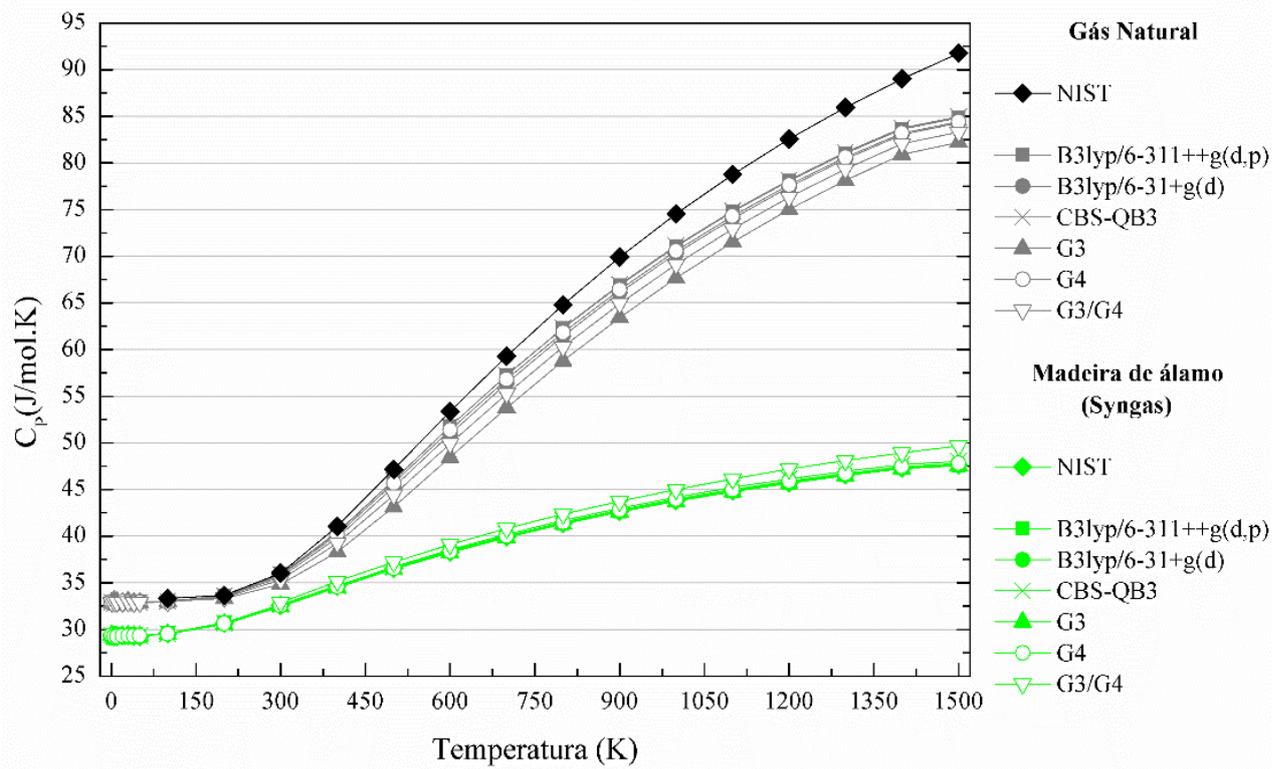
Figura 4.4: a) Energia interna, (b) entalpia, (c) entropia e (d) energia livre de Gibbs para os principais componentes de cada tipo de Syngas considerado neste estudo. As propriedades foram obtidas utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) e o ensemble canônico. FONTE: Elaborada pelo autor.

#### 4.6 Desempenho de diferentes métodos da DFT na predição termodinâmica do GN e do Syngas

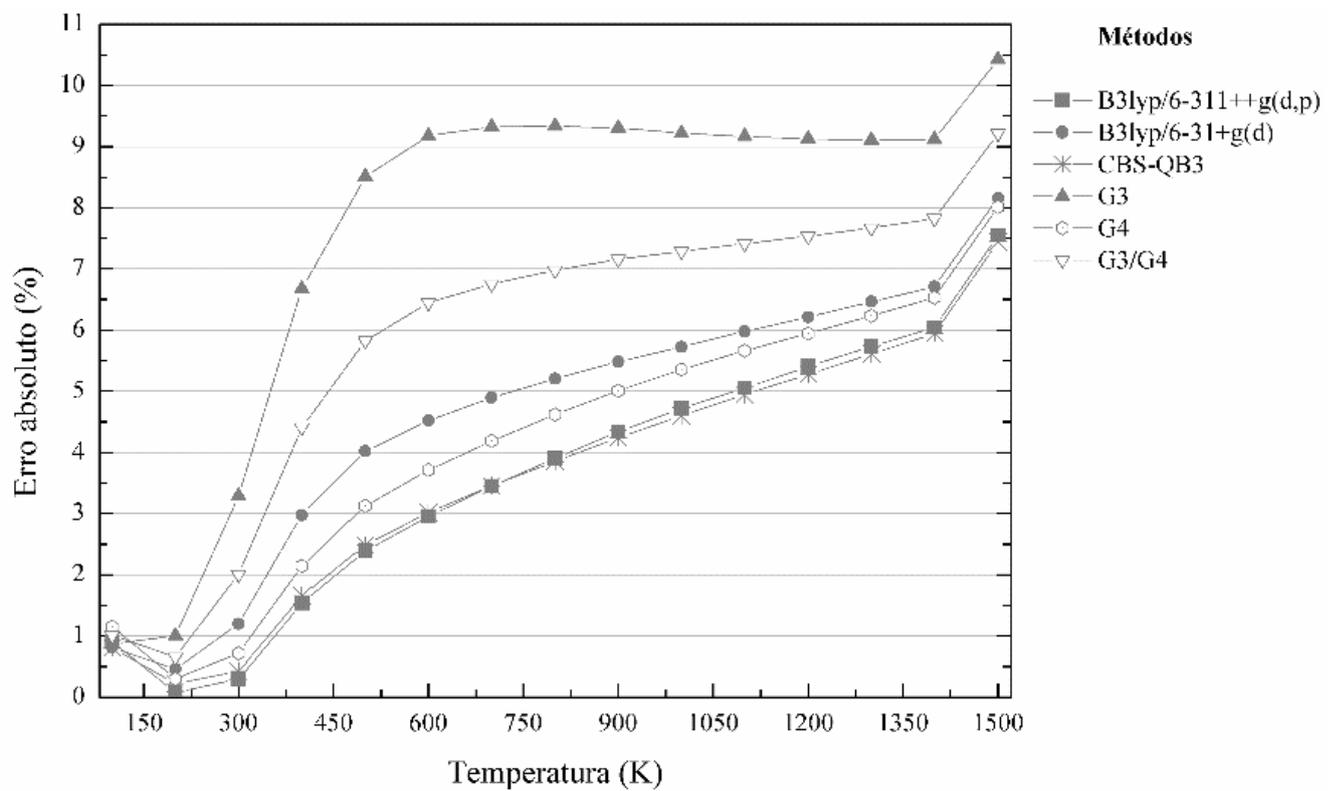
Os valores de  $C_p$  do Syngas para diferentes temperaturas na faixa de 0,5K-1500K, foram calculados através dos seis métodos da DFT (B3LYP/6-311++g(d,p), B3LYP/6-31+g(d), CBS-QB3, G3, G4 e G3/G4) já apresentados anteriormente. As Figuras 4.5a – 4.5c mostram esses resultados para o GN e para o Syngas proveniente da Madeira de álamo, cujas propriedades se assemelharam mais às do GN. Também são apresentados os valores de  $C_p$  do Syngas e do GN a partir de dados fornecidos pelo banco de dados NIST, o que permitiu verificar qual método da DFT é mais adequado para a predição termodinâmica do Syngas.

Pode-se observar que todos os seis métodos apresentam curvas similares a do NIST, tanto para o GN quanto para o Syngas, porém, os métodos B3LYP/6-311++g(d,p) e CBS-QB3 são os que se apresentaram como mais recomendáveis para tais predições. Para analisar a precisão de cada método, calculou-se o erro absoluto de cada um, o que pode ser visto nas Figuras 4.5b e 4.5c. Vale pontuar o fato de que, para o GN, todos os métodos tiveram erros relativamente baixos, com exceção do método G3 e da média G3/G4. Por outro lado, para o Syngas, o método G3 foi o que apresentou o melhor desempenho. No entanto, levando em o tempo de simulação, que para G3 é mais elevado, é possível sugerir que os resultados obtidos pelos métodos B3LYP/6-311++g(d,p) e CBS-QB3 são mais recomendáveis.

Note também que, embora ambos os métodos B3LYP/6-311++g(d,p) e CBS-QB3 se mostrem quase equivalentes na predição do  $C_p$  do GN, para temperaturas entre 298,15K-600K o método B3LYP/6-311++g(d,p) ainda tem precisão ligeiramente melhor em comparação com o CBS -QB3, que só se torna mais adequado para temperaturas superiores à 700K. Assim, o método B3LYP/6-311++g(d,p) pode ser sugerido como o mais recomendado para a predição termodinâmica do GN, do Syngas e de suas misturas.



(a)



(b)

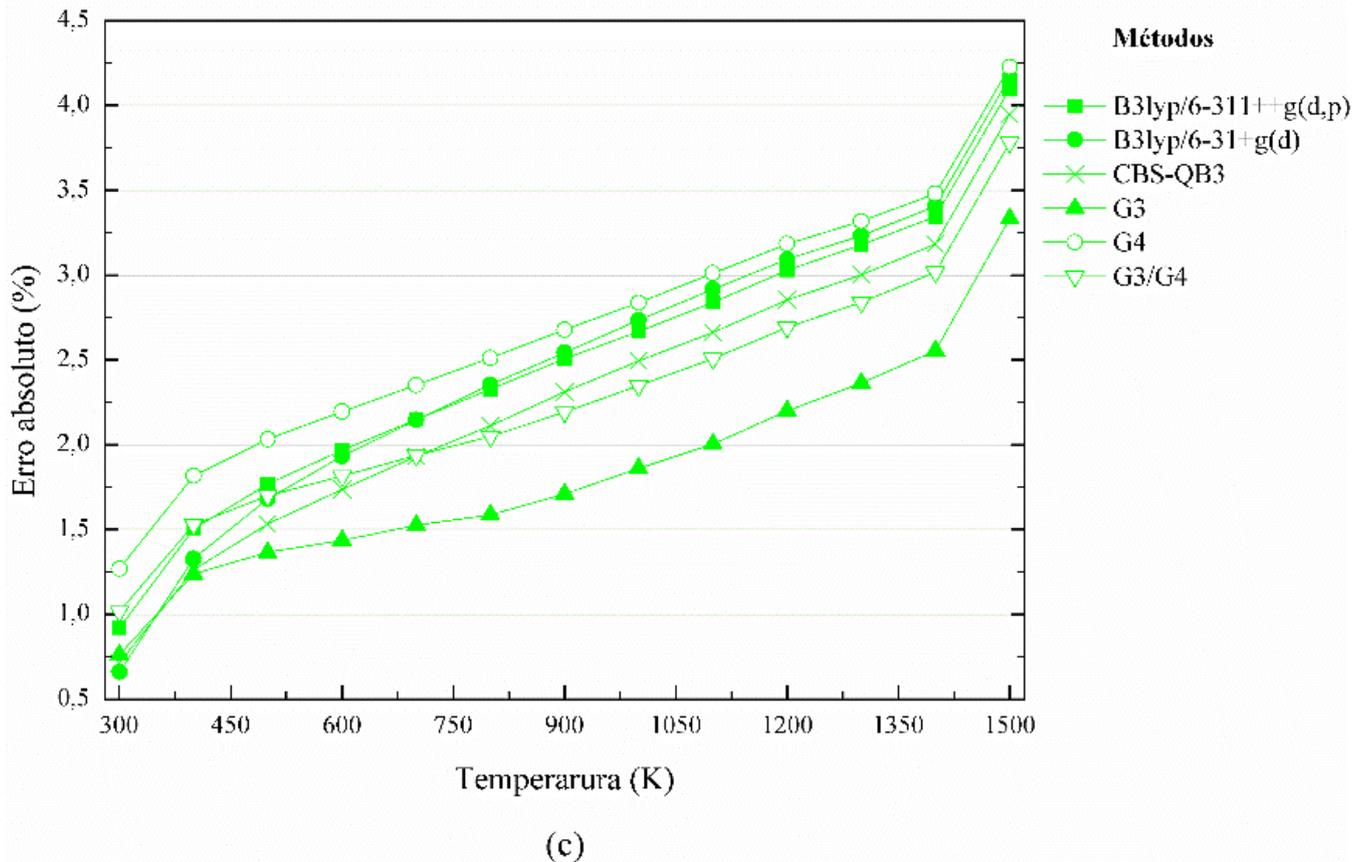


Figura 4.5: a) Calor específico a pressão constante para o GN e para o Syngas, proveniente da madeira de álamo. A predição das curvas foi realizada a partir de diferentes métodos da DFT, e os resultados são comparados aos valores gerados a partir do banco de dados NIST. Além disso, a precisão de cada método da nessa predição foi verificada a partir do cálculo do erro absoluto para o b) Gás Natural e para o c) Syngas. FONTE: Elaborada pelo autor.

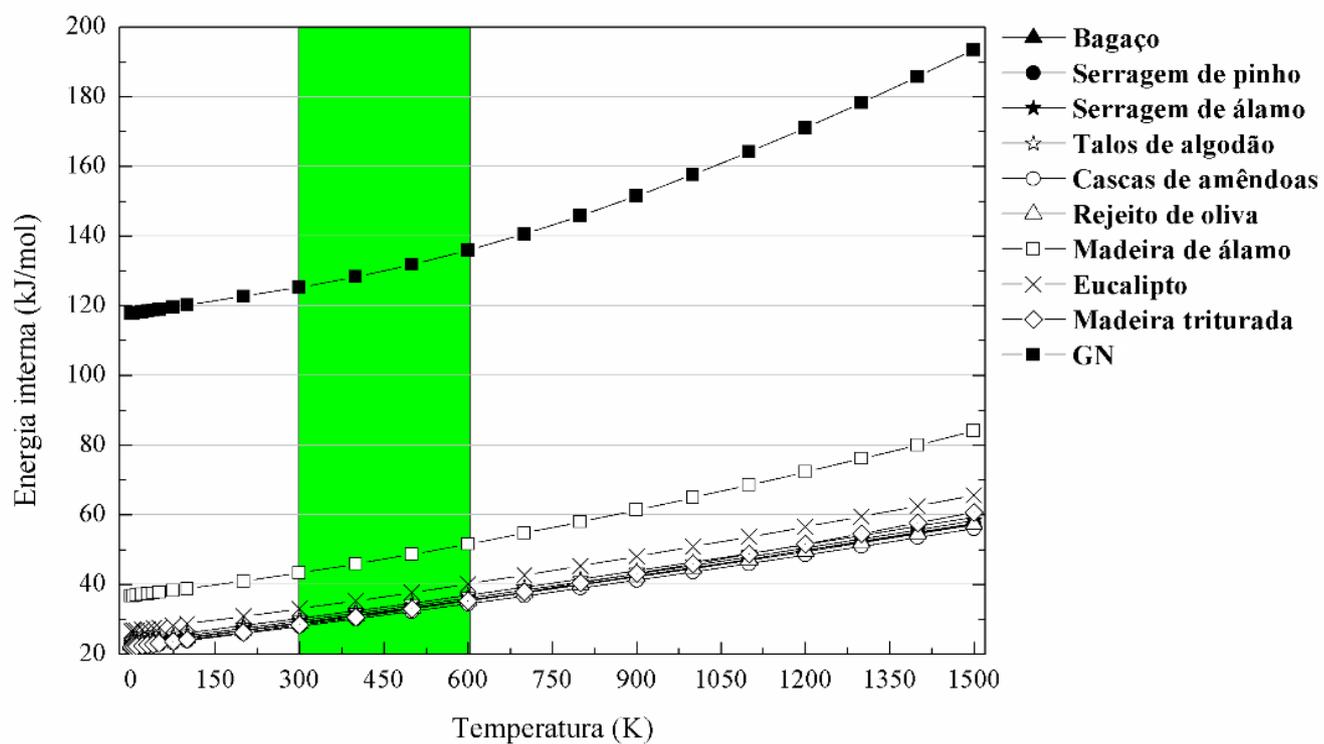
#### 4.7 Propriedades Termodinâmicas do Syngas

A energia interna, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs dos gases produzidos a partir das biomassas e dos processos gaseificação mostrados anteriormente na Tabela 3.2, foram calculados como funções de temperatura (Figuras 4.6-4.9). Nas Figuras que apresentam as variações desses potenciais termodinâmicas, buscou-se destacar as variações referentes à faixa de temperatura que vai de 298,15-600K. Ao mesmo tempo, são mostradas as mesmas propriedades para o GN (GN7 cuja composição pode ser encontrada na Tabela 3.1 e corresponde ao Gás Natural Liquefeito), a fim de comparar suas propriedades com as dos diferentes tipos de Syngas.

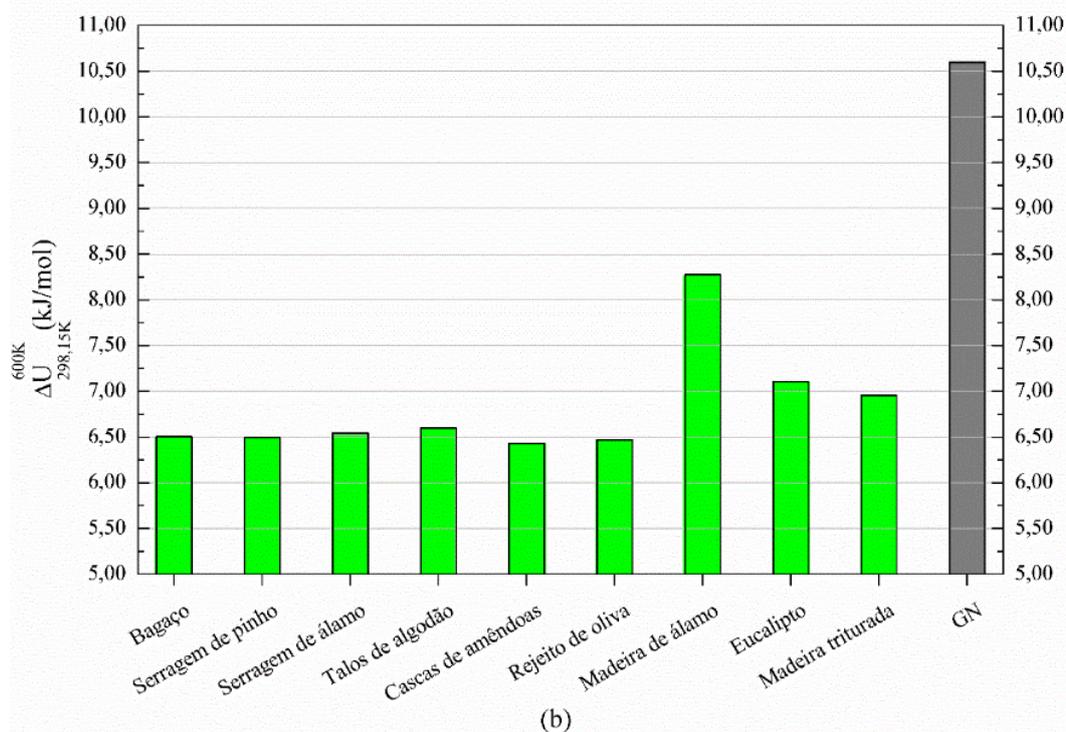
Na Figura 4.6a, observamos que a energia interna dos gases aumenta proporcionalmente à temperatura. Este comportamento é consequência da intensificação das energias translacionais e rotacionais das moléculas na fase gasosa, que para o GN, é maior do que para Syngas, como pode ser visto em suas curvas. O movimento vibracional das moléculas também contribuiu para aumentar a energia interna dos combustíveis, porém de forma menos significativa.

A Figura 4.6a indica que para todas as temperaturas consideradas na simulação (0,5K a 1500K), os valores obtidos para a  $U$  de cada gás estão dispostos da seguinte maneira:  $U_{\text{(Casca de amêndoas)}} < U_{\text{(Rejeitos de oliva)}} < U_{\text{(Serragem de pinho)}} \approx U_{\text{(Bagaço)}} < U_{\text{(Serragem de álamo)}} < U_{\text{(Talos de algodão)}} < U_{\text{(Madeira triturada)}} < U_{\text{(Eucalipto)}} < U_{\text{(Madeira de álamo)}} < U_{\text{(GN)}}$ . Esta sequência também se aplica aos valores de  $\Delta U_{298,15K}^{600K}$  (Figura 4.6b), indicando a seguinte relação de proporcionalidade  $\Delta U_{298,15K}^{600K} \propto U$ , e além disso, mostrando que, dos 9 (nove) tipos de Syngas investigados, o proveniente da Madeira de álamo possui a maior variação de energia interna.

Isso pode estar relacionado à sua concentração mais rica de  $\text{CO}_2$  (35,9%) e  $\text{CH}_4$  (11,6%), que são componentes moleculares com mais graus de liberdade. Isso indica que, para um Syngas produzido por métodos de gaseificação os quais geram muito metano e produtos de combustão, por exemplo, o  $\text{CO}_2$ , espera-se que o mesmo tenha um aumento no seu calor específico a volume constante, descrito pela seguinte relação:  $C_v = (\partial U / \partial T)_v$ . Vale ressaltar que técnicas de gaseificação que produzem grande quantidade de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , geralmente não podem ser consideradas boas, uma vez que os principais componentes esperados na sua síntese são o  $\text{H}_2$  e o  $\text{CO}$ .



(a)



(b)

Figura 4.6: (a) Energia interna para cada gás de síntese investigado neste estudo, bem como para o gás natural. Esta grandeza foi calculada utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) da DFT e se refere aos gases em equilíbrio químico para várias temperaturas, baseada no *ensemble* canônico da termodinâmica estatística; (b) variação da energia interna dos gases devido à mudança de temperatura de 298,15K para 600K sob pressão constante de 1atm. FONTE: Elaborada pelo autor.

Fazendo a mesma correlação para os gases de Talos de Algodão e Casca de amêndoas, verifica-se que os mesmos têm os resultados mais distintos dentre os gases do Tipo A (ver Tabela 3.2). Enquanto o primeiro apresenta os maiores valores de  $U$  e  $\Delta U_{298,15K}^{600K}$ , o segundo tem os valores mais baixos registrados. Sobre a diferença de comportamento entre esses dois gases, vale destacar 3 (três) componentes principais, são eles:  $CO$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$ . Por exemplo, enquanto o primeiro tem menor quantidade de  $CO$  (39,77%) e maiores quantidades de  $H_2O$  (4,33%) e  $CO_2$  (4,31%), o segundo tem composição mais rica em  $CO$  (45,48%) e pobre em  $H_2O$  (1,93%) e  $CO_2$  (1,74%). Logo, percebe-se que as quantidades de  $H_2O$  e  $CO_2$  são proporcionais à absorção de energia do Syngas, enquanto que a fração de  $CO$ , mesmo sendo distinta em ambos os casos, tem pouco efeito sobre a  $U$ .

A Figura 4.7a mostra a entalpia de cada Syngas e do GN, todas como funções da temperatura. As entalpias dos gases estão dispostas de acordo com a mesma sequência mostrada anteriormente para sua energia interna:  $H_{(Casca\ de\ amêndoas)} < H_{(Rejeitos\ de\ oliva)} < H_{(Serragem\ de\ pinho)} \approx H_{(Bagaço)} < H_{(Serragem\ de\ álamo)} < H_{(Talos\ de\ algodão)} < H_{(Madeira\ triturada)} < H_{(Eucalipto)} < H_{(Madeira\ de\ álamo)} < H_{(GN)}$ . Logo, o Syngas proveniente da Madeira de Álamo apresenta a maior entalpia, e o de Casca de amêndoas a menor, apesar de todas serem substancialmente menores que o GN. É possível observar também que essa grandeza é proporcional à sua variação, ou seja  $\Delta H_{298,15K}^{600K} \propto H$ .

O fato de o Syngas da Madeira de álamo ser mais energético, está associado a alta concentração de  $CO_2$  e  $CH_4$  em suas composições. Como os cálculos das propriedades termodinâmicas foram realizados à pressão constante,  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$  representa o calor absorvido pelo gás devido ao seu aumento de temperatura. De modo que se pode concluir que o esse Syngas da Madeira de álamo requer mais energia para aumentar de temperatura.

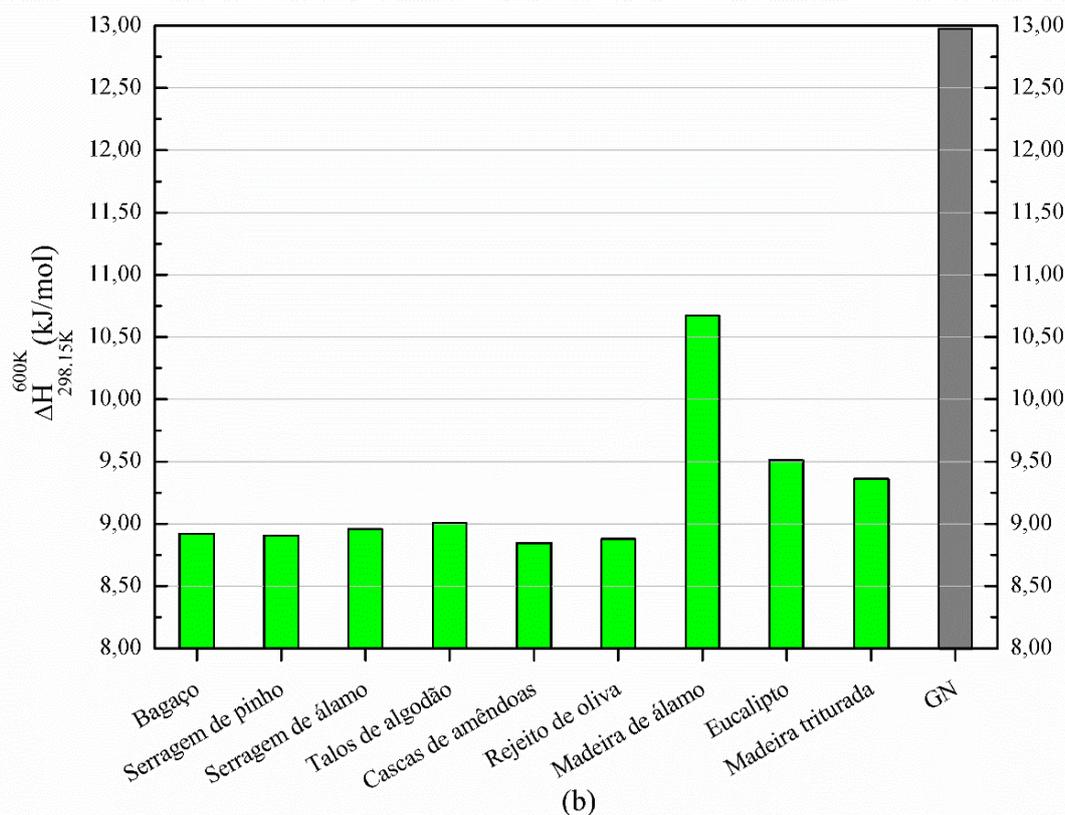
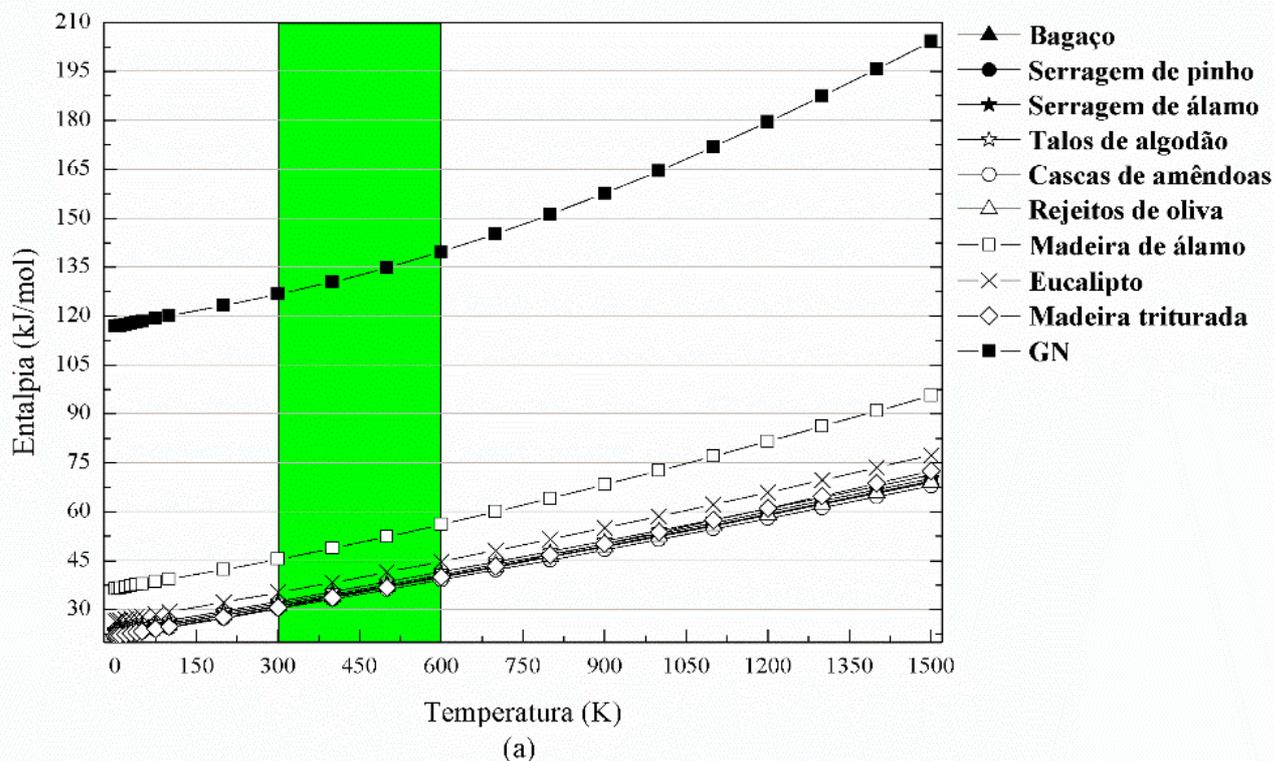


Figura 4.7: (a) Entalpia para cada gás de síntese investigado neste estudo, bem como para o gás natural. Esta grandeza foi calculada utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) da DFT e se refere aos gases em equilíbrio químico para várias temperaturas, baseada no *ensemble* canônico da termodinâmica estatística; (b) variação de entalpia dos gases devido à mudança de temperatura de 298,15K para 600K sob pressão constante de 1atm. FONTE: Elaborada pelo autor.

A entropia dos gases também foi calculada para diversas temperaturas (Figura 4.8), a fim de complementar a análise anteriormente apresentada sobre a energia interna e entalpia dos gases. Esta análise permite uma visão mais completa sobre o efeito devido a composição do Syngas e do GN, especificamente sobre a facilidade de os mesmos aquecerem até aproximadamente as suas temperaturas de combustão.

Para os gases do Tipo A, não houveram diferenças significativas entre seus valores de entropia para as temperaturas simuladas. No entanto, os gases de Madeira de álamo, Eucalipto e o GN apresentaram as maiores entropias. Para os gases de síntese, tais resultados estão relacionados às frações de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nas suas composições, as quais possuem mais graus de liberdade. Já para o GN, tem-se que o CH<sub>4</sub> é o responsável por esse comportamento. É importante notar que, para o Syngas proveniente da Madeira triturada, os valores de entropia são mais elevados, certamente devido a sua elevada fração de N<sub>2</sub> (50,9%), apesar de esta estrutura ser estável, o nitrogênio é um elemento de maior peso molecular levemente maior, se comparado aos outros elementos típicos na composição do Syngas.

A partir do que foi verificado a respeito da entropia, tem-se que, embora a  $\Delta S_{298,15K}^{600K}$  de cada Syngas seja proporcional a  $\Delta U_{298,15K}^{600K}$  e  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$ , é possível observar, correlacionando os dados da Figura 4.7b e da Figura 4.8, que as variações de energia entrópica são sempre maiores que o calor absorvido, isso é:  $\Delta H_{298,15K}^{600K} < \Delta(ST)_{298,15K}^{600K}$ . Levando em conta que a energia livre de Gibbs (G) é dada pela equação:

$$G = H - ST, \quad (4.7)$$

pode-se observar que um aumento na temperatura é um processo favorável para o Syngas, ou seja,  $\Delta G_{298,15K}^{600K} < 0$ .

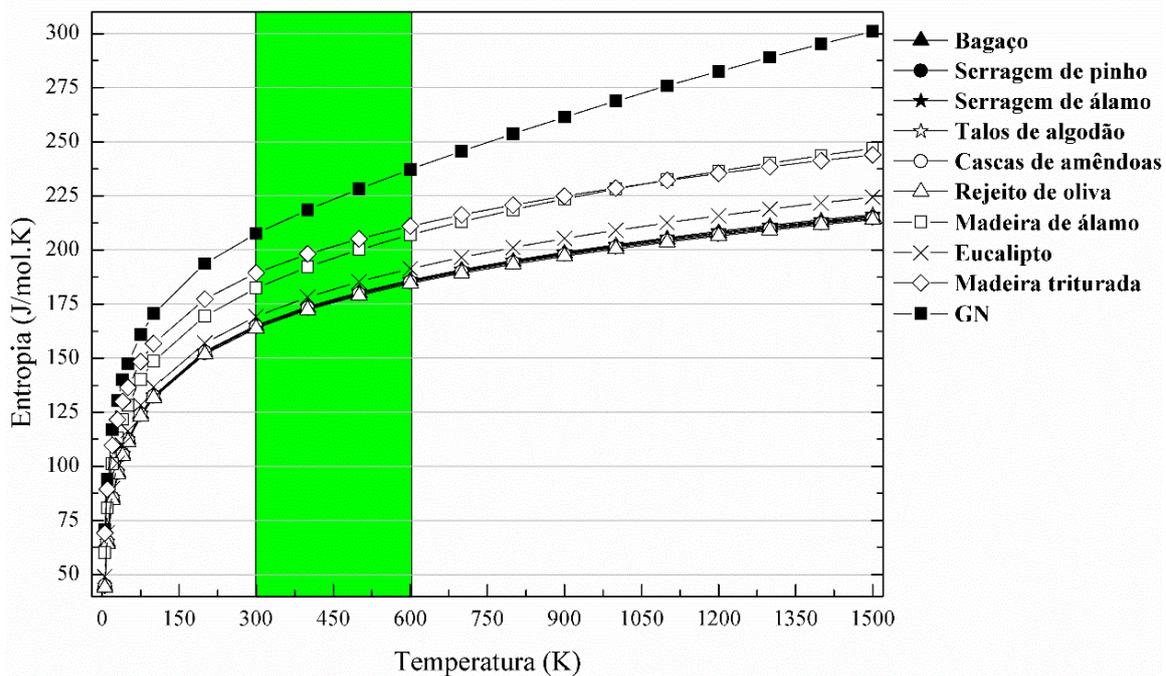


Figura 4.8: Entropia para cada gás de síntese investigado neste estudo, bem como para o gás natural. Esta grandeza foi calculada utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) da DFT e se refere aos gases em equilíbrio químico para várias temperaturas e pressão constante de 1atm, baseada no *ensemble* canônico da termodinâmica estatística.. FONTE: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.9a apresenta os valores de  $G$  como funções de temperatura para cada Syngas e para o GN investigado. Da mesma forma, considerando ao que já havia sido feito em relação aos outros potenciais termodinâmicos ( $U$ ,  $H$  e  $S$ ), estimamos também os valores de  $\Delta G_{298.15K}^{600K}$ . Essa quantidade permite estimar a facilidade do aquecimento de determinado gás, considerando o calor absorvido e a sua variação de energia entrópica. A partir do valor de  $\Delta G_{298.15K}^{600K}$  foi possível verificar que o Syngas apresenta maior “resistência” ao aumento de temperatura em comparação ao GN.

Ao analisar a energia livre de Gibbs dos gases da Tabela 3.2, pode-se observar que para temperaturas em torno de 800K, todos os tipos de Syngas, com exceção do proveniente da Madeira triturada, apresentam valores aproximados de  $G$  e  $\Delta G_{298.15K}^{600K}$ , sendo, portanto, ambos igualmente favoráveis ao aquecimento. No entanto, para outras temperaturas, o gás

produzido da Madeira de álamo apresenta variações ligeiramente maiores, mostrando em seus resultados, curvas mais acentuadas em função da temperatura. Este resultado está associado à maior concentração de  $\text{CH}_4$  em suas composições, uma vez que o metano faz com que o Syngas seja mais favorável ao aquecimento, o que é mais notável quando essas curvas são comparadas à curva GN.

Para os gases do Tipo A os valores de  $\Delta G_{298,15\text{K}}^{600\text{K}}$  foram bastante próximos, tal como pode ser visto na Figura 4.9b. Contudo, vale destacar que o Syngas de Talos de Algodão apresenta a variação mais expressiva ( $\Delta G_{298,15\text{K}}^{600\text{K}} = -52,52\text{kJ/mol}$ ), indicando que o seu aquecimento é o mais favorável; enquanto o Syngas produzido a partir das Cascas de amêndoas apresenta uma variação levemente menor ( $\Delta G_{298,15\text{K}}^{600\text{K}} = -52,08\text{kJ/mol}$ ) e, conseqüentemente, um aumento de temperatura menos favorável. Correlacionando esses resultados com as composições dos gases, tem-se que o Syngas de Cascas de amêndoas, cuja composição é rica em  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , contém a menor quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  (produtos de combustão), e é o menos favorável ao aquecimento. Assim, a quantidade de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , tende a tornar o Syngas menos favorável aos aumentos de temperatura em comparação com os produtos de sua queima, como  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , que têm efeitos opostos.

Nos outros tipos de Syngas, produzidos por técnicas de gaseificação, onde o aquecimento não é totalmente controlado, sua composição apresenta  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  como componentes principais, o que não apenas contribui para aumentar o  $C_P$  da mistura, mas também a torna menos favorável ao aumento da temperatura, o que pode ser constatado a partir das variações de energia livre de Gibbs. Portanto, o  $\text{CO}$  e, especialmente o  $\text{H}_2$ ,

conferem uma melhora na resistência térmica do Syngas, tornando-o mais estável durante o processo de aquecimento.

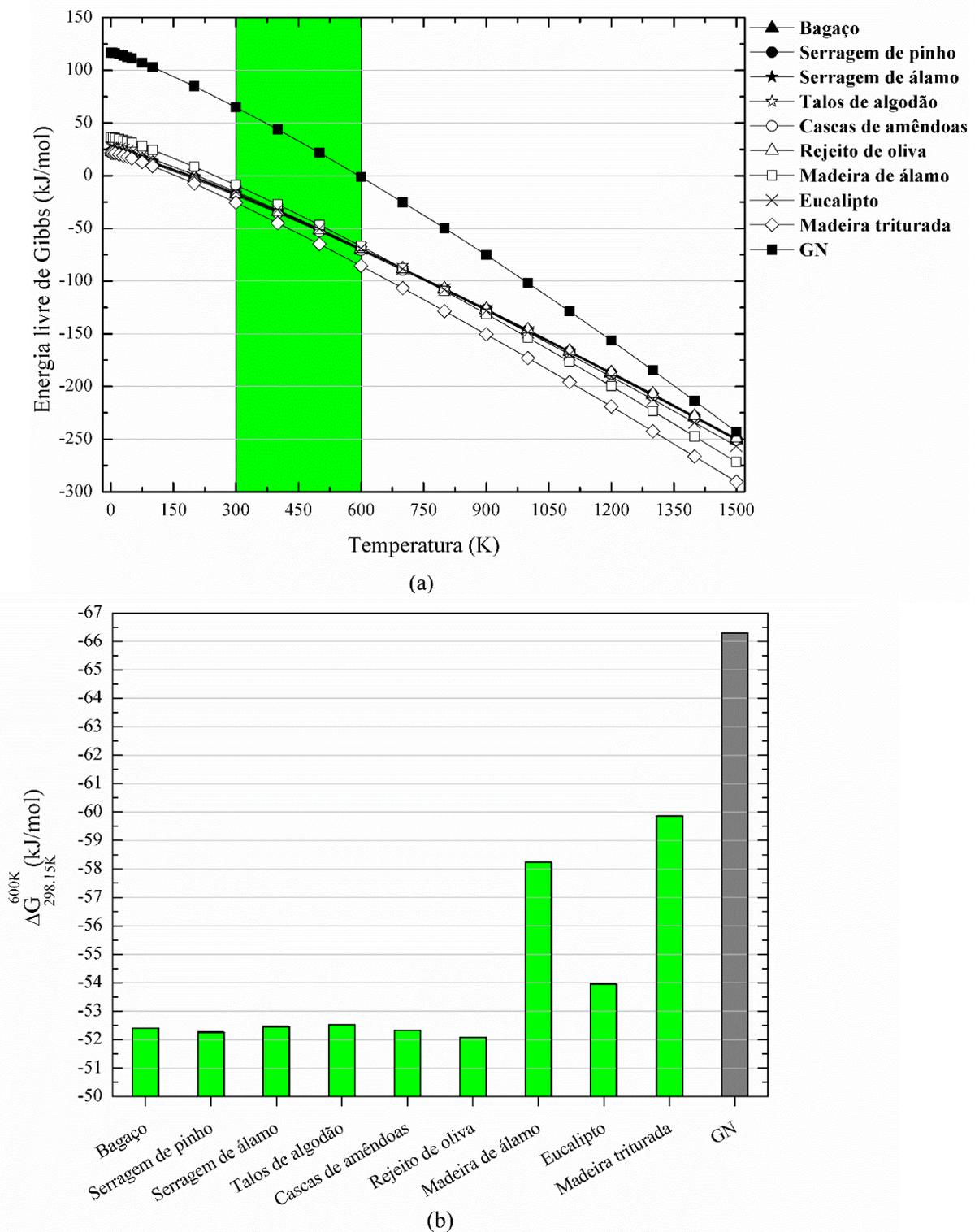


Figura 4.9: (a) Energia livre de Gibbs para cada gás de síntese investigado neste estudo, bem como para o gás natural. Esta grandeza foi calculada utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) da DFT e se refere aos gases em equilíbrio químico para várias temperaturas, baseada no *ensemble* canônico da termodinâmica estatística; (b) variação de energia livre de Gibbs dos gases devido à mudança de temperatura de 298,15K para 600K sob pressão constante de 1atm. FONTE: Elaborada pelo autor.

#### 4.8 Razão $C_P/C_V$ , modulo de Bulk e equações de Shomate

A partir da seguinte equação termodinâmica:

$$C_P = (\partial H / \partial T)_P, \quad (4.8)$$

utilizamos a diferenciação numérica para estimar o  $C_P$  de cada Syngas. Por outro lado, os valores de  $C_V$  dos seus componentes foram obtidos durante os cálculos de frequência, tal que o  $C_V$  para cada Syngas pode ser estimado através de uma média ponderada dos resultados dos seus componentes. Portanto, a razão de calores específicos ( $\gamma = C_P/C_V$ ), a qual fornece informações sobre os graus de liberdade dos componentes moleculares do Syngas, foi estimada para várias temperaturas (Figura 4.10). Além disso, o módulo Bulk, cuja definição foi mostrada anteriormente, também está presente na mesma figura, fornecendo informações sobre a dureza do material, o que pode ser muito importante para a compreensão da queima, armazenamento, injeção e condução de gases combustíveis.

Ao analisar os resultados da Figura 4.10, pode-se verificar que os valores de  $\gamma$  diminuem substancialmente com o aumento da temperatura, embora os gases de síntese do Tipo A não apresentem variações consideráveis entre 298,15K e 600K, indicando que para esta faixa de temperatura os graus de liberdade dos seus componentes são mais estáveis.

Além das curvas das razões dos calores específicos para diferentes temperaturas, também é possível observar a influência da composição dos gases nos seus graus de liberdade; ou seja, apesar de todos os gases do Tipo A se comportarem de maneira semelhante, o Syngas de Talos de Algodão tem uma curva ligeiramente inferior, indicando que seus componentes possuem menos graus de liberdade se comparados aos demais gases. Assim, levando em consideração que os gases do tipo A têm frações consideráveis de CO e H<sub>2</sub> e, ao mesmo tempo, menores quantidades de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, pode-se sugerir que a quantidade

dessas moléculas na composição do Syngas aumenta sua estabilidade, tornando o combustível menos propenso a aumentos de temperatura.

Por outro lado, o gás da Madeira de álamo apresenta os menores valores para o gama e, conseqüentemente, para o modulo de Bulk, de modo que as suas curvas decaem com o aumento da temperatura. Esses resultados indicam que as composições desse Syngas contêm menos estabilidade quando comparadas aos demais tipos de Syngas estudados, apresentando, portanto, componentes com maiores graus de liberdade. É interessante notar que até 300K, suas curvas se sobrepõem, apresentando os mesmos valores para o gama e modulo de Bulk. Esse comportamento do gás da Madeira de álamo é devido a sua composição ser pobre em CO e H<sub>2</sub>, e rica em CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

Também pode ser visto na Figura 4.10 que as curvas dos gases Eucalipto e Madeira triturada se mostram bastante próximas uma da outra, de modo que a primeira possui valores menores para temperaturas entre 300K e 600K, mas possui praticamente os mesmos valores para temperaturas mais altas ( $T > 900K$ ). Além disso, o gama do gás de Eucalipto reduz acentuadamente quando a sua temperatura se eleva, o que se deve a sua composição que tem uma larga fração de CO<sub>2</sub> (16,1%), de modo que, mesmo com suas grandes quantidades de H<sub>2</sub> (46,2%) e CO (33,2%), que melhoram a estabilidade do Syngas, o maior grau de liberdade do dióxido de carbono torna este Syngas mais instável. Vale ressaltar que para a Madeira triturada, a fração de CO<sub>2</sub> (11,5%) reduz a estabilidade deste Syngas, mas seu efeito é contrabalançado pelos efeitos da molécula de N<sub>2</sub> (50,9%) que não permite uma redução acentuada do seu gama.

Com tudo, uma vez que o Syngas da madeira de álamo teve os menores valores de  $\gamma$ , pode-se esperar que esse combustível, ao ser combinado com o GN, tem a capacidade de antecipar a combustão, atuando contrariamente com o aditivo detonante.

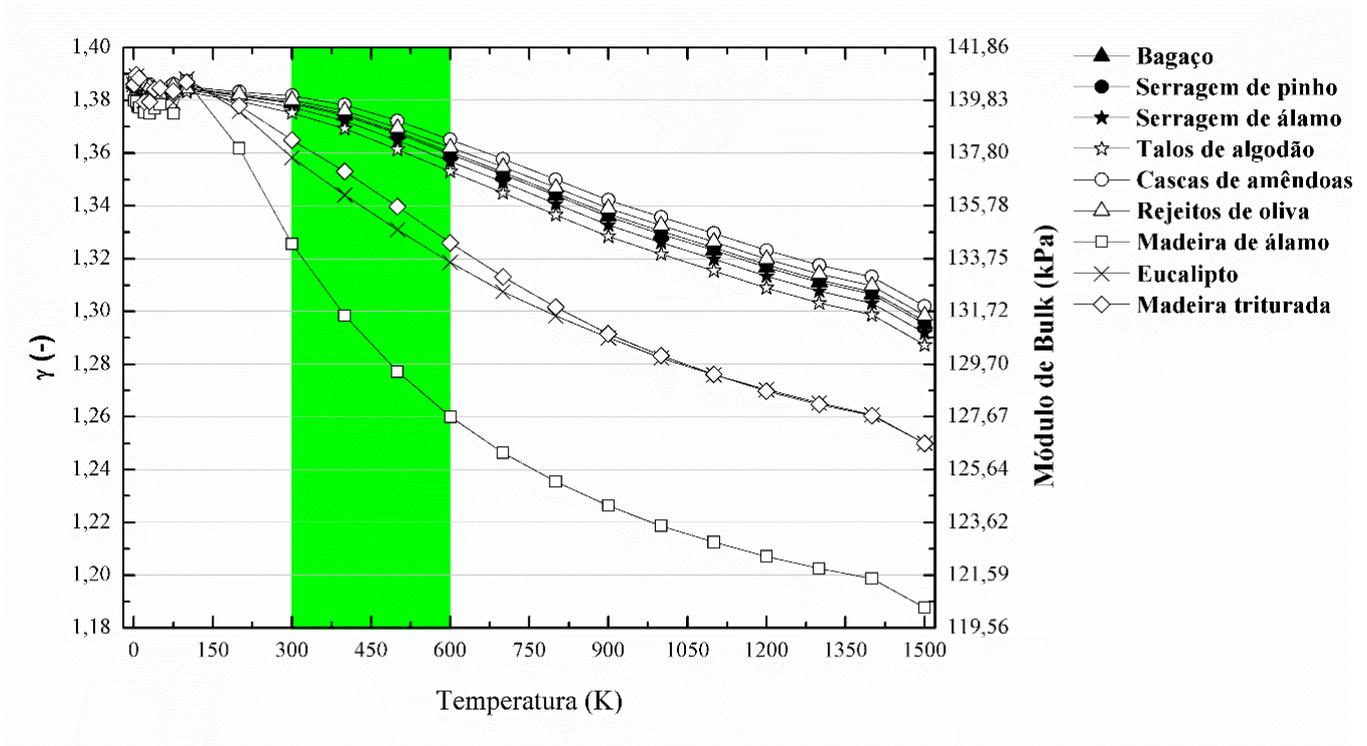


Figura 4.10: Relação de calores específicos (coeficiente de Poisson) e módulo de Bulk para cada gás de síntese investigado neste estudo. Esta grandeza foi calculada utilizando o método B3LYP/6-311++g(d,p) da DFT e se refere aos gases em equilíbrio químico para várias temperaturas e pressão constante de 1atm, baseada no *ensemble* canônico da termodinâmica estatística. FONTE: Elaborada pelo autor.

Para o cálculo de calor específico à pressão constante ( $C_p$ ), entalpia ( $H$ ) e entropia ( $S$ ) dos gases investigados neste trabalho (Tabela 3.2), adotamos também os cálculos de interpolação numérica baseados nas equações: 4.9-4.11c, também conhecidas como Equações de Shomate, que são funções da temperatura, dadas por:

$$C_p [J/mol.K] = A + B*t + C*t^2 + D*t^3 + E/t^2, \quad (4.9)$$

$$H^o [kJ/mol] = A*t + B*t^2/2 + C*t^3/3 + D*t^4/4 - E/t + F - H, \quad (4.10)$$

$$S^o [J/mol.K] = A*\ln(t) + B*t + C*t^2/2 + D*t^3/3 - E/(2*t^2) + G, \quad (4.11)$$

Os coeficientes A, B, C, D, E, F, G e H foram obtidos pelo algoritmo de Levenberg-Marquardt para cada Syngas, de modo que as equações são válidas para temperaturas dentro da faixa de 200K-1500K. Os coeficientes são mostrados na Tabela 5.1, e todas as equações

apresentaram valores para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), na faixa de  $0,99 < R^2 < 1$ . Para verificar o ajuste das curvas interpoladas, obteve-se os resíduos para os coeficientes de cada Syngas, tais informações estão na Figura 4.11, as quais estão dispostas em função da temperatura. Os valores, que estão próximos 0 (zero), indicam que houve bom ajuste, e que os coeficientes aplicados às equações de Shomate geram resultados próximos aos obtidos a partir dos cálculos da DFT juntamente ao ensemble canônico, podendo, dessa maneira, viabilizar novos estudos sobre o comportamento termodinâmicos desses combustíveis, sem a necessidade de realizar cálculos de química computacional.

1 Tabela 5.1: Coeficientes para as equações de Shomate para os 9 (nove) tipos de gases de síntese investigados nesse estudo. Os coeficientes foram obtidos por meio de interpolação  
 2 numérica através do algoritmo de Levenberg-Marquardt. Fonte: Elaborada pelo autor.

3

Coeficientes de Shomate

Syngas	A	B	C	D	E	F	G	H
Bagaço	28,89602	-0,60822	6,41589	-2,42969	0,00339	-5,31134	199,85257	5,54493
Serragem de pinho	28,91618	-0,74769	6,46805	-2,43178	0,00316	-4,74601	199,42114	3,95301
Serragem de álamo	28,85260	-0,10675	6,12187	-2,36028	0,00362	-4,75430	199,78392	3,95145
Talos de algodão	28,79655	0,55546	5,74984	-2,27484	0,00397	-4,75270	199,70954	3,96270
Cascas de amêndoas	28,98348	-1,56855	6,97682	-2,56179	0,00281	-4,73381	200,05740	3,95303
Rejeitos de oliva	28,96039	-1,09608	6,64862	-2,46431	0,00271	-4,74266	199,01659	3,95538
Madeira de álamo	26,47806	28,33447	-10,27256	1,11680	0,02872	-5,36052	205,19324	4,58601
Eucalipto	27,41977	9,70912	-0,07759	-0,94888	0,00884	-4,70363	199,67635	3,97181
Madeira triturada	27,53469	6,36803	4,88198	-2,80396	0,01777	-4,65588	220,73030	3,94236

$t=T(K)/1000$

4

5

6

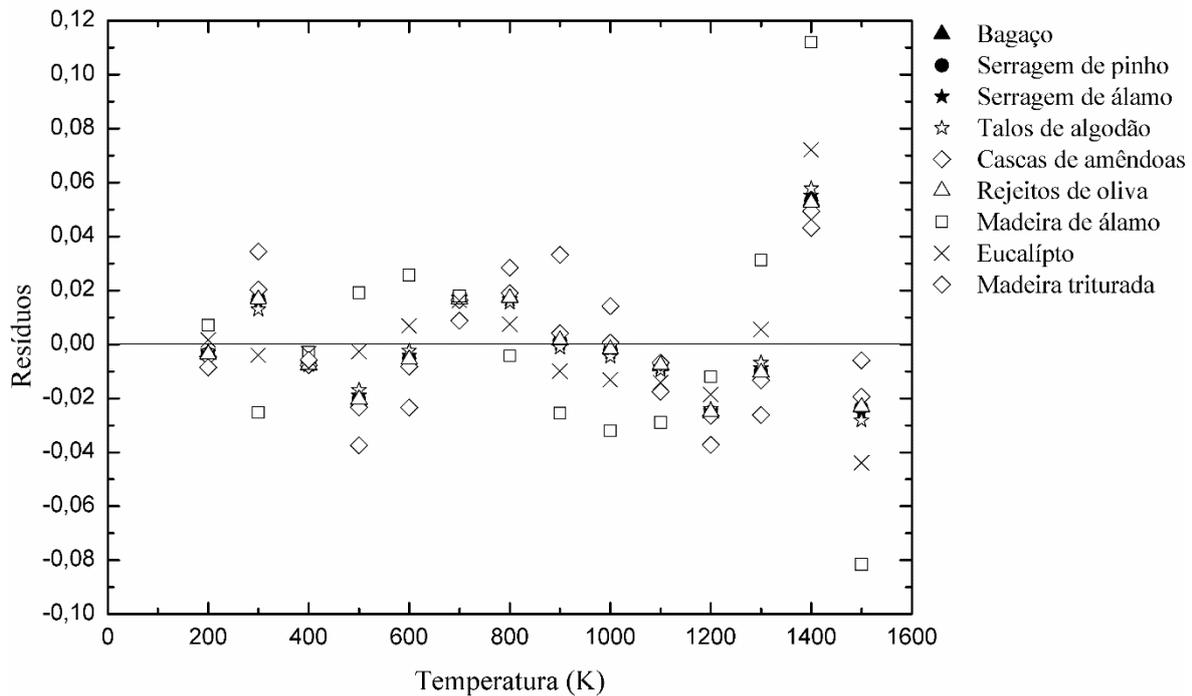


Figura 4.11: Resíduos dos coeficientes de obtidos para as equações de Shomate. FONTE: Elaborada pelo autor.

## 4.9 Mistura do Gás Natural com o Syngas

### 4.9.1 Propriedades termodinâmicas dos combustíveis em equilíbrio químico.

Nós também investigamos o efeito do Syngas atuando como um aditivo no GN durante o aumento de temperatura à pressão constante. As análises termodinâmicas das misturas GN/Syngas foram feitas a partir da variação dos seus potenciais termodinâmicos devido ao aumento de temperatura a partir de 298,15K até 600K. Essas variações foram calculadas como funções da fração de Syngas na mistura para as seguintes grandezas:

$\Delta U_{298,15K}^{600K}$  (Figura 4.12a),  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$  (Figura 4.12b) e  $\Delta S_{298,15K}^{600K}$  (Figura 4.12c).

O efeito da adição do Syngas ao GN não difere significativamente entre os gases produzidos a partir dos Rejeitos de oliva, Serragem de pinho, Cascas de amêndoas, Bagaço, Serragem de álamo e Talos de algodão, todos obtidos de diferentes biomassas,

mas sob mesmas condições de gaseificação. Por outro lado, os gases de Eucaliptos, Madeira de álamo e Madeira triturada, provenientes de diferentes técnicas de gaseificação, apresentaram resultados bastante diferentes. No entanto, pode-se observar que para todos os nove tipos de Syngas investigados as propriedades termodinâmicas do GN diminuem com o aumento da fração de Syngas na mistura, indicando que essa adição leva o combustível a necessitar de menos energia para elevar sua temperatura.

Pode-se observar que a  $\Delta U_{298,15K}^{600K}$  diminui com a fração Syngas conforme a seguinte equação:

$$\Delta U_{298,15K}^{600K} = 10,40 - 0,04 * X \quad (4.12a)$$

para os seis gases produzidos nas mesmas condições de gaseificação, os do Tipo A. Assim, tem-se que para uma mistura do GN com 50% de Syngas, o combustível resultante apresenta um valor de  $\Delta U_{298,15K}^{600K}$  equivalente a 81,21% do valor obtido para o GN não misturado, reduzindo assim, cerca de 19% a quantidade de energia necessária para aquecer o GN.

Outro ponto importante dos gases do Tipo A é que eles tiveram as reduções mais acentuadas nos valores de  $\Delta U_{298,15K}^{600K}$ , se comparados aos outros tipos de Syngas considerados. Este resultado está relacionado às maiores frações H<sub>2</sub> e CO em suas composições, o que torna a mistura GN/Syngas mais leve e propicia ao aquecimento, reduzindo o calor específico à volume constante no GN, já que esta mistura necessita de menos energia para aumentar sua temperatura. Para os demais gases, obteve-se as seguintes equações para a variação de energia interna:

Madeira de álamo

$$\Delta U_{298,15K}^{600K} = 10,40 - 0,021 * X , \quad (4.12b)$$

Eucalipto

$$\Delta U_{298,15K}^{600K} = 10,3 - 0,03 * X , \quad (4.12c)$$

e Madeira triturada

$$\Delta U_{298,15K}^{600K} = 10,40 - 0,034 * X . \quad (4.12d)$$

Pode-se notar que o gás Madeira de álamo apresenta a reta com os maiores valores de  $\Delta U_{298,15K}^{600K}$ , e portanto, foi o que menos alterou esta propriedade do GN, o que deve ser novamente associado a uma grande fração de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O em sua composição.

Similarmente, obteve-se a variação de entalpia ( $\Delta H_{298,15K}^{600K}$ ), que representa o calor absorvido pelo combustível durante seu aumento de temperatura, e está relacionado ao Cp do combustível. Pode-se perceber que com o aumento da fração de Syngas na mistura, essa quantidade diminui. Assim, para os gases do Tipo A seus valores de  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$  diminuem de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta H_{298,15K}^{600K} = 12,05 - 0,03 * X . \quad (4.13a)$$

Logo, para a mesma mistura do GN com 50% Syngas (onde  $\Delta H_{298,15K}^{600K} = 10,49 \text{ kJ/mol}$ ), tem-se que a quantidade de calor necessária para aumentar de temperatura desde 298,15K até 600K corresponde a, aproximadamente, 87% do calor necessário para aquecer apenas o GN. É importante ressaltar que os gases do Tipo A têm os menores valores para o  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$ . Por outro lado, para os outros gases os resultados divergiram bastante, de modo que seus gráficos se mostram dispostos em ordem decrescente na seguinte ordem:

Rejeito de álamo

$$\Delta H_{298,15K}^{600K} = 12,05 - 0,0138 * X , \quad (13.b)$$

Eucalipto

$$\Delta H_{298,15K}^{600K} = 12,05 - 0,02 * X , \quad (13.c)$$

e Madeira triturada

$$\Delta H_{298,15K}^{600K} = 12,05 - 0,027 * X . \quad (13.d)$$

É importante notar que o gás de Madeira de álamo possui os maiores valores de  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$ , indicando que, comparados aos outros gases, sua composição é a que menos altera o  $C_p$  do GN, o que se deve às suas maiores frações de  $CO_2$ ,  $H_2O$  e também  $CH_4$ , que é o principal componente do GN que foi misturado.

Observa-se também que para todos os gases de síntese, os valores de  $\Delta S_{298,15K}^{600K}$  diminuem com a fração de Syngas, sendo que para os do tipo A, os valores estão de acordo com a equação:

$$\Delta S_{298,15K}^{600K} = 32,25 - 0,1149 * X , \quad (4.14a)$$

tal que, ao serem aquecidos, a variação de entropia do GN misturado a certa quantidade de Syngas é menor, por exemplo, um GN com 50% de qualquer um dos gases do tipo A (ou seja,  $\Delta S_{298,15K}^{600K} = 26,51 kJ/mol$ ), apresenta cerca de 82,19% da variação de entropia do GN sem o Syngas.

Em relação aos demais gases, pode-se verificar que seus valores foram dispostos de acordo com o que foi observado anteriormente para as variações de energia interna e entalpia. Ou seja, os gráficos referentes às misturas GN/Syngas que também apresentaram

divergências proporcionais à fração de Syngas em suas composições, estão dispostas de acordo com as seguintes equações:

Madeira de álamo

$$\Delta S_{298,15K}^{600K} = 32,2 - 0,1816 * X, \quad (4.14b)$$

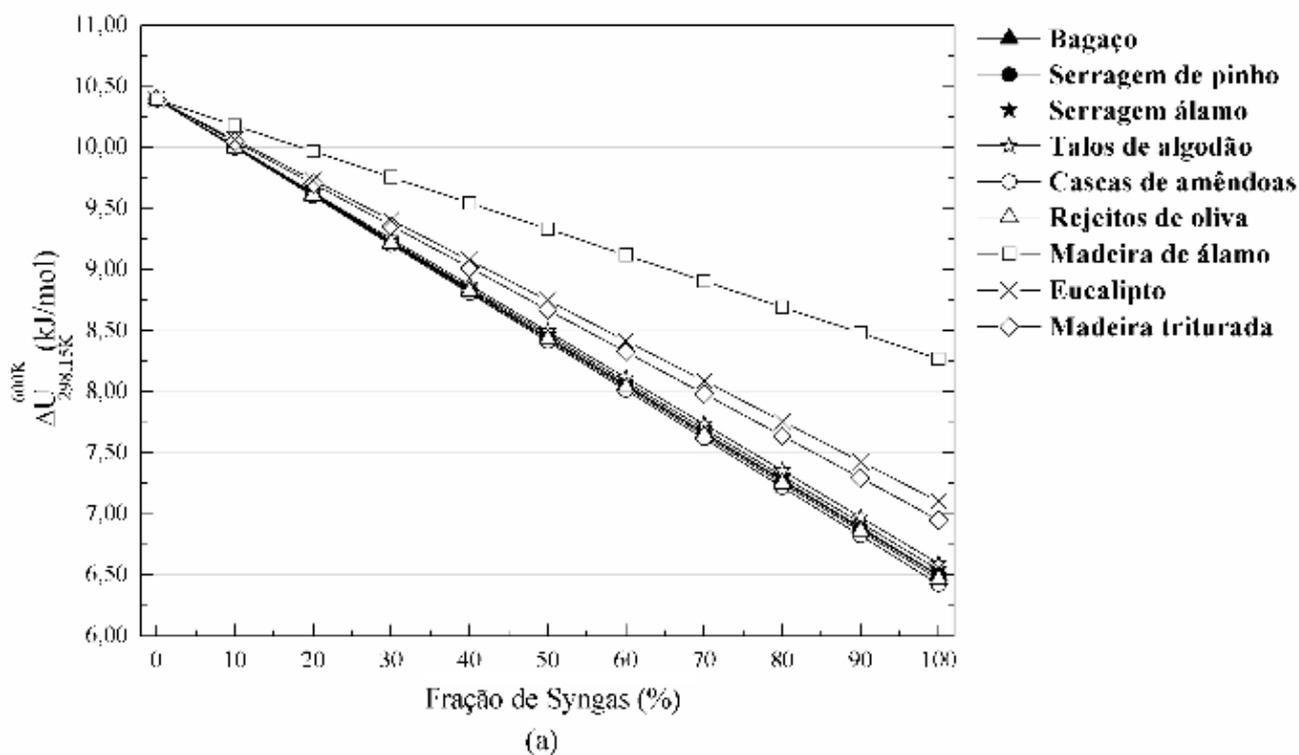
Eucalipto

$$\Delta S_{298,15K}^{600K} = 32,2 - 0,1019 * X, \quad (4.14c)$$

Madeira triturada

$$\Delta S_{298,15K}^{600K} = 32,2 - 0,10528 * X. \quad (4.14d)$$

Portanto, para o gás da Madeira de álamo, pode-se sugerir que as altas frações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  em suas composições são responsáveis também pelo aumento de seus níveis de entropia, uma vez que possuem mais graus de liberdade.



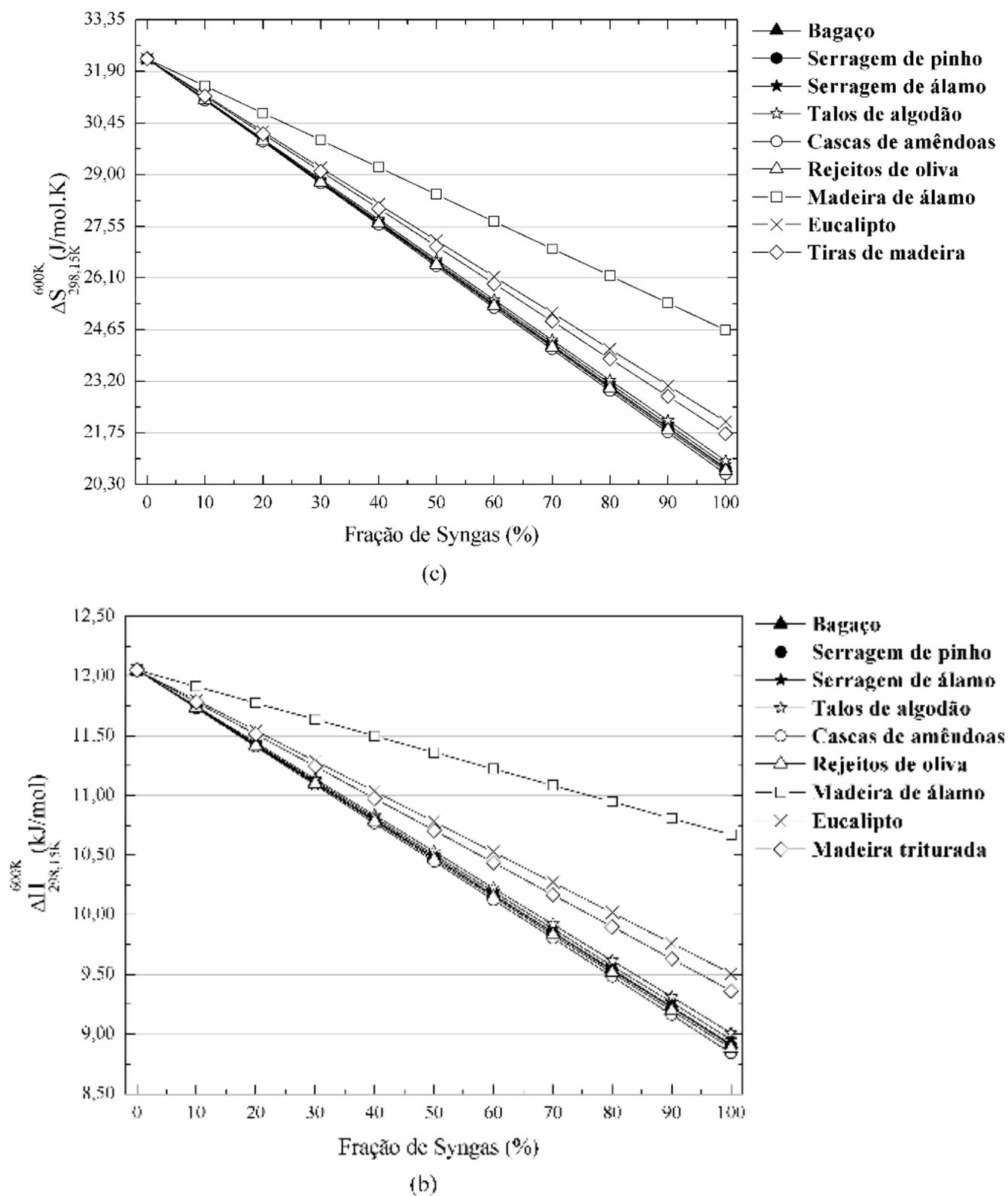


Figura 4.12: a) Variação da energia interna, (b) entalpia e (c) entropia para as misturas de gás natural com Syngas devido o aumento de temperatura de 298,15K para 600K sob 1atm. FONTE: Elaborada pelo autor.

A partir dos resultados obtidos para a  $\Delta H_{298,15K}^{600K}$  e a  $\Delta S_{298,15K}^{600K}$ , finalmente conseguimos descrever como a mudança de temperatura do GN se desenvolve quando ele é combinado com o Syngas. Esta análise é baseada nos valores de  $\Delta G_{298,15K}^{600K}$  (Figura 4.13a) apresentados e função da fração de Syngas na mistura.

Primeiramente, observamos que o  $\Delta G_{298,15K}^{600K}$  para todas as misturas simuladas cresce juntamente com a fração de Syngas adicionada. Esse comportamento foi verificado para todos os tipos de Syngas, sendo que para os do Tipo A os resultados podem ser descritos pela seguinte equação:

$$\Delta G_{298,15K}^{600K} = -68,12 - 0,157 * X \quad (4.15a)$$

Por outro lado, para as demais misturas GN/Syngas, foram obtidas as seguintes equações:

Madeira de álamo

$$\Delta G_{298,15K}^{600K} = -68,12 + 7,8157 * X \quad (4.15b)$$

Eucalipto

$$\Delta G_{298,15K}^{600K} = -68,12 + 0,1417 * X \quad (4.15c)$$

e Madeira triturada

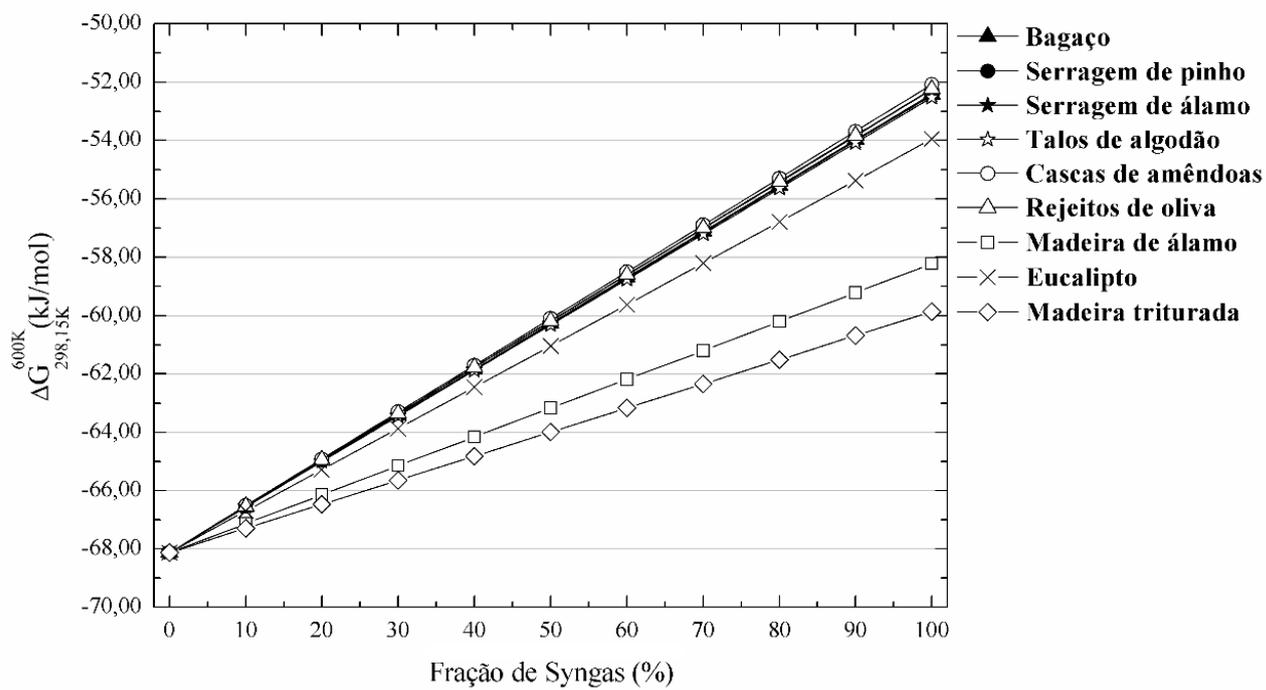
$$\Delta G_{298,15K}^{600K} = -68,12 + 0,0825 * X \quad (4.15d)$$

Portanto, é possível verificar que quando se adiciona Syngas ao GN, o seu aumento de temperatura se torna mais difícil, o que pôde ser constatado para todos os tipos de Syngas.

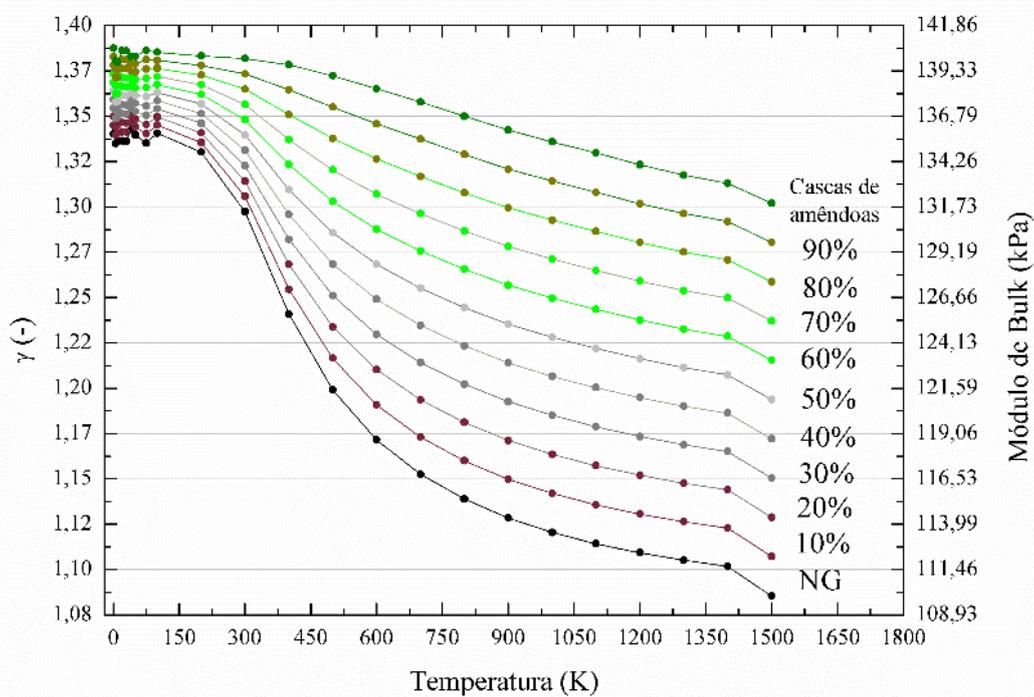
Analisando a Figura 4.13a, observa-se que o gás da Madeira de álamo é o que apresenta a reta menos inclinada para os valores de  $\Delta G_{298.15K}^{600K}$ , mostrando que este tipo de Syngas não modifica tanto o comportamento do GN. Esse efeito pode ser explicado pela maior concentração de  $CH_4$  na composição desse Syngas, que o torna, relativamente, semelhante ao próprio GN. Vale ressaltar que as misturas do GN com esse mesmo tipo de Syngas também se mostra como uma das mais favoráveis à absorção de energia, devido às suas baixas concentrações de CO e  $H_2$ .

Essa característica observada para CO e  $H_2$  também justifica os resultados dos seis gases do Tipo A cujos gráficos do  $\Delta G_{298.15K}^{600K}$  foram os mais inclinados. Em geral, tal comportamento do Syngas, indicando que o mesmo tende a atuar como um aditivo capaz de tornar o GN menos favorável ao aumento de temperatura. Como o Syngas é composto de moléculas com menor grau de liberdade que as do GN, quando ambos são misturados, ocorre a redução da entropia do gás resultante, e aumento da sua “dureza”, deixando-o menos favorável ao aumento de temperatura.

A fim de descrever melhor esse resultado, as Figuras 4.13b e 4.13c mostram o módulo Bulk ( $\beta$ ) como função da temperatura para várias concentrações de Syngas de Cascas de Amêndoa e Madeira de álamo, respectivamente. Podemos ver que os valores de  $\beta$  aumentam significativamente quando se elevam também as concentrações do Syngas na mistura.



(a)



(b)

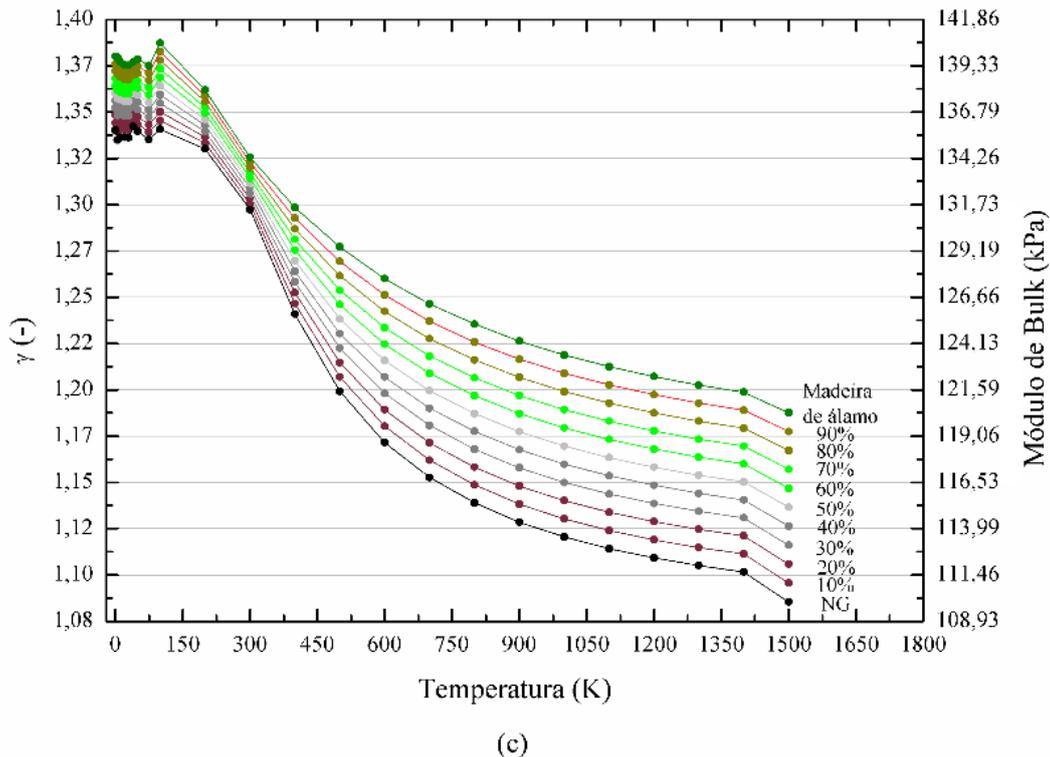


Figura 4.13: (a) variação de energia livre de Gibbs para as misturas do gás natural com Syngas devido ao aumento de temperatura de 298,15K até 600K sob 1atm; b) razão de calores específicos (coeficiente de Poisson) e módulo de Bulk para as várias misturas. FONTE: Elaborada pelo autor.

#### 4.9.2 Propriedades termodinâmicas da combustão.

A fim de investigar os efeitos na combustão do GN quando este é misturado com o Syngas, alguns potenciais termodinâmicos referentes a essas misturas foram estimados, todos para a temperatura e pressão padrão. Essas informações são importantes para entender, por exemplo, qual a influência da fração de Syngas no poder de combustão e na facilidade de queima do GN quando esses gases são combinados. Portanto, em seguida são apresentados os potenciais termodinâmicos de combustão das misturas GN/Syngas, para várias proporções.

Assim, analisando-se a energia interna e a entalpia de combustão (Figuras 4.14a e 4.14b), os resultados mostraram que o GN, quando combinado ao Syngas, apresenta uma redução da energia liberada em sua queima. Assim, como corresponde à energia liberada

durante a combustão sob condições normais de pressão e temperatura, pode-se notar que o Syngas libera menos energia comparado ao GN durante a combustão.

Para os seis gases do Tipo A, os quais tiveram resultados muito próximos entre si, as variações de energia interna e entalpia em função da fração de Syngas são em média, descritas pelas seguintes equações

$$\Delta_c U^\theta = -879,832 + 780,929 * X \quad (4.24)$$

e

$$\Delta_c H^\theta = -879,806 + 779,690 * X . \quad (4.25)$$

Por outro lado, as seguintes equações foram obtidas para o gás da Madeira de álamo, o qual se destacou em muitos resultados obtidos:

$$\Delta_c U^\theta = -879,832 + 602,254 * X \quad (4.26)$$

e

$$\Delta_c H^\theta = -879,806 + 601,240 * X . \quad (4.27)$$

Pode-se observar que esse gás modifica menos o poder de combustão do GN, em comparação aos outros tipos de Syngas simulados. Este resultado se deve ao fato de a composição desse Syngas apresentar maior quantidade de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, os quais são de natureza não combustível. Além disso, esse gás também apresenta grandes quantidades de CH<sub>4</sub> em sua composição, o que torna suas propriedades mais semelhantes às do GN, especialmente quando misturado a ele.

Adicionalmente, com base na Figura 4.14b, verificou-se que a  $\Delta_c H^\theta$  para os gases do tipo A sugere que a queima destes libera apenas cerca de 11,38% da energia liberada na queima de GN. Por outro lado, o Syngas de Poplar Wood libera aproximadamente 31,7% da energia liberada pelo GN. De qualquer forma, apesar do menor poder calorífico do Syngas, pode-se verificar, a partir da Figura 4.14b, que assim como ocorre atualmente para uma mistura de gasolina e etanol, uma mistura de 70% de GN e 30% de Syngas (ou outras proporções) seria uma combinação desejável, já que isso resultaria em um combustível que liberaria, aproximadamente 73,41% (para o Syngas obtido dos Talos de algodão) ou 79,49% (para o Syngas obtido da Madeira de álamo) do poder calorífico do GN, o que pode ainda ser considerada uma boa porcentagem para o poder de combustão.

Simultaneamente, pode ser visto na Figura 4.14c que a adição do Syngas reduz os valores de  $\Delta_c S^\theta$ . Observou-se que todos os 9 (nove) tipos de Syngas investigados exibiram esse mesmo comportamento quando combinados com GN. Assim, conclui-se que a adição de Syngas reduz a entropia de combustão do GN quando ambos são misturados. No entanto, esse efeito pode ser maior ou menor dependendo da composição e, conseqüentemente, das condições de gaseificação do Syngas.

Para os gases do Tipo A os resultados referentes a  $\Delta_c S^\theta$  podem ser descritos pela seguinte equação:

$$\Delta_c S^\theta = -263,156 + 122,018 * X \quad (4.28)$$

Tais resultados se devem ao fato de que esses tipos de Syngas apresentam composições similares, com o  $H_2$  e o CO como seus principais componentes, os quais têm baixa entropia (ou equivalentemente, com poucos graus de liberdade). Logo, a adição desses tipos de Syngas no GN reduz a entropia de combustão do mesmo.

Dito isto, para o gás de Madeira de álamo, verificou-se que seus efeitos sobre a entropia da combustão do GN são significativamente menores, apresentando valores que podem ser descritos pela equação:

$$\Delta_c S^\theta = -263,156 + 91,278 * X . \quad (4.29)$$

Este resultado é justificado pela maior quantidade de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> na composição deste tipo de Syngas. Assim, como esses componentes possuem mais graus de liberdade, a entropia associada a eles se torna maior e, portanto, mais próxima que a obtida para o GN. Esse mesmo motivo leva esse Syngas a não ocasionar grandes reduções na entropia do GN. Finalmente, dados os valores de entalpia e entropia de combustão para as misturas de GN/Syngas, pode-se analisar quão favorável é a combustão de cada mistura. Esta análise pode ser realizada a partir do cálculo da energia livre de Gibbs para a combustão, dada por:

$$\Delta_c G^\theta = \Delta_c H^\theta - T \Delta_c S^\theta , \quad (4.30)$$

sendo T = 298,15K. Para os gases do Tipo A, os valores de  $\Delta_c G^\theta$  (Figura 4.14d) podem ser descritos em média pela equação:

$$\Delta_c G^\theta = -801,346 + 743,311 * X . \quad (4.31)$$

Nota-se que as misturas do GN com cada um desses gases apresentam os valores menos expressivos (menos negativos) de  $\Delta_c G^\theta$ , indicando que suas composições tornam a combustão do GN menos favorável. Esse resultado está diretamente relacionado às altas frações de H<sub>2</sub> e CO na composição desses tipos de Syngas. Por outro lado, os resultados da mistura de GN com o gás de Madeira de álamo, cuja equação é dada por:

$$\Delta_c G^\theta = -801,346 + 574,026 * X , \quad (4.32)$$

mostraram-se como os mais expressivos para o  $\Delta_c G^\theta$ , devido a sua menor quantidade de  $H_2$  e  $CO$  se comparada aos gases do Tipo A. Além disso, esse gás de síntese também apresenta a maior fração de  $CH_4$ , tornando suas propriedades mais próximas das do GN e, portanto, não promovendo grandes alterações quando misturado.

Assim, com base no que foi discutido sobre a entalpia e entropia de combustão, é possível verificar que o termo  $\Delta_c S^\theta$  reduz em uma proporção menor em comparação com a redução sofrida pelo  $\Delta_c H^\theta$  para todos os tipos de misturas de GN/Syngas. Conseqüentemente, a equação para o  $\Delta_c G^\theta$  indica que o termo  $\Delta_c H^\theta$  passa a se tornar predominante ao termo  $T\Delta_c S^\theta$  (chamado energia entrópica) à medida em que a quantidade de Syngas misturada ao GN aumenta. Logo, pode-se dizer que a fração de Syngas tem a propriedade de aumentar a resistência do GN à combustão.



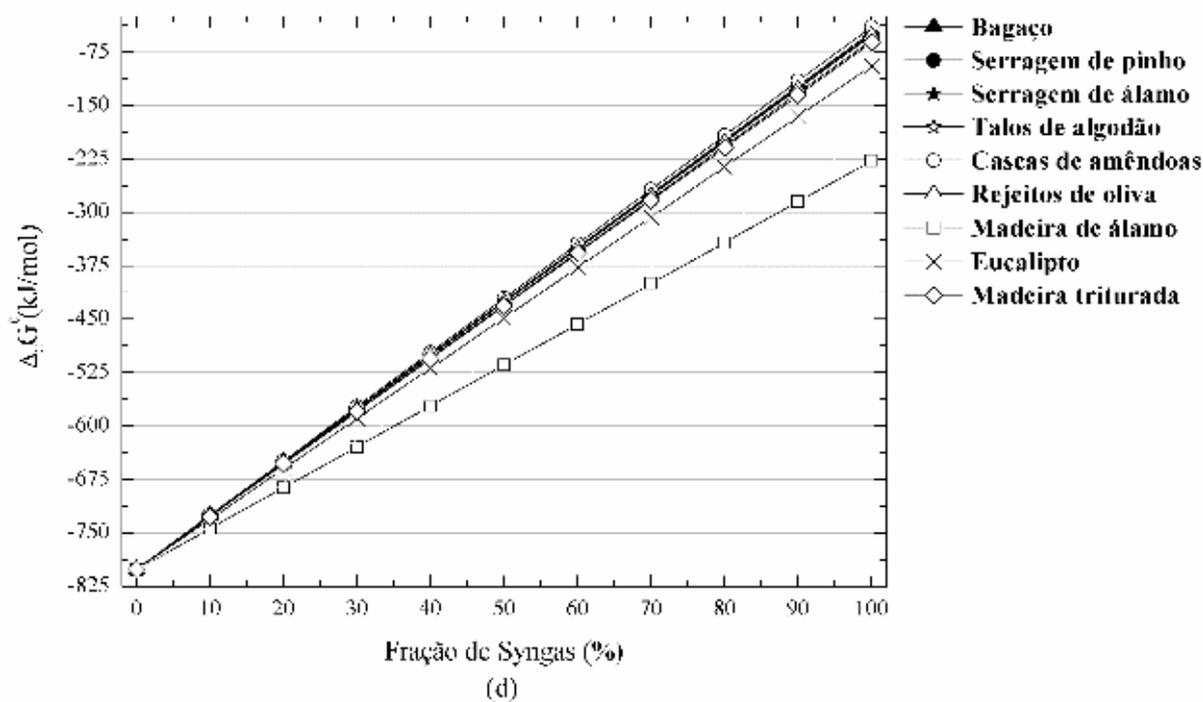
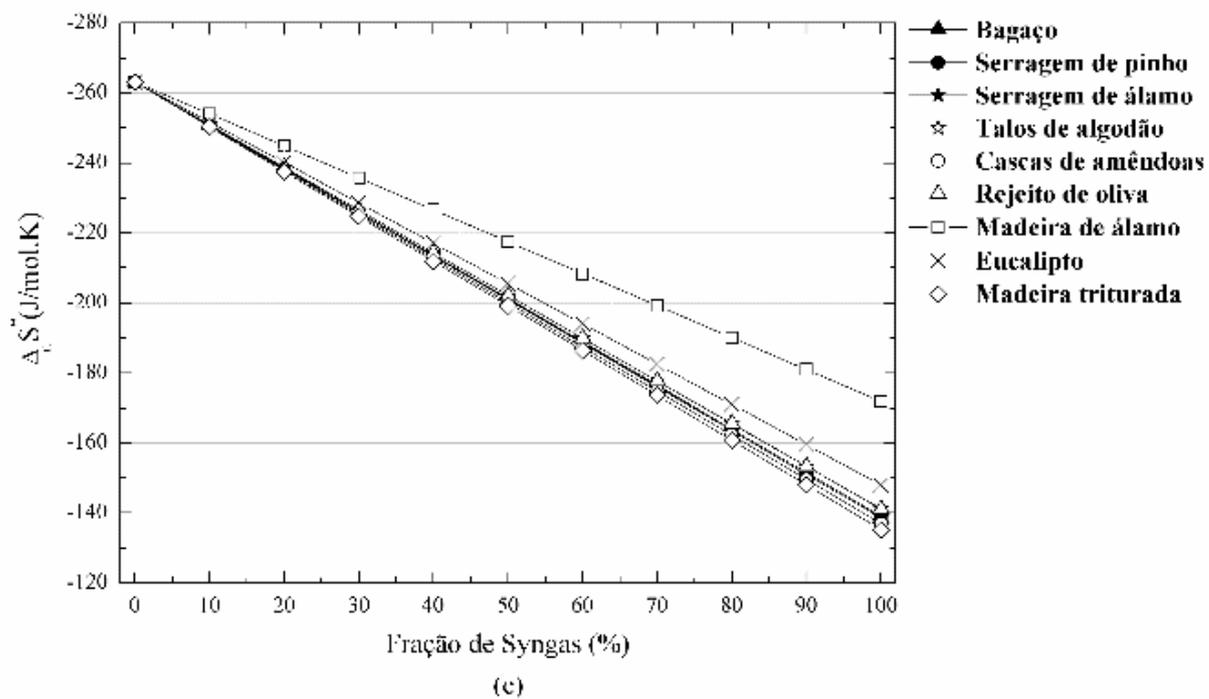


Figura 4.14: Potenciais termodinâmicos de combustão para as misturas do gás natural com o Syngas em várias proporções. (a) Energia interna, (b) entalpia, (c) entropia e (d) energia livre de Gibbs. FONTE: Elaborada pelo autor.

## Capítulo 5. Conclusões

Na primeira parte desse estudo, seis métodos da Teoria do Funcional de Densidade foram utilizados para prever propriedades termodinâmicas de sete dos principais tipos de gases naturais no mundo. A partir de tais métodos analisou-se o efeito da temperatura, da composição e da quantidade de ar nas propriedades termodinâmicas desses combustíveis.

Além de prever o comportamento termodinâmico do gás natural, toda essa investigação teve como propósito avaliar o desempenho de cada um dos métodos utilizados nos cálculos, podendo, assim, indicar qual método da Teoria do Funcional de Densidade é mais recomendável para esse tipo de estudo. Em geral, os seis métodos (B3LYP/6-311++g(d,p), B3LYP/6-31+g(d), CBS-QB3, G3, G4 e G3/G4) apresentaram boa concordância no cálculo de algumas propriedades, como por exemplo, a entalpia de formação dos hidrocarbonetos majoritários na composição do gás natural.

Outra propriedade na qual os métodos também apresentaram boa concordância foi a razão dos calores específicos, a qual foi obtida como função da temperatura para cada um dos métodos e, posteriormente, comparadas com a curva empírica da função de Egnell para essa mesma propriedade do gás natural.

Assim, observou-se que, tanto para a estimativa das entalpias de formação, quanto para as razões de calores específicos (que é proporcional ao módulo de Bulk para gases leves), os métodos B3LYP/6-311++g(d,p) e a média G3/G4 apresentaram os melhores resultados quando comparados com os outros métodos, apresentando erros em torno de 0,45% para a razão de calor específico. Além disso, para essa grandeza, onde o método B3LYP/6-311++g(d,p) teve ainda mais precisão nas temperaturas entre 298,15K e 600K,

enquanto que a média G3/G4 teve melhor concordância para temperaturas acima de 900K. Portanto, ambos os métodos – B3LYP/6-311++g(d,p) e G3/G4 – podem ser boas escolhas para prever propriedades termodinâmicas do gás natural, tais como entalpia de formação, razão de calores específicos e módulo de Bulk. Contudo, vale ressaltar que para cálculos mais rápidos, o método B3LYP/6-31+g(d) mostra-se como uma excelente opção, pois apesar de não apresentar a melhor precisão, teve um desempenho relativamente bom.

Além da averiguação do método mais adequado para a análise termodinâmica, os valores do módulo de Bulk mostrou que a resistência mecânica do gás natural reduz quando a quantidade de hidrocarbonetos maiores aumenta. Nesse sentido, verificou-se o efeito da fração de metano na composição do gás natural, de modo que os resultados indicaram que uma redução na quantidade de metano, seguido de um aumento concentração de cadeias mais pesadas de hidrocarbonetos (etano, propano e butano) elevam a quantidade de calor necessária para aumentar de temperatura.

Em paralelo, observou-se que os gases naturais sem ar são mais susceptíveis às variações de temperatura, apresentando a maior redução percentual dessas variações quando ar é adicionado ao combustível entre a temperatura ambiente e a temperatura de 600K. Além disso, para a entalpia de combustão obtida para os gases naturais investigados, observou-se que o método B3LYP/6-311++g(d,p) apresentou também desempenho diferenciado se comparadas a dos outros métodos. Logo, uma vez que esse método mostrou boa precisão para o cálculo tanto das propriedades termodinâmicas de equilíbrio do gás natural, quanto para combustão, pode-se concluir que ele é o mais adequado para o estudo termodinâmico desse combustível.

Assim, esta primeira parte do trabalho apresentou uma boa metodologia para o estudo de propriedades termodinâmicas do gás natural, descrevendo seu comportamento em condições de equilíbrio termodinâmico. Portanto, estes resultados podem ser úteis para o entendimento e modelagem termodinâmica do gás natural em condições de equilíbrio e para a sua combustão, permitindo prever quais são as misturas na sua composição que podem possuir maior resistência, e conseqüentemente maior eficiência na sua queima.

Uma vez estabelecida uma metodologia para o estudo das propriedades termodinâmicas do gás natural, a segunda parte deste estudo aplicou a mesma metodologia para prever propriedades do gás de síntese e de sua mistura com o gás natural, uma vez que esse biocombustível é um gás leve e composto por moléculas pequenas, e portanto, apresenta comportamento similar ao do gás natural.

Foram investigadas as propriedades termodinâmicas de nove tipos de gás de síntese, bem como a influência desse tipo de biocombustível quando adicionado ao gás natural. Os resultados obtidos permitiram conhecer o efeito da composição do gás de síntese nas suas próprias propriedades termodinâmicas, devido, por exemplo, ao aumento de temperatura à pressão constante, onde verificou-se que os gases de síntese com composições mais ricas em monóxido de carbono apresentam maior resistência ao aumento de temperatura, enquanto que gases de síntese com maiores quantidades de metano e dióxido de carbono (produtos de más técnicas de gaseificação) têm efeito contrário, tornando-se combustíveis mais favoráveis ao aumento de temperatura.

Contudo, buscando proporcionar uma descrição mais completa do efeito da temperatura nos gases de síntese, as equações de Shomate foram interpoladas para os dados de calor específico à pressão constante, entalpia e entropia dos gases. A partir de

tais equações, é possível obter suas propriedades para qualquer temperatura na larga faixa de temperatura de 200K até 1500K. Além dessas equações, foram estimados os coeficientes de Poisson e o módulo de Bulk de cada um dos gases de síntese, o que permitiu verificar que os graus de liberdade dos gases diminuem proporcionalmente à quantidade de monóxido de carbono em sua composição, indicando que a fração desse componente é capaz de elevar a estabilidade do biocombustível, tornando-o menos favorável a variações termodinâmicas. O efeito contrário também foi observado para gases de síntese com maiores quantidades de metano e dióxido de carbono, o que, juntamente à redução de monóxido de carbono, ocasionaria na produção de um Syngas com mais instável à queima, tendo, assim, um efeito contrário ao de um aditivo antidetonante. Tal efeito poderia ser relevante para motores de alta potência.

Também foi analisada a influência do gás de síntese quando combinado ao gás natural. Tais resultados mostraram que as variações dos potenciais termodinâmicos devido ao aumento de temperatura à pressão constante reduzem à medida que aumenta a fração de gás de síntese na sua mistura, de modo que a mistura passa a absorver menos calor, porém, apresentando maior espontaneidade quando comparado ao gás natural sem adição de gás de síntese, indicando que o mesmo possui maior resistência ao aumento de temperatura. Esse comportamento sugere que o gás de síntese pode atuar como um possível aditivo antidetonação para o gás natural, aumentando sua resistência ao aquecimento.

Finalmente, a predição dos potenciais termodinâmicos padrões da combustão para a mistura do gás natural com o gás de síntese mostraram que a quantidade de gás de síntese pode reduzir o poder calorífico do gás natural, além de torná-lo menos favorável a queima. Portanto, a partir da análise dessas grandezas, é possível sugerir que a adição de 30% de gás de síntese na composição do gás natural pode ser viável para a sua

combustão, uma vez que essa mistura libera cerca de 85% da energia liberada na combustão do gás natural. Logo, apesar de o gás de síntese reduzir o poder calorífico do gás natural, pode-se sugerir que tal mistura é recomendável uma vez que essa redução é relativamente pequena e, ao mesmo tempo, o carácter antidetonante do gás de síntese pode compensar parte desse poder de combustão perdido, melhorando a queima do gás natural.

## Referências Bibliográficas

Abolala, M., Varaminian, F., 2015, “Thermodynamic model for predicting equilibrium conditions of clathrate hydrates of noble gases + light hydrocarbons: combination of Van der Waals–Platteeuw model and sPC-SAFT EoS”, *J CHEM THERMODYN*, v. 81, pp. 89–94.

Aleixo, V. F. P., 2009, “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.

Anand, T. N. C., Mohan, A. M., Ravikrishna, R. V., 2012, “Spray characterization of gasoline-ethanol blends from a multi-hole port fuel injector”, *Fuel*, v. 102, pp. 613–623.

Armarego, W. L. F., Chai, C. L. L., 2009, “Purification of laboratory chemicals. Amsterdam: Elsevier/Butterworth-Heinemann.”

Atkins, P., De paula, J., Friedman, R., 2009, “Quanta, Matter, and Change, A molecular approach to physical chemistry”, ed. W. H. Freeman and Company, New York.

Atilhan, M., Aparicio, S., Ejaz, S., Zhou, J., Al-Marri, M., Holste, J. J., Hall, K. R., 2015, “Thermodynamic characterization of deepwater natural gas mixtures with heavy hydrocarbon content at high pressures”, *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 82, pp.134–142.

Barker, G. C., 2017, “Biofuels. *Encyclopedia of Applied Plant Sciences (Second Edition)*”, *Biofuels*, v.3, pp. 153–158.

Basu, P., Kumar, G.S., 2015, "Entropy driven binding of the alkaloid chelerythrine to polyadenylic acid leads to spontaneous self-assembled structure formation", *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 81, pp.116–123.

Becke, A. D., 1988, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Physical Review A.*, v.38, pp.3098–3100.

Becke, A. D., 1993, "Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange", *The Journal of Chemical Physics*, v.98, pp.5648–5652.

Boehman, A. L., Le Corre, O., 2008, "Combustion of syngas in internal combustion engines", *Combustion Science and Technology*, v.180, pp.1193–1206.

Buczek, A., Kupka, T., Broda, M. A., Żyła, A., 2016, "Predicting the structure and vibrational frequencies of ethylene using harmonic and anharmonic approaches at the Kohn–Sham complete basis set limit", *Journal of Molecular Modeling*, v. 22, pp.42-52.

Burke, K., 2007, "The ABC of DFT", Department of Chemistry, University of California, Irvine.

Burri, J., Crockett, R., Hany, R., Rentsch, D., 2004, "Gasoline composition determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy", *Fuel*, v. 83, pp.187–193.

Carpio, L. G. T., de Souza, F. S., 2017, "Optimal allocation of sugarcane bagasse for producing bioelectricity and second generation ethanol in Brazil: Scenarios of cost reductions", *Renewable Energy*, v.111, pp.771-780.

Chen, R., Nishida, K., 2014, "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, pp.263–273.

Chiaramonti, D., Prussi, M., Buffi, M., Tacconi, D., 2014, "Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels", *Applied Energy*, v.136, pp.767–774.

Corujo, A., Yermán, L., Arizaga, B., Brusoni, M., Castiglioni, J., 2010, "Improved yield parameters in catalytic steam gasification of forestry residue; optimizing biomass feed rate and catalyst type", *Biomass Bioenerg*, v.34, pp.1695-1702.

Cruz, R. C., 2015, "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.

Curtiss, L. A., Paul, C. R., Krishan, R., 2007, "Gaussian-4 theory", *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, pp.084108-084112.

Curtiss, L. A., Raghavachari, K., Redfern, P. C., Rassolov, V., Pople, J. A., 1998, "Gaussian-3 theory for molecular energies of first- and second-row compound", *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, pp.7764-7776.

Das, A. K., Hong, P., "Solute–solvent friction kernels and solution properties of methyl oxazoline–phenyl oxazoline (MeOx–PhOx) copolymers in binary ethanol–water mixtures", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.13, pp.11892-11904.

Delchev, V. B., 2010, "Computational (DFT and TD DFT) study of the electron structure of the tautomers/conformers of uridine and deoxyuridine and the processes of intramolecular proton transfers", *Journal of Molecular Modeling*, v. 16, pp.749–757.

Donohoe, N., Heufer, K. A., Aul, C. J., Petersen, E. L., Bourque, G., Gordon, R., Curran, H. J., 2015, “Influence of steam dilution on the ignition of hydrogen, syngas and natural gas blends at elevated pressures”, *Combustion and Flame*, v. 162, pp.1126–1135.

Dubey, P., Gupta, R., 2017, “Influences of dual bio-fuel (Jatropha biodiesel and Turpentine oil) on single cylinder variable compression ratio diesel engine”, *Renewable Energy*, v.115, pp. 1294-1302.

Ebrahimi, R., 2011, “Effect of specific heat ratio on heat release analysis in a spark ignition engine”, *Scientia Iranica*, v. 18, pp.1231–1236.

Egnell, R. 1998. “Combustion Diagnostics by Means of Multizone Heat Release Analysis and NO Calculation”. SAE Technical Paper Series, 107.

Eisberg, R. M., Resnick, R., 1979, Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. ed. Elsevier, Rio de Janeiro.

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

Finer, M., Jenkins, C. N., Pimm, S. L., Keane, B., Ross, C., 2008, “Oil and Gas Projects in the Western Amazon: Threats to Wilderness, Biodiversity, and Indigenous Peoples”, *Plos One*, v.3, pp.e 2932.

Freire, C.A., Souza-Bastos, L.R., Chiesse, J., Tincani, F.H., Piancini, L.D.S., Randi, M.A.F., Prodocimo, V., Cestari, M.M., Silva-de-Assis, H.C., Abilhoa, V., Vitule, J.R.S., Bastos, L.P., Oliveira-Ribeiro, C.A., 2015, “A multibiomarker evaluation of urban, industrial, and agricultural exposure of small characins in a large freshwater basin in southern Brazil”. *Environmental Science and Pollution Research*, v.22, pp:13263–13277.

Freire, JR.O.; Pessoa, JR.O.; Bromberg, J.L. Teoria Quântica: Estudos Históricos e Implicações Culturais, ed. EDUEPB/Livraria da Física, 1ª edição, 2011.

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 VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J. (2009). Gaussian 09W, Revision A.1. Gaussian, Inc., Wallingford CT.

Fu, J., Tian, Y., Wu, J., 2015, “Classical density functional theory for methane adsorption in metal-organic framework materials”, *AIChE Journal*, v.61, pp.3012–3021.

Genchi, G., Pipitone, E., 2014, “Octane Rating of Natural Gas-Gasoline Mixtures on CFR Engine”, *SAE Int. Journal of Fuels and Lubricants*, v.7, pp.1041-1049.

Gracin, D., Juraic, K., Gajovic, A., Dubcek, P., Devilee, C., Muffler, H. J., Soppe, W. J., Bernstorff, S., 2008, “The structural ordering of thin silicon films at the amorphous to nano-crystalline phase transition by GISAXS and Raman spectroscopy”, *Renewable Energy*, v.33, pp.326-330.

Guo, X., Ren, J., Xie, C., Lin, J., Li, Z., 2015, "A comparison study on the deoxygenation of coal mine methane over coal gangue and coke under microwave heating conditions", *Energy Conversion and Management*, v.100, pp.45-55.

Hagos, F. Y., Aziz, A. R. A., Sulaiman, S. A., 2014, "Syngas (H<sub>2</sub>/CO) in a spark-ignition direct-injection engine. Part 1: Combustion, performance and emissions comparison with CNG", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.39, pp.17884-17895.

Haynes, W. M., David, R. L., 2009, "CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton", CRC Press.

Hocquet, A., Langgård, 1998, "An Evaluation of the MM+ Force Field M", *Journal of Molecular Medicine*, v.4, pp.94. (DOI:10.1007/s008940050128).

Hohenberg, P., Kohn, W., 1964, "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, v.136, pp.B864.

Huang, X., Cheng, D., Chen, F., Zhan, X., 2016, "Reaction pathways of hemicellulose and mechanism of biomass pyrolysis in hydrogen plasma: A density functional theory study", *Renewable Energy*, v.96, pp.490-497.

Huang, Y., Huang, S., Huang, R., Hong, G., 2016, "Spray and evaporation characteristics of ethanol and gasoline direct injection in non-evaporating, transition and flash-boiling conditions", *Energy Conversion and Management*, v.108, pp.68-77.

Jaeschke, M., Schley, P., 1995, "Ideal-Gas thermodynamic properties for natural-gas applications", *International Journal of Thermophysics*, v.16, pp.1381-1392.

Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, ed. John Wiley & Sons Ltd, England, 1<sup>st</sup>, 2007.

Johansson, E., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Thunman, H., 2006, "Combustion of Syngas and Natural Gas in a 300 W Chemical-Looping Combustor", *Chemical Engineering Research and Design*, v.84, pp.819-827.

Juaristi, E., 1991, "Introduction to Stereochemistry and Conformational Analysis", ISBN: 978-0-471-54411-1.

Karavalakis, C., Baratieri, M., Bosio, B., Arato, E., Baggio, P., 2006, "Process analysis of a molten carbonate fuel cell power plant fed with a biomass syngas", *Journal of Power Sources*, v.157, pp.765–774.

Karavalakis, G., Hajbabaei, M., Durbin, T. D., Johnson, K. C., Zheng, Z., Miller, W. J., 2013, "The effect of natural gas composition on the regulated emissions, gaseous toxic pollutants, and ultrafine particle number emissions from a refuse hauler vehicle", *Energy*, v.50, pp.280-291.

Kilpatrick, J. E., Pitzer, K. S., 1949, "Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation. III. compound rotation", *The Journal of Chemical Physics*, v.17, pp.1064.

Khadem, J., Saadat-Targhi, M., Farzaneh-Gord, M., 2015, "Mathematical modeling of fast filling process at CNG refueling stations considering connecting pipes", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v.26, pp.176-84.

Kohn, W., Sham, L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, v.140, pp.A1133.

Kumar, A., Jones, D. D., Hanna, M. A., 2009, "Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology", *Energies*, v.2, pp.556-581.

Levenberg, K., 1944, "A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares", *Quarterly of Applied Mathematics*, v.2, pp.164–168.

Li, H., Karim, G. A., 2005, "Exhaust emissions from an SI engine operating on gaseous fuel mixtures containing hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, v.30, pp.1491–1499.

Li, K., Zhang, R., Bi, J., 2010, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, pp.2722–2726.

Li, Q., Liu, D., Song, L., Wu, P., Yan, Z., 2014, "Prediction on miscibility of silicone and gasoline components by Monte Carlo simulation", *Journal of Molecular Modeling*, v.20, pp.2244–2250.

Linstrom, P. J., Mallard, W. G., Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, July 2001, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

Lv, P., Yuan, Z., Wu, C., Ma, L., Chen, Y., Tsubaki, N., 2007, "Bio-syngas production from biomass catalytic gasification", *Energy Conversion and Management*, v.48, pp.1132–1139.

Makadsi, M. N., Alias, M. F. A., Essa, A. A., Al-Azawi, H. R., 2003, "FT-IR, XPS analysis of a-Si<sub>1-x</sub>Gex:H thin films", *Renewable Energy*, v.28, pp.975-984.

Mayhew, K. W., 2013, "Latent heat and critical temperature: A unique perspective", *Physics Essays*, v.26, pp.604–611.

McQuarrie, D. A., Simon, J. D., 1999. **Molecular thermodynamics**. Sausalito, Calif: University Science Books.

Morgon, N.H., Custodio, R. Teoria do Funcional de Densidade, Departamento de Físico-Química - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, São Paulo, 1994.

Mustafa, K. F., Abdullah, S., Abdullah, M. Z., Sopian, K., Ismail, A. K., 2015, “Experimental investigation of the performance of a liquid fuel-fired porous burner operating on kerosene-vegetable cooking oil (VCO) blends for micro-cogeneration of thermoelectric power”, *Renewable Energy*, v.74, pp.505-516.

Neto, A. F. G., Huda, M. N., Marques, F. C., Borges, R. S., Neto, A. M. J. C., 2017, Thermodynamic DFT analysis of natural gas, *Journal of Molecular Modeling*, v.23, pp.224.

Neto, A. F. G., Lopes, F. S., Carvalho, E. V., Huda, M. N., Neto, A. M. J. C., Machado, N. T., 2015, “Thermodynamic analysis of fuels in gas phase: ethanol, gasoline and ethanol - gasoline predicted by DFT method”, *Journal of Molecular Modeling*, v.21, pp.267.

Norman, A. L., 1977, "Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon interatomic potential utilizing V1 and V2 torsional terms", *Journal of the American Chemical Society*, v.99, pp.8127-8134.

Ogunkoya, D., Fang, T., 2015, “Engine performance, combustion, and emissions study of biomass to liquid fuel in a compression-ignition engine”, *Energy Conversion and Management*, v.95, pp.342–351.

Oliveira, M. J. (2005). *Termodinâmica*. 2a ed. São Paulo: Editora Livraria da Física

Pala, L. P. R., Wang, Q., Kolb, G., Hessel, V., 2017, “Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model”, *Renewable Energy*, v.101, pp.484-492.

Patil, K., Bhoi, P., Huhnke, R., Bellmer, D., 2011, "Biomass downdraft gasifier with internal cyclonic combustion chamber: Design, construction, and experimental results", *Bioresource Technology*, v.102, pp.6286-6290.

Pauli, W. Exclusion principle and quantum mechanics, Nobel Lecture, 1946.

Perry, R. H., Green, D. W., (Editors), 1997, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th Edition. McGraw Hill. ISBN ISBN 0-07-049841-5.

Ramos, J., Martínez, S., Cruz, V.L., Martínez-Salaz J. 2012, "A Curtin-Hammett mechanism for the copolymerization of ethylene and methyl acrylate monomer using a PymNox nickel catalyst as revealed by DFT computational studies". *Journal of Molecular Modeling*, v.18, pp.515–523.

Rasi, S., Veijanen, A., Rintala, J. 2007, "Biogas composition depending on the type of plant biomass used", *Energy*, v.32, pp.1375-1380.

Rusich, A., Danielis, R., 2015, "Total cost of ownership, social lifecycle cost and energy consumption of various automotive technologies in Italy", *Translational Research*, v.50, pp.3-16.

Sakurai, J.J. *Advanced Quantum Mechanics*, ed. Addison Wesley, California, 2<sup>nd</sup> edition, 2010.

Shudo, T., Takahashi, T., 2004, "Influence of reformed gas composition on HCCI combustion engine system fueled with DME and H<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub> which are onboard-reformed from methanol utilizing engine exhaust heat", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, v.70, pp.2663–2669.

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.

Simmie, J. M., 2015, “A database of formation enthalpies of nitrogen species by compound methods (CBS-QB3, CBS-APNO, G3, G4)”, *The Journal of Physical Chemistry A*, v.119, pp.10511-10526.

Simmie, J. M., Somers, K. P., 2015, “Benchmarking Compound Methods (CBS-QB3, CBS-APNO, G3, G4, W1BD) against the Active Thermochemical Tables: A Litmus Test for Cost-Effective Molecular Formation Enthalpies”, *The Journal of Physical Chemistry A*, v.119, pp.7235–7246.

Singh, S. P., Singh, D., 2010, “Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v.14, pp.200–216.

Sorgenfrei, M., Tsatsaronis, G., 2016, “Detailed exergetic evaluation of heavy-duty gas turbine systems running on natural gas and syngas”, *Energy Conversion and Management.*, v.107, pp.43–51.

Squillace, P., Pope, D., Price, C., 1995, “Occurrence of the Gasoline Additive MTBE in Shallow Ground Water in Urban and Agricultural Areas”, U.S. Geological Survey Fact Sheet.

Symon, K.R. *Mechanics*, ed. Addison-Wesley, 2<sup>nd</sup> edition, 1961.

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

Tijmensen, M.J.A., Faaij, A.P.C., Hamelinck, C.N., van Hardeveld, M.R.M., 2002, "Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification", *Biomass & Bioenergy*, v.23, pp.129–152.

Tran, L. S., Verdicchio, M., Monge, F., Martin, R. C., Bounaceur, R., Sirjean, B., Glaude, P. A., Alzueta, M. U., Battin-Leclerc, F., 2015, "An experimental and modeling study of the combustion of tetrahydrofuran", *Combustion and Flame*, v.162, pp.1899-1918.

Tsai, B. H., Chang, C. J., Chang, C. H., 2016, "Elucidating the consumption and CO<sub>2</sub> emissions of fossil fuels and low-carbon energy in the United States using Lotka–Volterra models", *Energy*, v.100, pp.416–424.

Tsipis, C. A., Gkarbounis, D. N., 2015, "Sequential metalation of benzene: electronic, bonding, magnetotropic and spectroscopic properties of coinage metalated benzenes studied by DFT", *Journal of Molecular Modeling*, v.21, pp.153-171.

Turns, S. R. (2011). *An introduction to combustion: Concepts and applications*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill.

Uthuppan, J., Soni, K., 2013, "Conformational analysis: a review", *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, v.4, pp.34-41.

van der Ploeg, F., Rezai, A., 2016, "Cumulative emissions, unburnable fossil fuel, and the optimal carbon tax", *Technological Forecasting and Social Change*, v.116, pp.216-222.

Vianna, J.D.M., Canuto, S., Fazzio, A. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, ed. Livraria da Física, 1<sup>a</sup> edição, 2004.

Wang, Z. X., Ye, D. J., 2016, “Forecasting Chinese carbon emissions from fossil energy consumption using non-linear grey multivariable models”, *Journal of Cleaner Production*, v.142, pp.600-612.

Wodrich, M. D., Corminboeuf, C., Wheeler, S. E., 2012, “Accurate Thermochemistry of Hydrocarbon Radicals via an Extended Generalized Bond Separation Reaction Scheme”, *The Journal of Physical Chemistry A*, v.116, pp.3436-3447.

Yüksel, F., Yüksel, B., 2004, “The use of ethanol–gasoline blend as a fuel in an SI engine”, *Renewable Energy*, v.29, pp.1181–1191.

Zhang, J., Liang, Z., Han, C. J., 2014, “Buckling behavior analysis of buried gas pipeline under strike-slip fault displacement”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v.21, pp.921-928.

Zhi-Gang, M., Stan, M., Pichler, B., 2013, “First-principles study of structural, elastic, electronic, vibrational and thermodynamic properties of UN”, *Journal of Nuclear Materials*, v.440, pp.63–69.

# Apêndices

## A.1 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

Um dos principais objetivos da mecânica quântica é o conseguir 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 monoelétrônicos.

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 independentemente 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 assimétricas<sup>1</sup> para os elétrons, respeitando, assim, o princípio da exclusão de Pauli, o qual, diz que: “Duas partículas fermiônicas<sup>2</sup> 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.

### *A.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):

$$E = T + U \quad . \quad (A.1.1)$$

---

<sup>1</sup> Funções do tipo  $f(x,y) = -f(y,x)$  são ditas assimétricas (ou anti simétricas), e podem descrever férmions.

<sup>2</sup> Partículas fermiônicas são partículas com spin semi-inteiro, como por exemplo, os elétrons.

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 Equação A.1 é reescrita como (SAKURAI, 2010):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad , \quad (\text{A.1.2})$$

onde  $\hat{H}$  é operador linear Hamiltoniano, cuja autofunção é denominada função de onda ( $\Psi$ ), sendo fundamental para obter propriedades física necessárias para a descrição do comportamento de uma partícula ou um sistema de partículas quânticas.

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, BURKE, 2007):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (\text{A.1.3})$$

Sendo que:

$$-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 \quad \text{é o operador de energia cinética dos elétrons;}$$

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 \quad \text{é o operador de energia cinética dos núcleos;}$$

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{é o termo de repulsão coulombiana entre os elétrons;}$$

$$\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad \text{é a interação entre os núcleos;}$$

$$-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad \text{é a interação coulombiana entre os elétrons e os núcleos.}$$

onde  $r_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) e  $R_A$  ( $A = 1, \dots, M$ ) correspondem aos vetores posição dos elétrons e núcleos, respectivamente. Logo, a partir da equação A.1.3 pode-se perceber a dificuldade em trabalhar com sistemas multieletrônicos, e como esta dificuldade aumenta ainda mais quando a maioria das interações existentes é considerada nos cálculos. 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.

#### A.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:

$$\hat{H}_{\text{ele}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad , \quad (\text{A.1.4})$$

onde todos os termos da Equação A.1.4 referem-se apenas ao movimento eletrônico, sendo, portanto, denominada de equação de Schrödinger eletrônica (JENSEN, 2007):

$$\hat{H}_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} \quad , \quad (\text{A.1.5})$$

sendo  $\Psi_{\text{ele}}$  a função de onda eletrônica.

### A.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 A.1 mostra, de forma esquemática, a diferença entre estas duas perspectivas para análise de sistemas quânticos.

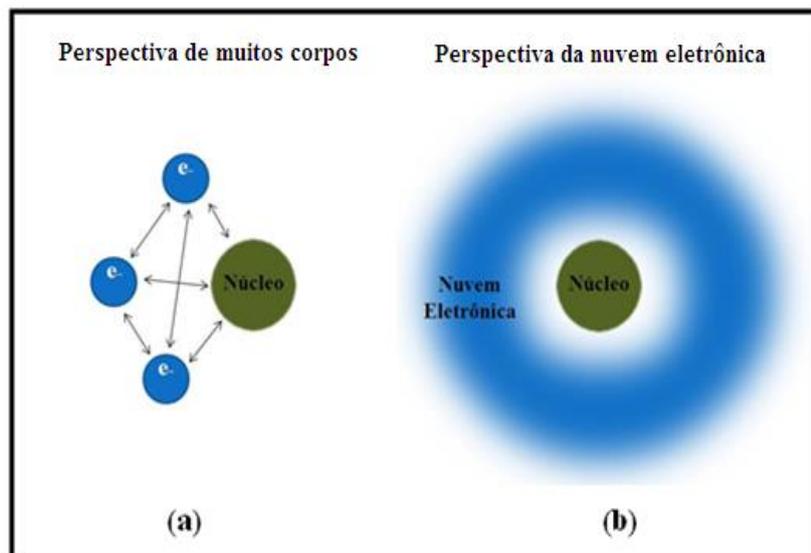


Figura A.1: Comparação dos modelos eletrônicos na perspectiva da teoria de muitos corpos (a) e na perspectiva da nuvem eletrônica (b). FONTE: Elaborada pelo autor.

Assim, na estatística de Fermi-Dirac a energia pode ser escrita como um funcional<sup>3</sup> da densidade, tal como mostrado na Equação A.1.6:

<sup>3</sup> Costuma-se definir funcional como uma função de uma função ( $F[f(x)]$ ).

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + U_{\text{ext}}[\rho] , \quad (\text{A.1.6})$$

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.

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

*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 ( $U_{\text{ext}}(\vec{r})$ ) e se o potencial externo for determinado pela densidade, então, esta determina toda a energia do sistema (MORGON *et al.*, 1994). Logo:

$$E = E[\rho_0] . \quad (\text{A.1.7})$$

Vale ressaltar que potenciais externos consistem em pseudopotenciais frutos das interações específicas das partículas que constituem os sistemas quânticos, e no quais essas partículas se movem, por exemplo, para elementos de transição, cujos núcleos atômicos são pesados, os fenômenos relativísticos relacionados ao movimento dos

elétrons podem ser consideráveis, e, portanto, relevantes na construção dos potenciais externos relativísticos (EISBERG *et al.*, 1979).

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

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (A.1.8)$$

#### A.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:

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + U_0[\rho] + U_{xc}[\rho], \quad (A.1.10)$$

sendo:

- $U_{xc}[\rho]$  o termo de troca e correlação da energia cinética e potencial, conhecido como energia de troca-correlação, e dado por:

$$U_{xc}[\rho] = U_{ee}[\rho] - U_0[\rho] + T[\rho] - T_0[\rho] \quad (A.1.11)$$

Onde se tem a energia interna do sistema de muitos corpos interagentes, dada por:

- $U_{ee}[\rho]$ , a interação elétron-elétron desse sistema;
- $T[\rho]$ , a energia cinética do sistema de partículas dependentes.

E

- $U_0[\rho]$ , a energia potencial de um sistema de elétrons não interagente.

- $T_0[\rho]$ , a energia cinética de um sistema de elétrons não interagente.

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 (Equação A.1.10), obtemos a equação de Kohn-Sham (BURKE, 2007):

$$\left[ \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_{\text{ef}}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i , \quad (\text{A.1.12})$$

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

$$U_{\text{ef}}(\vec{r}) = U_{\text{ext}}(\vec{r}) + U_{\text{xc}}(\vec{r}) , \quad (\text{A.1.13})$$

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

$$U_{\text{xc}}(\vec{r}) = U_{\text{ee}}(\vec{r}) - U_0(\vec{r}) + T(\vec{r}) + T_0(\vec{r}) . \quad (\text{A.1.14})$$

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):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 . \quad (\text{A.1.15})$$

Conclui-se então, que a equação de Kohn-Sham pode ser resolvida de modo auto consistente como mostrado na Figura A.2.

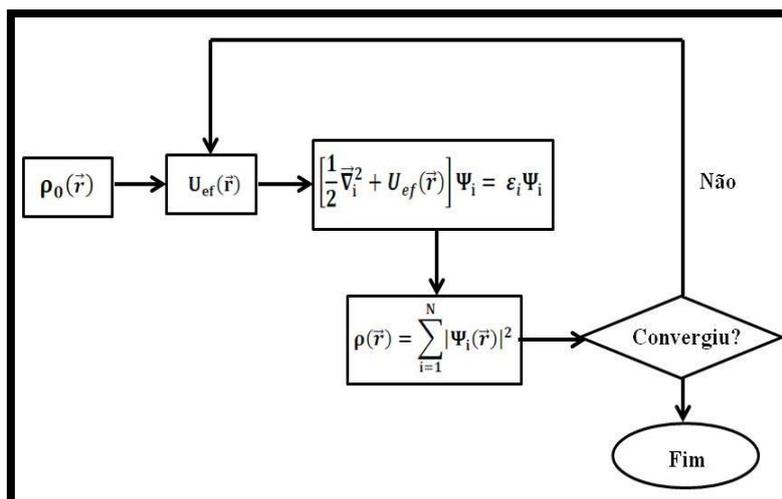


Figura A.2: Representação esquemática da rotina auto consistente para resolução da equação de Kohn-Sham. FONTE: Elaborada pelo autor.

Note que para dar início ao ciclo é necessária uma densidade inicial  $\rho_0$ . 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).

Contudo, o custo computacional para obter os orbitais ainda é bastante elevado para a grande maioria dos materiais. Assim, algumas aproximações foram desenvolvidas, utilizando as chamadas funções de base, cuja finalidade é a de permitir os cálculos dos orbitais moleculares a partir de aproximações. A primeira delas é a função base mínima, a qual, apenas uma função primitiva que se encarrega de representar cada um dos orbitais na teoria de valência para o tratamento da molécula. Essa aproximação não resulta em bons valores comparados com os dados experimentais, mas é prático, pois é disponibilizado 1 (uma) função de base à cada átomo de hidrogênio, e hélio, tendo a finalidade de simular o orbital 1s). Na mesma aproximação, são usadas cinco funções para cada átomo de lítio, ou neônio (para os orbitais 1s, 2s e três orbitais 2p) e assim por

diante. Porém inconvenientemente, uma função base mínima resulta em resultados não coerentes com valores experimentais.

Portanto, se é aumentado o número de funções nas funções base na descrição dos orbitais, pode-se esperar melhores resultados. Assim, tem-se, por exemplo, em uma função base double-zeta (DZ), onde em cada função de base no orbital, existem duas funções primitivas; Da mesma forma, a função de base triple-zeta (TZ) permite o uso de três primitivas.

Outra importante aproximação ocorre quando as ligações químicas são formadas. Nesse caso, os orbitais atômicos são deformados. Para este caso, orbitais diferentes passam a ter contribuições, um sobre os outros. Essas funções são comumente chamadas de funções de polarização, simbolizada por (\*) ou, equivalentemente, pelo (d, p). Finalmente, para predição dos orbitais fracamente ligados, há a necessidade de utilizar as funções difusas. Para inserir as funções difusas nos cálculos utiliza-se o (+), para os orbitais *s* e *p* de átomos pesados, e o símbolo (++) é utilizado para inserir funções difusas nos orbitais *s* dos átomos de H.

#### *A.1.5 Métodos da DFT*

Contudo, diante dos variados sistemas multieletrônicos existentes, muitos conjuntos de aproximações vêm sendo desenvolvidos a fim de viabilizar os cálculos para obter a solução da equação do kohn-sham. Tais conjuntos são denominados de funcionais e dentre eles estão os híbridos e os compostos.

- Os funcionais híbridos correspondem a um conjunto de aproximações na DFT, e um dos mais utilizados é o B3LYP (Becke, 3-parâmetros, Lee-Yang-Parr). Na prática, consiste em usar a função de base introduzida por Axel Becke em 1993, e correlaciona-la com os parâmetros LYP, de Lee, Yang e Parr. Essa abordagem híbrida na construção

de funcionais de densidade é capaz de aprimorar os cálculos de importantes propriedades moleculares, como por exemplo: energias de atomização, comprimentos de ligação e frequências de vibração.

- Os métodos compostos da química computacional, por sua vez, têm a tarefa obter alta precisão, utilizando os resultados de vários cálculos de refinamento dos resultados. Eles combinam métodos com um alto nível de teoria e uma pequena base. Os métodos compostos são comumente usados para calcular quantidades termodinâmicas, como entalpias de formação, energias de atomização, energias de ionização e afinidades eletrônicas. Eles visam precisão química em comparação a valores experimentais. Alguns desses métodos compostos são: a) Gaussian-n, cuja primeira geração foi chamada Gaussian-1 (G1) e introduzido por John Pople. Esse modelo foi em seguida substituído pelo Gaussian-2 (G2), o qual tinha alguns aprimoramentos em relação ao primeiro. Assim, surgiu também o Gaussian-3 (G3) e, posteriormente, o Gaussian-4 (G4), o qual apresenta-se como uma opção para a predição das energias de espécies químicas que contêm elementos do grupo principal de primeira linha (Li-F), da segunda linha (Na-Cl) e terceira linha na tabela periódica. b) Tem-se também os métodos completos de conjunto de bases ou CBS (do inglês *Complete Basis Set*). Essa família de métodos é composta por: CBS-4M, CBS-QB3 e CBS-APNO, em ordem crescente de precisão. Seus erros estão na ordem de 2,5, 1,1 e 0,7 kcal/mol em relação a outros métodos compostos. Os CBS foram introduzidos por George Petersson e seus colaboradores.

## A.2 ENSEMBLE CANÔNICO

Para que possamos realizar o estudo das propriedades termoquímicas de um sistema molecular no software Gaussian09W, é preciso ter conhecimento de algumas aproximações adotadas para a construção de seu pacote de algoritmos. Uma das aproximações mais importantes a serem consideradas é a de que todas as equações implementadas na rotina dos algoritmos descrevem o sistema como não-interagente e, portanto, referem-se a um gás ideal. 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.

Para obter as contribuições de entropia, energia interna, calor específico, etc, de um sistema é necessário saber como se distribui no mesmo as energias de translação, rotação, vibração e transição eletrônica 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. Esta função  $q(V;T)$  de uma molécula, pode ser utilizada para determinar a sua entropia, usando a seguinte relação:

$$S = NK_B + NK_B \ln \left[ \frac{q(V,T)}{N} \right] + NK_B T \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{A.2.1})$$

Sendo  $N$  o número de moléculas e  $k_B$  a constante de Boltzmann. Assim, dividindo a Equação A.2.1 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:

$$S = R + R \ln \left[ \frac{q(V,T)}{N} \right] + RT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{A.2.2})$$

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 Equação A.2.2 como (MCQUARRIE e SIMON, 1999):

$$S = R \ln[q(V,T)e] + RT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{A.2.3})$$

Como a função de partição possui contribuições translacionais, rotacionais, vibracionais e eletrônicas, podemos reescrever a A.2.3 e obter:

$$S = R \left[ \ln(q_t q_r q_v q_e e) + T \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right]. \quad (\text{A.2.4})$$

Sendo

- $q_t$  = a função de partição de translação;
- $q_r$  = a função de partição de rotação;
- $q_v$  = a função de partição de vibração;
- $q_e$  = a função de partição eletrônica.

Desta forma, a A.2.4 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 Equação A.2.5 (MCQUARRIE e SIMON, 1999):

$$U = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{A.2.5})$$

E por último, a Equação A.2.5 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:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} . \quad (\text{A.2.6})$$

Assim, as Equações (A.2.4), (A.2.5) e (A.2.6) podem ser utilizadas para dar origem às equações de outras várias grandezas físico-químicas, sendo, portanto a base da teoria termodinâmica utilizada no Gaussian09W. 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.

#### *A.2.1. 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 (MCQUARRIE e SIMON, 1999).

$$q_t = \left( \frac{2\pi m K_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V . \quad (\text{A.2.7})$$

A derivada parcial do logaritmo natural da Equação A.2.7 em relação a T, considerando o volume constante, é dada por:

$$\left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T} . \quad (\text{A.2.8})$$

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

$$\left( \frac{2\pi m K_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V = 1 . \quad (\text{A.2.9})$$

É importante observar que a Equação A.2.8 é de fundamental importância para a o cálculo da energia interna a partir da Equação A.2.5 e para a obtenção do terceiro termo na

Equação A.2.1. Porém, para definir o segundo termo da Equação A.2.1, desde que não conheçamos o volume molecular, podemos usá-lo seguinte maneira, onde, lembrando que o sistema se trata 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:

$$q_t = \left( \frac{2\pi m K_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{K_B T}{P}. \quad (\text{A.2.10})$$

Desta forma, podemos, por exemplo, calcular a entropia de translação ( $S_t$ ) do sistema molecular, como:

$$S_t = R \left[ \ln(q_t e) + T \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V \right], \quad (\text{A.2.11})$$

$$S_t = R \left[ \ln(q_t e) + T \frac{3}{2T} \right],$$

$$S_t = R \left[ \ln(q_t) + 1 + \frac{3}{2} \right],$$

$$S_t = R \left[ \ln(q_t) + \frac{5}{2} \right]. \quad (\text{A.2.12})$$

A contribuição de energia interna devido à translação, com base na Equação A.2.5, é dada por:

$$U_t = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{A.2.13})$$

$$U_t = RT^2 \left( \frac{3}{2T} \right),$$

$$U_t = \frac{3}{2} RT. \quad (\text{A.2.14})$$

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

$$C_V = \frac{\partial U_t}{\partial T}, \quad (\text{A.2.15})$$

$$C_V = \frac{3}{2} R. \quad (\text{A.2.16})$$

### A.2.2 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. Para o caso de uma molécula monoatômica a função de partição é dada por (MCQUARRIE e SIMON, 1999):

$$q_r = 1. \quad (\text{A.2.17})$$

E conseqüentemente, o calor específico e a energia interna devido à rotação são ambos iguais a zero. Por outro lado, para uma molécula poliatômica linear, a função de partição assume a seguinte forma:

$$q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left( \frac{T}{\Theta_r} \right), \quad (\text{A.2.18})$$

Sendo  $\sigma_r$  um fator de simetria de rotação da estrutura e  $\Theta_r = h^2/8\pi^2 I k_B$ , onde  $I$  é o momento de inercial da molécula. Assim, podemos obter a entropia de rotação de uma molécula poliatômica linear:

$$S_r = R \left[ \ln(q_r) + T \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \right], \quad (\text{A.2.19})$$

$$S_r = R[\ln(q_r) + 1]. \quad (\text{A.2.20})$$

A parcela de energia interna devida a rotação é dada por:

$$U_r = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{A.2.21})$$

$$U_r = RT^2 \left( \frac{1}{T} \right),$$

$$U_r = RT, \quad (\text{A.2.22})$$

E o calor específico a volume constante:

$$C_V = \frac{\partial U_r}{\partial T}, \quad (\text{A.2.23})$$

$$C_V = R. \quad (\text{A.2.24})$$

Para uma molécula poliatômica não linear a função de partição para o movimento de rotação é dada por (MCQUARRIE e SIMON, 1999):

$$q_r = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_r} \left[ \frac{T^{\frac{3}{2}}}{(\Theta_{r,x}\Theta_{r,y}\Theta_{r,z})^{\frac{1}{2}}} \right]. \quad (\text{A.2.25})$$

Onde os termos  $\Theta_{r,x}$ ,  $\Theta_{r,y}$  e  $\Theta_{r,z}$  são constantes, como mostrado anteriormente, mas que diferenciam-se 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:

$$\left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}. \quad (\text{A.2.26})$$

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

$$S_r = R \left[ \ln(q_r) + T \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V \right], \quad (\text{A.2.27})$$

$$S_r = R \left[ \ln(q_r) + T \frac{3}{2T} \right],$$

$$S_r = R \left[ \ln(q_r) + \frac{3}{2} \right]. \quad (\text{A.2.28})$$

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

$$U_r = RT^2 \frac{3}{2T}, \quad (\text{A.2.29})$$

$$U_r = \frac{3}{2}RT. \quad (\text{A.2.30})$$

E a contribuição do calor específico a volume constante:

$$C_V = \frac{\partial U_r}{\partial T}, \quad (\text{A.2.31})$$

$$C_V = \frac{3}{2}R. \quad (\text{A.2.32})$$

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.

### A.2.3. Função de partição para o movimento vibracional

As contribuições de entropia, energia interna e calor específico a volume constante devido aos movimentos vibracionais 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. Para obtermos a função de partição dos movimentos vibracionais existem dois caminhos. Estes caminhos diferenciam-se entre si na escolha do zero de energia. Com base na Figura A.3, que ilustra o comportamento do potencial internuclear de uma molécula diatômica em função do comprimento da ligação química, podemos 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.

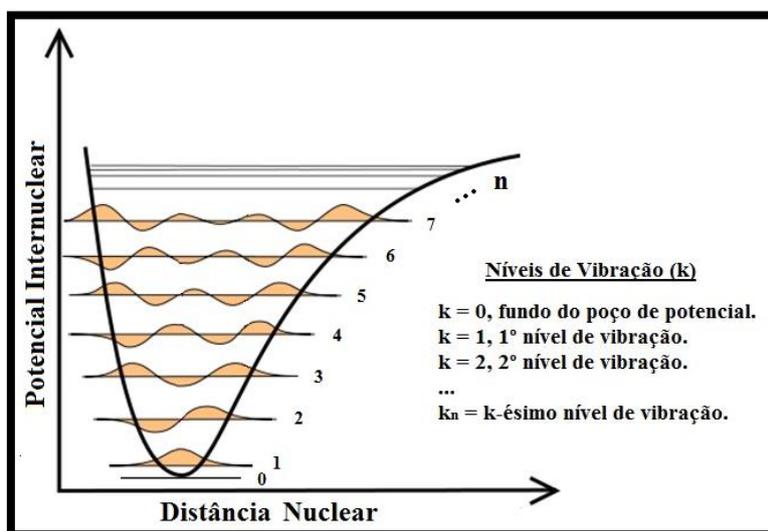


Figura A.3: Duas referências possíveis para uma molécula diatômica. FONTE: Elaborada pelo autor.

Desta forma, se o nível  $k=0$  for definido como referência, a função de partição global para os modos de vibração será (MCQUARRIE e SIMON, 1999):

$$q_v = \prod_k \frac{e^{-\frac{\Theta_{v,k}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{v,k}}{T}}} \quad (\text{A.2.33})$$

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

$$q_v = \prod_k \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_{v,k}}{T}}} \quad (\text{A.2.34})$$

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. Como o software Gaussian09W utiliza o nível  $k=0$ , podemos obter a contribuição de entropia, devido às vibrações moleculares, da seguinte maneira:

$$S_v = R \left[ \ln(q_v) + T \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V \right], \quad (\text{A.2.35})$$

Sendo, a partir da Equação A.2.33,

$$\left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V = \sum_k \left[ \frac{\Theta_{v,k}}{2T^2} + \frac{\Theta_{v,k}}{T^2} \frac{e^{-\frac{\Theta_{v,k}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{v,k}}{T}}} \right] \quad (\text{A.2.36})$$

e

$$\ln(q_v) = \sum_k \left[ -\frac{\Theta_{v,k}}{T} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{\Theta_{v,k}}{T}} \right) \right]. \quad (\text{A.2.37})$$

Substituindo as Equações A.2.36 e A.2.37 em A.2.35, temos:

$$S_v = R \sum_k \left[ \frac{\frac{\Theta_{v,k}}{T}}{e^{-\frac{\Theta_{v,k}}{T}} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{\Theta_{v,k}}{T}} \right) \right]. \quad (\text{A.2.38})$$

A parcela de energia interna é dada por:

$$U_v = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V , \quad (\text{A.2.39})$$

$$U_v = RT^2 \sum_k \left[ \frac{\theta_{v,k}}{2T^2} + \frac{\theta_{v,k}}{T^2} \frac{e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \right],$$

$$U_v = R \sum_k \theta_{v,k} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}} - 1} \right]. \quad (\text{A.2.40})$$

E o calor específico a volume constante:

$$C_V = \frac{\partial U_v}{\partial T}, \quad (\text{A.2.41})$$

$$C_V = R \sum_k e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}} \left( \frac{\frac{\theta_{v,k}}{T}}{e^{\frac{\theta_{v,k}}{T}} - 1} \right)^2. \quad (\text{A.2.42})$$

#### A.2.4. Função de partição para o movimento eletrônico

Para o movimento eletrônico, a função de partição é dada por (MCQUARRIE e SIMON, 1999):

$$q_e = w_0 e^{\frac{-\epsilon_0}{K_B T}} + w_1 e^{\frac{-\epsilon_1}{K_B T}} + w_2 e^{\frac{-\epsilon_2}{K_B T}} + \dots \quad (\text{A.2.43})$$

onde  $W$  e  $\epsilon$  representam, respectivamente, a degenerescência (distribuição de estados com a mesma energia) e a energia de cada nível eletrônico. Porém, como foi citado anteriormente na metodologia, na realização dos cálculos no software Gaussian09W, é adotado que a energia dos estados excitados ( $\epsilon_n$ , 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:

$$q_e = w_0 e^{\frac{-\epsilon_0}{K_B T}}. \quad (\text{A.2.44})$$

Adotando a energia no estado fundamental como zero ( $\epsilon_0 = 0$ ), a Equação A.2.44 se torna:

$$q_e = w_0 , \quad (\text{A.2.45})$$

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

$$S_e = R \left[ \ln(w_0) + T \left( \frac{\partial \ln w_0}{\partial T} \right)_V \right], \quad (\text{A.2.46})$$

$$S_e = R \ln(w_0) . \quad (\text{A.2.47})$$

Logo, como não há dependência da função de partição eletrônica, definida pela Equação A.2.47, em relação à temperatura, ocorre que tanto o calor específico quanto a energia interna, provenientes do movimento eletrônico, são iguais a zero.

## A.3 Produções científicas ao longo do curso de doutorado

### A.3.1. DFT and canonical ensemble investigations on the thermodynamic properties of Syngas and natural gas/Syngas mixtures

Renewable Energy 130 (2019) 495–509

---



Contents lists available at ScienceDirect

## Renewable Energy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/renene](http://www.elsevier.com/locate/renene)



---

## DFT and canonical ensemble investigations on the thermodynamic properties of Syngas and natural gas/Syngas mixtures

Abel E.G. Neto <sup>a,b,\*</sup>, Francisco C. Marques <sup>c</sup>, Adriana T. Amador <sup>a,d</sup>, Amanda D.S. Ferreira <sup>d</sup>, Antonio M.J.C. Neto <sup>a,b,d</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials (LPCN), Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-100, Belém, PA, Brazil  
<sup>b</sup> Post-graduation Program of Natural Resource Engineering of the Amazon – PRODERMA/EEC, State University of Pará, 2626, 66050-540, Belém, PA, Brazil  
<sup>c</sup> Gleb Wataghin Institute of Physics, State University of Campinas, C. P. 13083-859, São Paulo, Brazil  
<sup>d</sup> Faculty of Physics – FCN, Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-100, Belém, PA, Brazil



---

**ARTICLE INFO**

**Article history:**  
 Received 22 September 2017  
 Received in revised form 5 March 2018  
 Accepted 21 June 2018  
 Available online 22 June 2018

**Keywords:**  
 Syngas  
 Natural gas  
 DFT  
 Thermodynamics  
 Temperature effect  
 Natural gas combustion

**ABSTRACT**

Density Functional Theory and canonical ensemble were used to investigate thermodynamic properties of Syngas and its mixture with natural gas. The following thermodynamic potentials were obtained: internal energy, enthalpy, entropy and Gibbs free energy for temperatures ranging from 0.5 K to 1500 K. It was observed that CO and H<sub>2</sub> were the most stable Syngas components, possessing the ability to render Syngas less favorable to the temperature increase. Also, we verified that Syngas presents properties similar to an antiknock agent for natural gas, raising its resistance to temperature increases. Were determined the Poisson coefficients and Bulk modulus for Natural gas/Syngas mixtures and Shomate equation coefficients for some Syngas types, providing a more complete thermodynamic description for these gases. Additionally, thermodynamic potentials of combustion for Natural gas/Syngas mixtures were predicted, showing that this biofuel can reduce the calorific power of natural gas and makes its combustion less favorable due its antiknock behavior. However, a mixture with 30% of Syngas may be useful for natural gas combustion, since it present a calorific power between 73.41% and 79.49% of that of natural gas, which is a substantial fraction of energy released during combustion, showing good future prospects to the Natural gas/Syngas mixture to the renewable energy generation.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

---

**1. Introduction**

The combining of fossil fuels with biofuels is becoming common practice in the most diverse sectors of industry around the world, and principally in the automotive sector [1]. This is due to the non-renewable character of fossil fuels, as well as their environmental drawbacks, like their emission of polluting gases into the atmosphere [1–4]. Some examples of these mixtures are ethanol-gasoline [5–7], kerosene-biokerosene [8,9] and diesel-biodiesel blends [10,11].

However, another proposal for fuel which incorporates this kind of blend points to natural gas (NG) combined with a synthesis gas (Syngas), which is a biogas produced from biomass gasification [12–14], a technique that converts a solid biomass into a

combustible gas. Thus, since the composition of Syngas contains lighter molecules (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, ...) [15–19], this biofuel has characteristics similar to NG. Consequently, recent studies have been developed which have aimed to use Syngas as a complement to the composition of other fuels, such as NG, in internal combustion engines [20–23].

Hagos et al. [20] compared the performance of Syngas and NG during the direct injection stage in spark ignition engines, noting that in this stage Syngas is capable of supporting higher cylinder pressures than NG, being more stable and presenting a greater rate of heat release during combustion.

Johansson et al. [21] performed some tests with Syngas and NG in a system for chemical-looping combustion (CLC), in order to compare the conversion of these fuels due to combustion when interacting with oxygen-carriers. This system was operated successfully, presenting a good gas conversion rate. They observed a conversion around 99% for the Syngas and for the NG. With regard to Syngas, the final amounts of hydrogen and carbon monoxide

---

\* Corresponding author. Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials (LPCN), Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-100, Belém, PA, Brazil.  
 E-mail address: [abel@ufpa.br](mailto:abel@ufpa.br) (A.E.G. Neto).

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.021>  
 0960-1481/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### A.3.2. Thermodynamic DFT analysis of natural gas

Este artigo refere-se à primeira parte da pesquisa apresentada nesta proposta de tese de doutorado, e foi publicado no Journal of Molecular Modeling.

J Mol Model (2017) 23:224  
DOI 10.1007/s00089-017-3401-1



ORIGINAL PAPER

## Thermodynamic DFT analysis of natural gas

Abel F. G. Neto<sup>1,2</sup> · Muhammad N. Huda<sup>3</sup> · Francisco C. Marques<sup>4</sup> · Rosivaldo S. Borges<sup>5</sup> · Antonio M. J. C. Neto<sup>1,2</sup>

Received: 24 August 2016 / Accepted: 26 June 2017  
© Springer-Verlag GmbH Germany 2017

**Abstract** Density functional theory was performed for thermodynamic predictions on natural gas, whose B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(d), CBS-QB3, G3, and G4 methods were applied. Additionally, we carried out thermodynamic predictions using G3/G4 averaged. The calculations were performed for each major component of seven kinds of natural gas and to their respective air + natural gas mixtures at a thermal equilibrium between room temperature and the initial temperature of a combustion chamber during the injection stage. The following thermodynamic properties were obtained: internal energy, enthalpy, Gibbs free energy and entropy, which enabled us to investigate the thermal resistance of fuels. Also, we estimated an important parameter, namely, the specific heat ratio of each natural gas; this allowed us to compare the results with the empirical functions of these parameters, where the B3LYP/6-311++G(d,p) and G3/G4 methods showed better agreements. In addition,

relevant information on the thermal and mechanic resistance of natural gases were investigated, as well as the standard thermodynamic properties for the combustion of natural gas. Thus, we show that density functional theory can be useful for predicting the thermodynamic properties of natural gas, enabling the production of more efficient compositions for the investigated fuels.

**Keywords** Natural gas · DFT · Thermodynamics · Temperature effect · Methane concentration · Bulk modulus

### Introduction

Natural gas NG has been shown to be an excellent alternative fuel for small and medium vehicles [1]. Some of its main advantages correspond to its homogeneous burning and low emission of pollutants in atmosphere due to its light hydrocarbon chain composition [2] and its good octane rating [3]. These characteristics are beneficial to the environment, since their effects are less harmful than those caused by the more preferred fuels, such as gasoline, diesel, and kerosene [4]. As the natural gas sources on the planet have huge reserves [5], many studies are being conducted in order to expand natural gas production as well as its consumption, both in the transport and power generation sector, thus expanding its role in the world energy matrix [6–9]. Therefore, it is very important to understand the developments in methodologies for a thermochemical characterization of NG properties, as well as for an analysis of the methods that can predict its properties.

Atilhan et al. [6] performed accurate measurements of density and other relevant thermodynamic properties for deep-water natural gas mixtures, which generally contain high methane fractions. This information is very useful for

✉ Abel F. G. Neto  
abelfgn@ufpa.br

<sup>1</sup> Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials (LPCN), Federal University of Pará, C.P. 479, Belém, PA 66075-110, Brazil

<sup>2</sup> Post-graduation Program of Natural Resources Engineering of Amazon – PRODENA; ITEC, State University of Pará, 2626, Belém, PA 66.050-540, Brazil

<sup>3</sup> Department of Physics, University of Texas at Arlington, Arlington, TX 76019, USA

<sup>4</sup> Gleb Witaghin Institute of Physics, State University of Campinas, São Paulo C.P. 13083-859, Brazil

<sup>5</sup> Postgraduate Program in Pharmacy, ICB, Federal University of Pará, C.P. 479, Belém, PA 66075-900, Brazil

### A.3.3 Intermolecular interactions between DNA and Methamphetamine, Amphetamine, Ecstasy and their major metabolites

Este artigo refere-se a uma pesquisa desenvolvida paralelamente a proposta de tese de doutorado, e foi publicado no Journal of Biomolecular Structure & Dynamics.

*Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 2017  
<https://doi.org/10.1080/07391102.2017.1386592>



#### Intermolecular interactions between DNA and methamphetamine, amphetamine, ecstasy and their major metabolites

Arthur F.V.F. Reis<sup>a,b</sup>, Igor L.P. Gonçalves<sup>a,b</sup>, Abel F.G. Neto<sup>a</sup>, Alberdan S. Santos<sup>b</sup>, Kamil Kuca<sup>c,d</sup>, Eugenie Nepovimova<sup>c,d</sup> and Antonio M.J.C. Neto<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterial, Faculty of Physics-ICEN-Federal University of Pará, Augusto Correa Street N°.1 C. P. 479, 66075-110 Belém, PA, Brazil; <sup>b</sup>Federal University of Pará, Institute of Exact and Natural Sciences, Faculty of Chemistry, Augusto Correa Street, 01, Guamá66075-110, Belém, PA, Brazil; <sup>c</sup>Biomedical Research Center, University Hospital Hradec Kralove, Sokolska 581, 500 05 Hradec Kralove, Czech Republic; <sup>d</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Hradec Kralove, Rokytanskeho 62, 500 03 Hradec Kralove, Czech Republic

Communicated by Ramaswamy H. Sarma

(Received 10 July 2017; accepted 23 September 2017)

In this work, we carried out a theoretical investigation regarding amphetamine-type stimulants, which can cause central nervous system degeneration, interacting with human DNA. These include amphetamine, methamphetamine, 3,4-Methylenedioxymethamphetamine (also known as ecstasy), as well as their main metabolites. The studies were performed through molecular docking and molecular dynamics simulations, where molecular interactions of the receptor-ligand systems, along with their physical-chemical energies, were reported. Our results show that 3,4-Methylenedioxymethamphetamine and 3,4-Dihydroxymethamphetamine (ecstasy) present considerable reactivity with the receptor (DNA), suggesting that these molecules may cause damage due to human-DNA. These results were indicated by free Gibbs change of bind ( $\Delta G_{bind}$ ) values referring to intermolecular interactions between the drugs and the minor grooves of DNA, which were predominant for all simulations. In addition, it was observed that 3,4-Dihydroxymethamphetamine ( $\Delta G_{bind} = -13.15$  kcal/mol) presented greater spontaneity in establishing interactions with DNA in comparison to 3,4-Methylenedioxymethamphetamine ( $\Delta G_{bind} = -8.61$  kcal/mol). Thus, according with the calculations performed our results suggest that the 3,4-Methylenedioxymethamphetamine and 3,4-Dihydroxymethamphetamine have greater probability to provide damage to human DNA fragments.

**Keywords:** DNA; methamphetamine; amphetamine; ecstasy; molecular simulations

#### 1. Introduction

Amphetamine (AM) and its derivative, Methamphetamine (MA) (Thakkar et al., 2013), are synthetic psychoactive drugs that were first used for pharmacological purposes during World War II (Anglin, Burke, Perrochet, Stamper, & Dawud-Noursi, 2000; Rasmussen, 2008). 3,4-Methylenedioxymethamphetamine (MDMA) is another member of this class of drugs, which have similar pharmacological effects (Koesters, Rogers, & Rajasingham, 2002). Moreover, since the AM, MA, and MDMA are still widely consumed as abused drugs, and they have the capacity to increase psychological functions in humans by stimulating both the respiratory and central nervous (CNS) systems (Kreth, Kovar, Schwab, & Zanger, 2005; Miksys & Tyndale, 2002).

Studies have shown that prolonged abuse of these drugs leads to oxidative damage of human DNA (Giaccoppo, Carregal, Junior, Cunha, & Ramalho, 2017; Jeng, Ramkissoon, Parman, & Wells, 2006; Jeng & Wells, 2010; Jeng, Wong, Ting-A-Kee, & Wells, 2005; Wells,

McCallum, Lam, Henderson, & Ondovcik, 2010; Willian et al., 2017). Such oxidation reactions occur through a nucleophilic attack from reactive oxygen species (ROS). Thus, a modification in the Guanine nucleotide has been indicated as the most frequent, presenting the formation of 8-Oxo-7,8-dihydroguanine (8-Oxo-dG) (Cooke, Evans, Dizdaroglu, & Lunec, 2003; Shibutani, Takeshita, & Grollman, 1991). However, human DNA becomes susceptible to interaction with such drugs, as well as with their metabolites. Under physiological conditions, interactions between ROS and DNA are favored because of DNA's stereospecific conformation (B-DNA), when DNA's major and minor grooves enable the emergence of hydrogen interactions (Montiel-Duarte, Ansorena, López-Zabalza, Cenarruzabeitia, & Iraburu, 2004).

Such interactions possibly prevent DNA transcription and may cause changes in the epigenetic process of the cell, which influences the expression of genes as well as their functions leading to an increased occurrence of genetic mutations, as well as an increased risk of

\*Corresponding author. Email: [amchaves@ufpa.br](mailto:amchaves@ufpa.br)

### A.3.4. Molecular Dynamics of H<sub>2</sub> Storage in Carbon Nanotubes Under External Electric Field Effects: A Sensor Proposal

Este artigo refere-se à uma pesquisa desenvolvida paralelamente a proposta de tese e foi publicado no Journal of Nanoscience and Nanotechnology.



Copyright © 2017 American Scientific Publishers  
All rights reserved  
Printed in the United States of America

Article

Journal of  
Nanoscience and Nanotechnology  
Vol. 17, 4858–4863, 2017  
[www.aspbs.com/jnn](http://www.aspbs.com/jnn)

## Molecular Dynamics of H<sub>2</sub> Storage in Carbon Nanotubes Under External Electric Field Effects: A Sensor Proposal

J. C. N. Aires<sup>1,2</sup>, A. F. G. Neto<sup>2,3</sup>, C. E. Maneschy<sup>3</sup>, M. N. Huda<sup>4</sup>, A. R. Anjos<sup>2</sup>,  
A. RiuF Jr., J. F. Souza<sup>2</sup>, and A. M. J. C. Neto<sup>1,2,3,\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate Program in Chemical Engineering, ITEC, Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-900 Belém, PA, Brazil

<sup>2</sup>Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials (LPCN), Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-110 Belém, PA, Brazil

<sup>3</sup>Graduate Program in Engineering of Natural Resources of the Amazon, ITEC, Federal University of Pará, C. P. 2626, 66.050-540, Belém, PA, Brazil

<sup>4</sup>Department of Physics, University of Texas at Arlington, Arlington, Texas 76019, USA

<sup>5</sup>Institute of Physics Gleb Wataghin, State University of Campinas, C. P. 3031, 13083-859 Campinas, SP, Brazil

We present an analysis on molecular dynamics between H<sub>2</sub> molecule interacting with one carbon nanotube section at low initial-temperature of simulation, corresponding to 10<sup>-9</sup> K, and under constant electric field effects, in order to verify the performance of the carbon nanotube like a H<sub>2</sub> sensor, and consequently, indicating its use as an effective internal coating in storage tanks of hydrogen gas. During simulations, the H<sub>2</sub> was relaxed for 40 ps inside and outside of carbon nanotube, describing each possible arrangement for the capture of H<sub>2</sub>, and electric field was applied over the system, longitudinally to the carbon nanotube length, promoting the rise of an evanescent field, able to trap H<sub>2</sub>, which orbited the carbon nanotube. Simulations for electric fields intensities in a range of 10<sup>-8</sup> au up to 10<sup>-6</sup> au were performed, and mean orbit radius are estimated, as well as, some physical quantities of the system. The quantities calculated were: kinetic energy, potential energy, total energy and temperature *in situ*, among molar entropy variation. Our results indicates that a combination of electric field and van der Waals interactions derivatives of carbon nanotube is enough to create an evanescent field with attractive potential, showing it system as a good H<sub>2</sub> sensor.

**Keywords:** Hydrogen Gas, Carbon Nanotube, Electric Field, Evanescence Effect, Molecular Dynamics.

### 1. INTRODUCTION

There have been a proliferation of studies on energy generation and storage in recent decades.<sup>1,2</sup> Concerns regarding global energy crisis, especially due to the exponential increase in the consumption of polluting and non-renewable fossil fuels,<sup>3,4</sup> have been promoting great efforts to develop clean energy sources. Hydrogen gas (H<sub>2</sub>) appears as one of the leading and most promising alternatives for the energy generation without environmental aggression. Nevertheless, some challenges are expected for hydrogen handling, which are mainly: its storage and transportation in the distribution systems, similar to the case as used for natural gas driving and its storage in industrial or vehicular tanks.<sup>5,6</sup> Researches have shown

the use of carbon nanotubes to store H<sub>2</sub>.<sup>7-9</sup> Thus, present study analyzes the performance of carbon nanotube as sensor to capture and trap the H<sub>2</sub> molecules (Fig. 1(a)), aiming to apply them in H<sub>2</sub> storage tank for vehicles or even in sensory devices to detect H<sub>2</sub> gas leaks at industry or verify the existence of this fuel in unknown locations difficult to access.<sup>10,11</sup> In recent decades, studies on carbon nanotubes have been promising, presenting interesting properties such as great electrical conductivity and high mechanical strength,<sup>12-17</sup> consequently, enabling innovative technological applications,<sup>18-24</sup> which include gas sensors.<sup>25-34</sup>

In this study we used *Single Wall Carbon Nanotubes* (CN), arranged in *armchair* conformation, which present interesting electronic properties at room temperature.<sup>35</sup> The observation of these phenomena for CN at low

\*Author to whom correspondence should be addressed.

### A.3.5. Time-Dependent Density Functional Theory Analysis of Triphenylamine-Functionalized Graphene Doped with Transition Metals for Photocatalytic Hydrogen Production

Este artigo refere-se à uma pesquisa desenvolvida paralelamente a proposta de tese e foi aceita como artigo no Journal of Nanoscience and Nanotechnology.



Copyright © 2018 American Scientific Publishers  
All rights reserved  
Printed in the United States of America



Journal of  
Nanoscience and Nanotechnology  
Vol. 18, 1–5, 2018  
www.aspbs.com/jnn

## Time-Dependent Density Functional Theory Analysis of Triphenylamine-Functionalized Graphene Doped with Transition Metals for Photocatalytic Hydrogen Production

Elder A. V. Mota<sup>1</sup>, Abel F. G. Neto<sup>1,2</sup>, Francisco C. Marques<sup>3</sup>, Gunar V. S. Mota<sup>1</sup>, Marcelo G. Martins<sup>1,2</sup>, Fabio L. P. Costa<sup>4</sup>, Rosivaldo S. Borges<sup>5</sup>, and Antonio M. J. C. Neto<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials (LPCN), Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-110, Belém, PA, Brazil

<sup>2</sup>Post Graduation Program of Natural Resources Engineering of Amazon-PRODERMA; ITEC, State University of Pará, 2626, 66.050-540, Belém, PA, Brazil

<sup>3</sup>Institute of Physics Gleb Wataghin, State University of Campinas, C. P. 13083-859, São Paulo, Brazil

<sup>4</sup>Federal University of Goiás, Sector: Francisco Antônio, 75801615, Jataí, GO, Brazil

<sup>5</sup>Postgraduate Program in Pharmacy, ICB, Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-900, Belém, PA, Brazil

The electronic structures and optical properties of triphenylamine-functionalized graphene (G-TPA) doped with transition metals, using water as a solvent, were theoretically investigated to verify the efficiency of photocatalytic hydrogen production with the use of transition metals. This study was performed by Density Functional Theory and Time-dependent Density Functional Theory through Gaussian 09W software, adopting the B3LYP functional for all structures. The 6-31g(d) basis set was used for H, C and N atoms, and the LANL2DZ basis set for transition metals using the Effective Core Potentials method. Two approaches were adopted: (1) using single metallic dopants (Ni, Pd, Fe, Os and Pt) and (2) using combinations of Ni with the other dopants (NiPd, NiPt, NiFe and NiOs). The DOS spectra reveal an increase of accessible states in the valence shell, in addition to a gap decrease for all dopants. This doping also increases the absorption in the visible region of solar radiation where sunlight is most intense (400 nm to 700 nm), with additional absorption peaks. The results lead us to propose the G-TPA structures doped with Ni, Pd, Pt, NiPt or NiPd to be novel catalysts for the conversion of solar energy for photocatalytic hydrogen production, since they improve the absorption of solar energy in the range of interest for solar radiation; and act as reaction centers, reducing the required overpotential for hydrogen production from water.

**Keywords:** Nanoparticles, Solar Energy Conversion, Hydrogen Production, Graphene, Triphenylamine, Transition Metals, TD-DFT.

### 1. INTRODUCTION

The increasing demand for energy, along with the decline in the availability of fossil fuel reserves, and weather disturbances generated by the emission of toxic gases into the atmosphere, make the development of research that enables the use of alternative energy sources essential and strategic, in order to ensure energy supply and adequate environmental protection.<sup>1,2</sup>

Hydrogen has emerged as a new source of energy due to its high abundance (constituting 75% of the total mass of the universe) and its flexible production, which may

be carried out from different materials and production routes.<sup>1-3</sup> Hydrogen is also non-toxic and non-polluting. However, hydrogen is not found naturally isolated, and several studies have been conducted to develop and/or to optimize processes for the extraction of hydrogen from different sources, such as water and the biomass, as well as different techniques.<sup>3-6</sup>

Some reported processes have adopted procedures whereby they functionalize some molecules to improve their photocatalytic reaction. For instance, Sircar et al.<sup>4</sup> developed a method to optimize hydrogen recoveries, using theoretical and experimental studies, by Pressure Swing Adsorption (PSA), coupling a quantity of

\*Author to whom correspondence should be addressed.

### A.3.6. Molecular Electronics Including Temperature Effects Based on Dyes Pigments

Este artigo refere-se à uma pesquisa desenvolvida paralelamente a proposta de tese e foi aceita como artigo no Journal of Nanoscience and Nanotechnology.



Copyright © 2018 American Scientific Publishers  
All rights reserved.  
Printed in the United States of America

Article

Journal of  
Nanoscience and Nanotechnology  
Vol. 18, 1-6, 2018  
www.asppub.com/jnn

## Molecular Electronics Including Temperature Effects Based on Dyes Pigments

Adriana T. Amador<sup>1,\*</sup>, Abel F. G. Neto<sup>1</sup>, Jorddy N. Cruz<sup>2</sup>, Fatima N. B. Magno<sup>2</sup>, Francisco C. Marques<sup>3</sup>,  
Carlos A. B. da Silva Júnior<sup>4</sup>, Jordan Del Nero<sup>1</sup>, and Antonio M. J. C. Neto<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 66075-110, Brazil

<sup>2</sup>Laboratório de Preparação e Caracterização de Nanomateriais, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 66075-110, Brazil

<sup>3</sup>Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 13085-870, Brazil

<sup>4</sup>Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Ananás, PA, 67030-000, Brazil

In this work we used the Density Functional Theory to study the thermodynamic properties from Brazilein (BZE) and Brazilin (BZ) molecules, main pigments responsible for the red color from Brazil wood. We did a comparison between the two dyes to then know which dye has better resistance to temperature ( $T$ ) and external electric field ( $E$ ) values, aiming their potential to possible applications in solar cells, as excitons tuners. We have found that the BZE molecule becomes less stable after a temperature known as degradation temperature, and therefore enters oxidation state. However, BZE is more stable and more resistant to high temperatures. With respect to the applied external electric field, we find that BZE is more reactive to almost all the applied electric fields, thus more easily converted into energy in the form of electrical work.

**Keywords:** DFT, Brazilin (BZ), Brazilein (BZE), Degradation, Thermodynamic, Electric Field

### 1. INTRODUCTION

Electricity generation from renewable sources has become a priority for the generation of energy policy at national and global level. A strong correlation between per-capita electricity consumption and the Human Development Index (HDI) exists where growth in electricity consumption causes Gross Domestic Product (GDP) growth. Although the theoretical potential of PhotoVoltaic (PV) power is in excess of global energy demand, the economic potential is currently small because of the comparatively high cost of PV-generated electricity. But, PV power has been quite successful worldwide. The basic component of a PV power system is the photovoltaic or solar cell.<sup>1</sup> So, PV solar cells have called attention in recent years, as a clean energy source. Among developed innovative technologies in order to reduce costs and expand the applicability of PV energy, solar cells dye-sensitized has been gaining attention for its potential, range of dyes, low cost and low environmental impact. This device is basically composed of a nanoparticulate semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}^2$ )<sup>1</sup>

known as Grätzel solar cells that consist of nanocrystalline dye-sensitized  $\text{TiO}_2$  photovoltaic cells with a wide bandgap where the sensitizing dye must have high absorptivity in a broad wavelength range.<sup>2</sup> New materials<sup>3-5</sup> are being researched, worldwide, in order to obtain devices with greater efficiency and higher yield.

Brazil has large proportion of continental and high availability of silicon in the siliceous preparation,<sup>6</sup> essential for the production of PV cells. Furthermore, it houses most of the biodiversity of the planet,<sup>6</sup> in which plants are inserted with large coloring properties. Research directed to the production of solar cells sensitized natural colorant, with the use of anthocyanins and other compounds<sup>7</sup> are already developing in Brazil. The *Caesalpinia sappan* L., known as Pau-Brasil, has a natural red dye which is widely used in the traditional medicines and pharmaceuticals. The main dye component in the heartwood of *Caesalpinia sappan* L. is Brazilin (BZ), also present in brazilwood (*Caesalpinia echinata* Lam.) and is known as natural red number 24. BZ is a weakly colored product because specific color produced by the pigment depends on its manner of preparation, which easily oxidizes to give the deep red pigment Brazilein (BZE). The BZE<sup>8-12</sup>

\*Author to whom correspondence should be addressed.

### A.3.7. DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and methanol

Este artigo refere-se à uma pesquisa desenvolvida paralelamente a proposta de tese e foi aceita como artigo no Journal THEORETICAL CHEMISTRY ACCOUNTS.

Theoretical Chemistry Accounts (2018) 117:127  
<https://doi.org/10.1007/s00714-018-2110-8>

REGULAR ARTICLE



## DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and methanol

Igor L. G. Pereira<sup>1</sup> · Abel F. G. Neto<sup>2,3</sup> · Edmilson S. Moraes<sup>2,3</sup> · Brunna S. M. Sousa<sup>1</sup> · James Chou<sup>4</sup> · José F. S. Costa<sup>4</sup> · Antonio M. J. C. Neto<sup>2,3</sup>

Received: 11 July 2018 / Accepted: 21 September 2018  
 © Springer Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

### Abstract

A quantum analysis was performed with Density Functional Theory and a canonical ensemble, in order to predict thermodynamic properties of gasoline with additives at the gas phase. These calculated quantities included standard gasoline mixed with the following oxygenate additives: methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, diisopropyl ether, ethanol and methanol. For each gasoline and additive mixture, thermodynamic potential variations were calculated between room and the approximate ignition temperature at 1 atm, where an analysis of the additive effect was performed in order to estimate relevant fuel properties at similar conditions to the injection step and combustion. Some thermodynamic quantities for combustion were obtained, showing substantial concordance with experimental data, relative errors being lower than 2%, thus establishing an excellent method for calculating and predicting the thermodynamic properties of combustion reactions for gasoline with additives.

**Keywords** Additives of gasoline · DFT · Thermodynamic properties · Equilibrium · Combustion · Temperature change

### 1 Introduction

Antiknock additives for gasoline are of vital importance for the operation of engines for two principal reasons: (1) they improve the burning of fuel, increasing its octane rating and (2) they prevent the internal buildup of carbon in the engine. The first antiknock additive, tetraethyl lead (TEL), was first used during the 1930s, but was quickly prohibited after World War II due to its toxicological properties [1–6]. Subsequent to this, a number of other oxygenated additives, such as methyl tert-butyl ether (MTBE) [7], ethyl tert-butyl

ether (ETBE), and [8] diisopropyl ether (DIPE) [9], ethanol and methanol, were introduced into the automotive industry [10].

The MTBE additive has been widely used in the US since 1979 due to its good solubility in gasoline [11, 12]; however, after being demonstrated to be a carcinogenic substance, it has since been replaced by ethanol [13]. Ethanol is currently considered an attractive oxygenated and antiknock additive for gasoline. In some countries, the use of the gasoline-ethanol blend is greatly encouraged by government laws, as in the example of Brazil, where the fraction of ethanol added to gasoline can be up to 25% of its total composition [14]. However, logistics and seasonality problems are contributing to the industry's return to ETBE; see [15, 16].

In light of the above, the properties of gasoline additives have been studied extensively throughout the world. Oroschenkov et al. [17] carried out an experimental study on antiknock additives and their effects when added to gasoline. They observed the stability of gasoline oxidations, as well as gum formation from its burning. In addition to this, Gonzalez-Olmos et al. [18] performed an experimental study on the binary mixtures of gasoline and ethanol, describing the effects of temperature on the thermodynamic properties of these mixtures.

✉ Antonio M. J. C. Neto  
[anbruno@ufpa.br](mailto:anbruno@ufpa.br)

<sup>1</sup> Faculty of Chemistry, K30N, Federal University of Pará, C. P. 478, Belém, PA 66075-110, Brazil

<sup>2</sup> Post Graduation Program of Natural Resources Engineering of Aruanã – PGRAD/PPGNA: ETIC, State University of Pará, 2626, Belém, PA 66.099-540, Brazil

<sup>3</sup> Laboratory of Preparation and Characterization of Nanomaterials – LFCN, K30N, Federal University of Pará, C. P. 478, Belém, PA 66075-110, Brazil

<sup>4</sup> Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Kansas State University, Manhattan, KS, USA