PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS: QUEROSENE, BIOQUEROSENE, ADITIVOS E MECANISMO DE DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS

Edimilson dos Santos Moraes

Proposta de 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: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto.

Belém

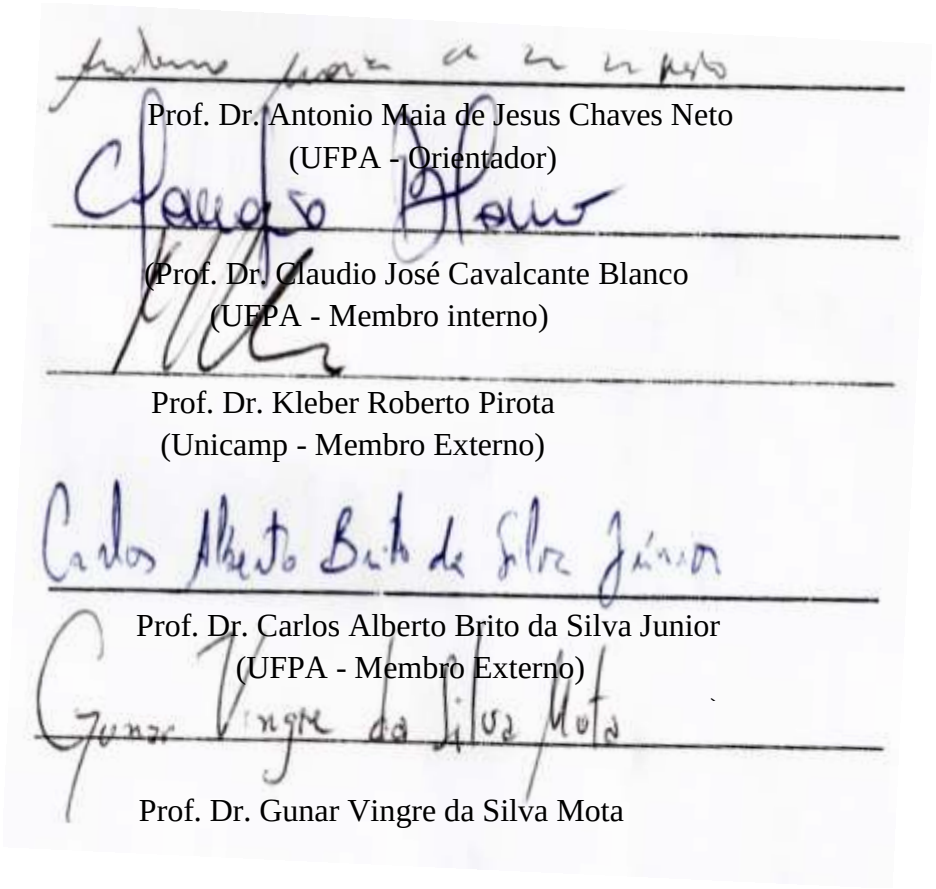
Novembro / 2018

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS: QUEROSENE, BIOQUEROSENE, ADITIVOS E MECANISMO DE DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS

Edimilson dos Santos Moraes

PROPOSTA DE 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 ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:



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

Prof. Dr. Claudio José Cavalcante Blanco
(UFPA - Membro interno)

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

Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Junior
(UFPA - Membro Externo)

Prof. Dr. Gunar Vingre da Silva Mota

BELÉM, PA - BRASIL
Novembro / 2017

AGRADECIMENTO

O caminho percorrido foi longo e difícil. E muitas vezes pouco tranquilo. Atrevo-me a dizer que “A sola do pé conhece toda a sujeira da estrada” (provérbio africano). O que me ajudou nesta caminhada, foi minha crença em meu Deus, o qual sou muito grato por me sustentar nos momentos mais difíceis da minha vida me dando força, principalmente na realização deste trabalho.

Quero agradecer a todos aqueles que sempre estiveram muito próximos de mim, acreditando e confiando em meus projetos. À minha família e aos meus verdadeiros amigos, sempre. Sempre mesmo.

É como Gonzaguinha, em Caminhos do Coração, diz “***E aprendi que se depende sempre. De tanta, muita, diferente gente. Toda pessoa sempre é as marcas das lições diárias de outras tantas pessoas. É tão bonito quando a gente entende que a gente é tanta gente. Onde quer que a gente vá. É tão bonito quando a gente sente. Que nunca está sozinho por mais que pense estar...***”

Aos meus queridos e inesquecíveis pais, por me terem encaminhado na minha formação educacional, ensinando-me valores muito importante, os quais tenho a obrigação de repassá-los às minhas filhas. A meu Pai Manoel (*in memoriam*) e minha Mãe Crisodalia (*in memoriam*) que, mesmo não estando mais presentes, sei que nunca deixaram de me amar, confiando sempre em mim. A vocês que, muitas vezes, renunciaram aos seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu, partilho a alegria deste momento.

Agradeço especialmente a minha esposa Alzira pelo estímulo, mesmo quando o cansaço e o desânimo pareciam me abater e, principalmente, pela confiança e o carinho de sempre; e às minhas queridas filhas Ana Carolina, Ana Clara e Ana Camila, que são o maior presente que Deus poderia ter me dado nesta vida. A dedicação que encontrei em minha querida família farão com que sempre compartilhe com ela cada vitória que viverei.

A todos os meus irmãos: Edilson (*in memoriam*), Edinair, Edilena (*in memoriam*), Ediana (*in memoriam*), Maria, Edna, Edinaldo e Edilea, que me ajudaram a construir o modelo que procuro me espelhar sempre, por terem me ensinado a ser nobre, na essência da palavra, pela garra, perseverança e otimismo contagiantes até hoje.

Aos meus sogros, Terezinha e Juraci, por estarem sempre tão próximos e prontos a me dar apoio e segurança quando precisava e por serem amigos e conselheiros. Amo vocês!

Ao Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto (UFPa), meu orientador e exemplo de profissional, por não ter permitido que desistisse de meu sonho, e pela confiança e companheirismo no desenvolvimento deste Trabalho.

Aos professores e funcionários do Programa de **Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia** da **UFPa**, em especial ao Prof. Dr. Claudio José Cavalcante Blanco, pelo apoio, companheirismo e orientação no decorrer do meu desenvolvimento neste programa de doutorado.

A professora Fatima Baraúna, pelo apoio na Correção ortográfica e gramatical da tese.

A **Faculdade de Física** da **UFPa,** aos professores e colegas: Klaus Cozzolino, João Furtado, Façanha, Manoel Neto e muitos outros, pela solicitude e solidariedade perante minhas dificuldades e que estarão para sempre em minha memória.

Aos professores que aceitaram compor minha banca de qualificação e de defesa, pelas sugestões e análises significativas, às quais farei o meu melhor para atender na versão definitiva do texto.

Aos companheiros de luta da turma do Doutorado e do Laboratório de Preparação e Computação de Nanomateriais (LPCN): Moacir, Abel Neto, Marcelo Macedo, Marcelo Martins, Manoel Junior, Jorddy Cruz e Adriano, pela paciência e companheirismo, por me aconselharem e pela confiança dedicados a mim, proporcionando-me um excelente ambiente de aprendizagens.

Ao colega e amigo de infância Silvestre Filho, pelas intervenções e paciência dedicada a este velho companheiro de caminhada.

Resumo da proposta de tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS: QUEROSENE, BIOQUEROSENE, ADITIVOS E MECANISMO DE DETECÇÃO DE EXPLOSIVOS

Edimilson dos Santos Moraes

11/2018

Orientador: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Área de Concentração: Transformação de Recursos Naturais

Neste trabalho realizamos a caracterização dos potenciais termodinâmicos, obtendo predições baseadas na Teoria do Funcional de Densidade e na termodinâmica estatística, através do modelo do ensemble canônico. O estudo comparou dois métodos teóricos, o B3lyp/6-311 ++ g (d, p) e o método semi-empírico PM3, com os valores experimentais da propriedade termodinâmica do C_P, com o objetivo de validar o método com melhor precisão. Todas as simulações foram realizadas conformação dos mínimos globais e otimizações das moléculas em equilíbrio térmico e para uma faixa de temperatura de 0,5 - 1500 K. Analisaremos as propriedades térmicas, tais como, energia, entalpia, energia livre de Gibbs, entropia, capacidade de calor a pressão constante em relação à temperatura. Na entalpia de combustão foram usados os seguintes métodos: B3lyp/6-311 ++ g(d, p), B3lyp/6-31 + g(d), CBS-QB3, G3, G4 e a média G3/G4, obtendo resultados que mostram uma boa concordância com os valores experimentais, e verificando qual dos métodos melhor prediz as propriedades termodinâmicas para reações de combustão do querosene e bioquerosene. Foi também realizada uma análise teórica em Teoria Funcional da Densidade (DFT) para calcular as propriedades termodinâmicas de três moléculas de aditivos. Simulamos uma composição do JP-8 com a misturas dos três aditivos juntos e separados, a fim de observar sua eficiência em relação a outros métodos existentes. Em seguida, foram realizadas as previsões das propriedades termodinâmicas da gasolina com aditivos nas condições já descritas. Estas quantidades calculadas incluíram gasolina padrão misturada com os seguintes aditivos oxigenados: ***éter metil tert-butílico***, ***éter etil tert-butílico***, ***éter di-isopropílico***, ***etanol*** e ***metanol***. Podemos estimar algumas propriedades relevantes do combustível na etapa de injeção e combustão, mostrando uma concordância substancial

com os dados experimentais, apresentando erros relativos inferiores a 2%, estabelecendo assim um excelente método para calcular e predizer as propriedades termodinâmicas das reações de combustão para a gasolina com aditivos. Na última etapa deste trabalho apresentamos uma teoria de um dispositivo de sensor simulado, utilizado para identificar moléculas de explosivos, que é de extremo interesse para a área de segurança pública, na luta contra o terrorismo. Para isso, um nanotubo de carbono (CNT) tipo *armchair* foi modelado sob a ação de um campo elétrico externo, longitudinal e uniforme, fazendo com que as moléculas dos explosivos, 2, 4 e 6 trinitrotoluenos, triperóxido de triacetina, hexógeno, diamina de triperóxido de hexametileno, octógeno e tetranitrato de pentaeritritol, girem em torno do Tronco de Nanotubo de Carbono (CNT), comportando-se como um sensor em função da temperatura e do raio de giro das moléculas. Desta forma, estudamos as propriedades físico-químicas das interações das moléculas com o CNT.
Palavras-chave: Termodinâmica. Biocombustivel. Aditivos. Teoria Funcional da Densidade. Nanotubo Carbono.

Abstract of thesis proposal presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.SC.)

THERMODYNAMIC PROPERTIES: KEROSENE, BIOKEROSENE, ADDITIVES AND EXPLOSIVE DETECTION MECHANISM

Edimilson dos Santos Moraes

11/2017

Advisor: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Research Area: Transformation of Natural Resources

In this work we perform the characterization of thermodynamic potentials, obtaining predictions based on Density Functional Theory and statistical thermodynamics, through the canonical ensemble model. The study compared two theoretical methods, B3lyp/6-311 ++ g(d, p) and the semi-empirical method PM3, with the experimental values of the thermodynamic property of C_P with the objective of validating the method with better precission. All simulations were performed conformation of the global minimums and optimizations of the molecules in thermal equilibrium and for a temperature range of 0.5 - 1500 K. We will analyze the thermal properties, such as energy, enthalpy, Gibbs free energy, entropy, heat capacity at constant pressure with respect to temperature. In the combustion enthalpy the following methods were used: B3lyp/6-311 ++ g(d, p), B3lyp/6-31+g(d), CBS-QB3, G3, G4 and the G3 / G4 mean, obtaining results that show a good agreement with the experimental values, and verifying which of the methods best predicts the thermodynamic properties for reactions of combustion of the kerosene and bioquerosene. Also, a theoretical analysis was performed in DFT to calculate the thermodynamic properties of three molecules of additives. We simulated a composition of JP-8 with mixtures of the three additives together and separated in order to observe its efficiency over other existing methods. Then, the thermodynamic properties of the gasoline with additives were predicted under the same conditions already described. These calculated amounts included standard gasoline mixed with the following oxygenated additives: methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, diisopropyl ether, ethanol and methanol. It is possible to estimate some relevant fuel properties in the injection and combustion stage, showing substantial agreement with the experimental data, presenting relative errors of less than 2%, thus establishing an excellent method to calculate and

predict the thermodynamic properties of the combustion reactions for with additives. In the last stage of this work, we present a theory of a simulated sensor device to identify explosive molecules that is of extreme interest for the area of public security in the fight against terrorism. For this, an armchair-type carbon nanotube (CNT) was modeled under the action of an external, longitudinal and uniform electric field, causing the molecules of the explosives: 2,4,6 trinitrotoluenes, triacetin triperoxide, hexogen, hexamethylene triperoxide diamine, octogen and pentaerythritol tetranitrate. Turn around the CNT, behaving as a sensor depending on the temperature and the radius of rotation of the molecules. In this way, we study the physico-chemical properties of the interactions of the molecules with the CNT.
***Keywords**:* Thermodynamics. Biofuel. Additives. DFT. Carbon Nanotube,

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descrição	Página
1	Esquema dos tipos de querosene de aviação usado nos Estados Unidos.	21
2	CNT com campo elétrico uniforme interagindo com a molécula do TNT: (a) longitudinal.	30
2	CNT com campo elétrico uniforme interagindo com a molécula do TNT: (b) transversal.	31
3	Moléculas explosivas usadas: a) TNT; b) TATP; c) RDX; d) HMTD; e) HMX; e f) PETN.	31
4	Fluxograma da metodologia geral desenvolvida neste trabalho.	33
5	Análise conformacional e a busca pelo mínimo global.	34
6	Estruturas moleculares de cinco aditivos: a) ETBE, b) MTBE, c) DIPE, d) Etanol e) Metanol.	38
7	Câmara de combustão durante a etapa de injeção do combustível.	40
8	(a) B3lyp / 6-311 ++ g (d, p), PM3 e dados empíricos do NIST do calor específico do molar de JP-8 na fase gasosa versus temperatura; (b) Erro percentual versus temperatura.	41
9	C_P do JP-8 versus temperatura do método DFT em equilíbrio de fase gasosa, em mistura com; (a) CBK e (b) PBK.	43
10	Coeficiente de Expansão adiabática versus temperatura do JP-8 com; (a) CBK e (b) PBK.	45
11	Entalpia térmica molar na fase gasosa, em função da temperatura para a mistura do JP-8 com os bioquerosene; (a) CBK.	46
11	Entalpia térmica molar na fase gasosa, em função da temperatura para a mistura do JP-8 com os bioquerosene; (b) PBK.	47
12	Variação da entalpia térmica molar para: (a) CBK e (b) PBK.	48
13a	Energia Livre Gibbs Molar versus temperatura: (a) CBK.	51
13b	Energia Livre Gibbs Molar versus temperatura: (b) PBK.	52
14a	Entropia molar de misturas bioquerosene em equilíbrio de fase gasosa versus temperatura usando B3lyp 6- 311 ++ g (d, p): (a) CBK.	53
14b	Entropia molar de misturas bioquerosene em equilíbrio de fase gasosa versus temperatura usando B3lyp 6- 311 ++ g (d, p): (b) PBK.	54
15	Moléculas: (a) FSII, (b) AO e (c) MDA.	56
16	O DOS (densidade de estado) do FSII.	57
17	a) HOMO e b) LUMO da molécula FSII, respectivamente no vácuo.	58
18	O DOS (densidade de estado) do AO.	58
19	a) HOMO e b) LUMO da molécula (AO), respectivamente no vácuo	59

Figura	Descrição	Página
20	O DOS (densidade de estado) do MDA.	59
21	a) HOMO e b) LUMO da molécula (MDA), respectivamente no vácuo.	60
22	Gaps e energias de três aditivos do JP-8: AO (Antioxidante), MDA (Desativador de metal) e FSII (anticongelante).	61
23	(a) Calor específico molar a pressão constante e (b) Variação do Calor específico molar a pressão constante do JP-8 e suas misturas com aditivos em fase gasosa em função da temperatura.	62
24	(a) Entalpia térmica molar e (b) Variação da entalpia térmica do JP-8 e suas misturas com aditivos em fase gasosa em função da temperatura.	63
25	Energia livre Gibbs molar e (b) Variação da Energia livre Gibbs molar do JP-8 e as suas misturas com os três aditivos na fase gasosa em equilíbrio em função da temperatura.	64
26a	(a) Entropia versus temperatura do JP-8 e de suas misturas com aditivos.	65
26b	(b) Variação da Entropia molar do JP-8 e de suas misturas com aditivos.	66
27	Propriedades termodinâmicas da combustão da gasolina (PS-6) como função de concentração de alguns aditivos. Os valores foram calculados pelo método CBS-QB3 DFT e correspondem entalpia de combustão.	68
28	Propriedades termodinâmicas da combustão da gasolina (PS-6) como função de concentração de alguns aditivos. Os valores foram calculados pelo método CBS-QB3 DFT e correspondem à entropia padrão.	69
29	Propriedades termodinâmicas da combustão da gasolina (PS-6) como função de concentração de alguns aditivos. Os valores foram calculados pelo método CBS-QB3 DFT e correspondem à energia livre padrão de Gibbs	70
30	Variação da Entalpia da gasolina PS-6 usando a base B3lyp 6-311++g(d,p)	71
31	Variação da Entropia da gasolina PS-6 usando a base B3lyp 6-311++g(d,p)	72
32	Variação da Energia Livre de Gibbs do combustível e gasolina PS-6 usando a base B3lyp 6-311++g(d,p)	73
33	Energia cinética versus campo elétrico.	75
34	Total de energia total versus campo elétrico	76
35	Temperatura in situ versus campo elétrico.	76
36	Variação de entropia molar versus campo elétrico.	77
37	Raio versus campo elétrico.	78
B.1	Emissões real e ideal de gases por motores a jato. [161]	87
B.2	Percentual do produto da combustão emitidos por motores a jato. [161]	88
C.1	C_V versus temperatura pelo método DFT em fase gasosa em equilíbrio, para o JP-8 e suas misturas com: (a) CBK e (b) PBK.	89

Figura	Descrição	Página
D.1	Fluxograma dos Passos da Simulação	95
F.1	Comparação dos modelos eletrônicos na perspectiva: (a) Da teoria de muitos corpos e (b) De nuvem eletrônica.	100
F.2	Representação esquemática passo a passo para resolução da equação de Kohn-Sham.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela	Descrição	Página
1	Valores experimentais de entalpia de combustão (ΔcHo) e entropia (289,15K, p=1atm). [77,78,79]	27
2	Perfis FAME dos bioquerosenes CBK e PBK. [79]	36
3	Composição e fração percentual do JP-8. [122]	36
4	Entalpia de combustão (ΔcH0) obtida através de para diversas funcionais na temperatura de 298,15 K. E o desvio percentual em relação ao valor experimental.	50
5	Entropia Molar Padrão para componentes do JP-8 usando B3lyp 6-311++g(d,p) do método DFT e seus erros percentuais relativos.	55
6	Tabela das Principais transições eletrônica prováveis da molécula (FSII).	57
7	Tabela das Principais transições eletrônica prováveis da molécula (AO).	59
8	Tabela das Principais transições eletrônica prováveis da molécula (MDA).	60
9	Potenciais termodinâmicos para a combustão dos cinco aditivos de gasolina, que foram utilizados ao longo dos anos. Além disso, essas quantidades termodinâmicas são mostradas para a gasolina PS-6.	67
10	Momento dipolo de explosivos calculado pelo método semiempírico de PM3.	78
A.1	Teste de voos, somente com a tripulação. [167]	83
A.2	Teste de voos, somente com a tripulação e Passageiros. [167]	85
G.1	Os principais componentes da gasolina PS-6. [134-135]	104
H.1	Variações percentuais dos valores das propriedades termodinâmicas apresentadas neste trabalho comparada com combustível fóssil JP-8 na faixa de trabalho de 300 a 500K, para o (a) CBK e (b) PBK	105
H.2	Os coeficientes de Cp Eq. (D.1) obtida através da regressão numérica do JP-8 puro (K100), e os CBK e PBK, e as misturas com o K100 nas concentrações estudadas, para uma faixa de temperaturas de 0,5-1500 K.	107
H.3	Os coeficientes de H, Eq. (D.2), obtida através da regressão numérica de JP-8 puro (K100), e os CBK e PBK, e as misturas com o K100 nas concentrações estudadas para uma faixa de temperaturas de 0,5-1500 K.	107
H.4	Os coeficientes de G, Eq. (D.3), obtida através da regressão numérica do JP-8 puro (K100), e os CBK e PBK, e as misturas com o K100 nas concentrações estudadas para uma faixa de temperaturas de 0,5-1500 K.	108
H.5	Os coeficientes de S Eq. (D.4) obtida através da regressão numérica do JP-8 puro (K100), e o CBK e PBK, e as misturas com o K100 nas concentrações para uma faixa de temperaturas de 0,5-1500 K.	108

Tabela	Descrição	Página
I.1	Os valores dos coeficientes B0, B1, B2, B3 e B4 para as Eqs. (E.1). Para os resultados do combustível de Aviação JP-8 e aditivos, que foram calculados método DFT.	110
I.2	Os valores dos coeficientes B0, B1, B2, B3 e B4 para as Eqs. (E.2). Para os resultados do combustível de Aviação JP-8 e aditivos, que foram calculados método DFT.	110
I.3	Os valores dos coeficientes B0, B1, B2, B3 e B4 para as Eqs. (E.3). Para os resultados do combustível de Aviação JP-8 e aditivos, que foram calculados método DFT.	111

LISTA DE SIGLAS

SIGLAS	DESCRIÇÃO
JP-8	JET PROPULSOR FUEL 8
JP-8+100	JP-8 ACRESCIDO DE TRÊS ADITIVOS
JP-5	JET PROPULSOR FUEL 5
K100	QUEROSENE PURO (100%)
TS-1	ADITIVO ANTI CONGELANTE SOVIETICO
CBK	BIOQUEROSENE DE ÓLEO DE COCO
PBK	BIOQUEROSENE DE AMÊNDOA DE PALMA
EUETS	EMISSÕES DA UNIÃO EUROPEIA TRADING SYSTEM
ASTM	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
JET A	QUEROSENE COMERCIAL AMERICANO
JET A-1	QUEROSENE COMERCIAL AMERICANO
QAV-1	GASOLINA DE AVIAÇÃO COMERCIAL NO BRASIL
QAV-5	GASOLINA DE AVIAÇÃO MILITAR NO BRASIL
DI-EGME	DI-ETILENO GLICOL MONOMETÍLICO
MTBE	ÉTER METIL TERT-BUTÍLICO
DIPE	ÉTER DIISOPROPÍLICO
ETBE	ÉTER ETIL TERC-BUTÍLICO
CNT	NANOTUBO DE CARBONO
DFT	TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE
B3LYP/6-311++G (D, P)	MÉTODO DE FUNÇÃO DE GREEN P/ CAMADA NA VALÊNCIA EXTERIOR,
CBS-QB3	MÉTODO COMPLETE BASIS SET - QUADRATIC BECKE3
G2, G3 E G2	GRUPO DE MÉTODOS GN
PM3	PARAMETRIC METHOD 3
MM +	MÉTODO DA MECÂNICA MOLECULAR
HOMO	ORBITAL MOLECULAR OCUPADO DE MAIOR ENERGIA

SIGLAS	DESCRIÇÃO
CI/LI	INIBIDOR DE COROSÃO / MELHORADOR DE LUBRICIDADE
MDA	METAL DESATIVADOR
AO	ANTI-OXIDANTE
ASA	ANTI-ESTATICA
PPM	PARTES POR MILHÃO
TNT	2,4,6-TRINITROTOLUENO
TATP	TRIPERÓXIDO DE TRIACETONA
RDX	HEXOGÊNIO
HMTD	HEXAMETILENO TRIPERÓXIDO DIAMIN)
HMX	OCTÓGENO
PETN	PENTAERYTHRITOL TETRANITRATE
NIST	NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY
FAME	ESTER METILICO DE AÇIDO GRAXO (FATTY ACID METHYL ESTER)
PCM	MODELO DO CONTÍNUO POLARIZÁVEL
ASTM	SOCIEDADE AMERICANA PARA TESTES E MATERIAIS

SUMÁRIO

1 **Introdução** 19

1.1 Contexto Geral 19

1.1.1 Propriedades Termodinâmica: JP-8, CBK e PBK 19

1.1.2 Aditivos do JP-8 20

1.1.3 Aditivos da Gasolina 22

1.1.4 Mecanismo de detecção explosivo 23

1.2 Motivação 23

1.3 Objetivos 23

1.3.1 Objetivo Geral 23

1.3.2 Objetivos Especificos 24

1.4 Organização do trabalho 24

2 **Levantamento bibliográfico** 26

2.1 Propriedades Termodinâmica: JP-8, CBK e PBK 26

2.2 Aditivos do JP-8 27

2.3 Aditivos da Gasolina 29

2.4 Mecanismo de detecção explosivo..... 30

3 **Metodologia** 33

3.1 Propriedades Termodinâmica: JP-8, CBK e PBK 33

3.2 Aditivos do JP-8 37

3.3 Aditivos da Gasolina 38

3.4 Mecanismo de detecção explosivo..... 39

3.5 Propriedades termodinâmicas e aproximações 40

4. **Resultados e discussões** 41

4.1 Propriedades Termodinâmica: JP-8, CBK e PBK 41

4.1.1 Comparação teórica e experimental do C_P *versus* temperatura 41

4.1.2 C_P para as misturas Bioquerosene/ Querosene 42

4.1.3 Entalpia Térmica molar 46

4.1.4 Processo de combustão: Jp-8, CBK e PBK 49

4.1.5 Energia livre de Gibbs molar 51

4.1.6 Entropia Molar 53
4.2 Aditivos do JP-8 55
4.2.1 Densidade dos Estados dos Aditivos 56
4.2.2 C_P para as misturas Querosene/ Aditivos 61
4.2.3 Entalpia Térmica molar 62
4.2.4 Energia livre de Gibbs molar 64
4.2.5 Entropia Molar 65
4.3 Aditivos da Gasolina 66
4.3.1 Potencias Termodinâmico de Combustão 66
4.3.2 Propriedades Termodinâmicas para o Equilíbrio 70
4.4 Mecanismo de detecção explosivo..... 74

5. **Conclusões** 79
5.1 Propriedades Termodinâmica: JP-8, CBK e PBK 79
5.2 Aditivos do JP-8 80
5.3 Aditivos da Gasolina 81
5.4 Mecanismo de detecção explosivo..... 82

APÊNDICES 83
A Testes de voos 83
A.1 Testes de voos Somente Com a Tripulação 83
A.2 Testes de voos Com a Tripulação e Passageiros 85
B Emissões de gases poluentes proveniente da Aviação 87
C C_V para as misturas Bioquerosene/ Querosene 89
D Dinâmica molecular 91
D.1 Introdução 91
D.2 Modelagem Físico-Matemática 92
D.3 Potencial Lenard-Jones 92
D4 Modelagem Computacional 94
E Métodos Semi-Empíricos 96
F Teoria Funcional da Densidade 97
F.1 Introdução 97
F.2 A Equação de Schröedinger para N elétrons 97

F.3 A aproximação de Born-Oppenheimer 99
F.4 Teoremas de Hohemberg-Kohn 99
F.5 Equações de Kohn-Sham 101
G Tabela dos principais componentes da gasolina PS-6 104
H Regressão numérica para o C_P, H, G e S do JP-8, CBK e PBK 105
I Regressão numérica para o C_P, H, G do JP-8 e Aditivos 109
J Artigos Publicados e aceitos ao Longo do Doutorado 112
Referências 114

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTO GERAL

1.1.1. Propriedade Termodinâmicas: JP-8, CBK e PBK

A maior parte do consumo de energia global é de origem não renovável. Os combustíveis fósseis fornecem, atualmente, aproximadamente 80% da energia primária do mundo e, enquanto seu consumo tende a aumentar, suas reservas tendem a diminuir [1]. Influenciando a economia mundial, os desenvolvimentos de uma nova tecnologia de energia poderão reduzir o consumo de petróleo e o impacto ambiental provocado pelas indústrias de petróleo e petroquímica. Em 2006, a Comissão Européia aprovou uma lei que incluiu o setor de aviação civil nas normas de controle de redução do teor de enxofre e emissão de dióxido de carbono previsto no sistema de comércio de emissões da União Europeia (EU ETS), que prevê que os setores da aviação deverão reduzir as suas emissões do efeito estufa aos patamares de 2005; esta lei deverá ocasionar uma redução de 50% nos valores médios registrados em 2050 [2] por isso, as grandes companhias de aviação estão investindo no uso de combustíveis de aviação alternativos, com o objetivo de reduzir suas emissões de gases de efeito estufa e reduzir seus custos. Porém, os combustíveis alternativos para aviação devem cumprir um conjunto de propriedades (químicas, físicas, etc.), que mais se ajustem às propriedades do combustível de aviação fóssil, para garantir a segurança dos aviões e passageiros, durante todos os voos [3]. As condutas de segurança têm direcionado os usuários de combustível de aviação para a procura por um combustível menos inflamável. O querosene usado em escala global, atualmente, é mais seguro do que os combustíveis anteriores, devido o seu maior ponto de inflamação e deve satisfazer as especificações de desempenho, mas não é limitado a qualquer composição química particular. O petróleo usado para fazer combustível é fundamental para a composição do querosene final, misturado [4].

Atualmente, muitos estudos têm investigado o surgimento de novas energias limpas, tais como a produção e armazenamento de Hidrogênio, para célula combustível [5-7], combustíveis alternativos, tendo como exemplo os inovadores biocombustíveis [8,9], já que as perspectivas futuras são o esgotamento do petróleo e seus derivados. Os biocombustíveis mostram-se como boas alternativas, principalmente para o setor de transporte [10-11], como por exemplo, os avanços no transporte aéreo [12]. É importante citar uma avaliação realizada pela *Yale School of Forestry*, sobre o ciclo de vida do jatropha, uma das fontes de

biocombustível considerada como boa que, quando utilizada, pode reduzir as emissões de gases com efeito estufa em até 85%, dependendo do tipo de agricultura praticada, apresentando um balanço de CO_2 melhor que os combustíveis fósseis, pois os cultivos absorvem o carbono atmosférico durante o seu crescimento. Além disso, os biocombustíveis não contêm compostos de enxofre e, portanto, não emitem dióxido de enxofre [13].

O bioquerosene é um combustível renovável; entre muitas maneiras existentes para obtê-lo, a que mais se destaca é através da transeterificação de óleos vegetais, seguida de destilação fracionária, formado por uma mistura de hidrocarbonetos, tanto lineares quanto cíclicos, com uma composição semelhante à do querosene de origem fóssil, usado na aviação para impulsionar motores de propulsão a jato [14]. Por exemplo, Dunn [15] e Dagault e Gail [16] estudaram as propriedades de oxidação de uma mistura de 20% FAME de óleo de colza com o Jet A1. Korres et al [17] analisaram o comportamento do querosene para jato JP-5, em comparação com o diesel fóssil e o biodiesel de gordura animal em um motor diesel. Wagutu [18] obtiveram seis bioquerosenes do jatropha (um gênero botânico pertencente à família Euphorbiaceae, que inclui também a mamona), cróton (*Codiaeum variegatum*), calodendrum (um gênero botânico pertencente à família Rutaceae), côco (fruto do coqueiro (*Cocos nucifera*)), girassol (*Helianthus annuus*) e soja (*Glycine max*); e concluíram que aquele que mais se aproxima das principais propriedades dos combustíveis fósseis, é o de côco.

Outro ponto muito importante no estudo dos bioquerosenes é a utilização destes em vôo teste. De 2008 a 2013 foram realizados um grande número de vôos, em diversas partes do mundo, usando bioquerosene produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais [19], jatropha [20], algas [21], côco e babaçu (*Attalea ssp.)* [22] e Carmelina (*Camelina sativa*) [23], com percentuais variados (de 15 – 100%), quando misturados com querosene fóssil. A partir de 2011, a Sociedade Americana para Testes e Materiais ASTM, aprovou o teste para vários vôos comerciais com passageiros por um período de 2011 a 2015, usando bioquerosene produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, com percentuais variados de 4 – 50% [24].

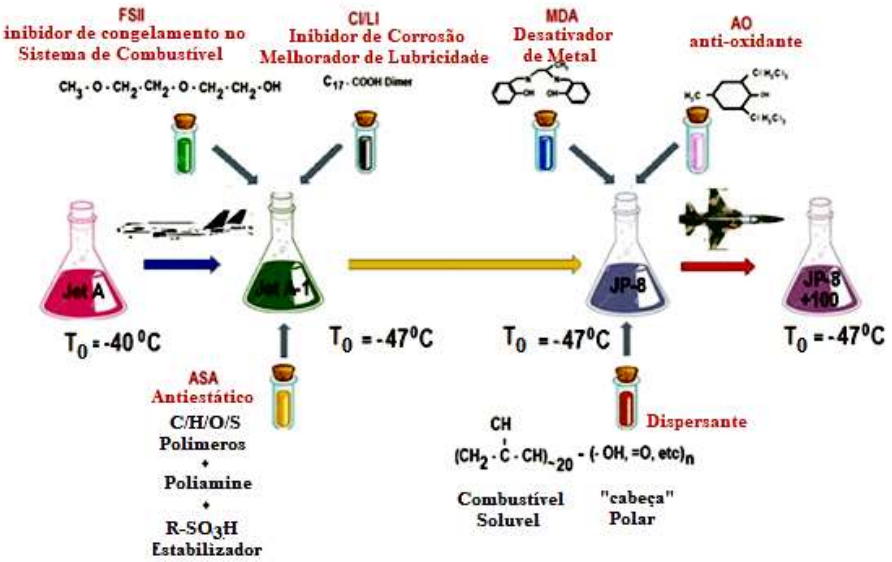
1.1.2. Aditivos do JP-8

Nos Estados Unidos, existem alguns tipos de combustíveis em uso, tais como o utilizado pela Força Aérea, o Jet Propulsor Fuel 8 (JP-8) [25], que apresenta temperatura

mínima na qual um combustível libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável através de uma fonte externa de calor (ponto de fulgor) em torno de 60°C. A aviação comercial utiliza um combustível transparente, sem chumbo ou parafina, produzido segundo as especificações internacionais; o mais comum, dentre eles, são os combustíveis Jet A/Jet A-1. Atualmente tem sido combinado com o bioquerosene em motores de diversos tipos de aeronaves. A Figura 1 mostra os tipos de combustível mais usados, suas diferenças e algumas características. No Brasil, existem dois tipos de querosene de aviação produzidos e comercializados: o primeiro é usado para aviação civil, conhecido pela sigla QAV-1; e o segundo, de uso militar, conhecido pela sigla QAV-5 [26].

Em geral, a maioria dos combustíveis têm algumas desvantagens, dentre elas citamos o fato de não permitirem o seu armazenamento por longo tempo, dificultando o transporte e até mesmo o seu uso. Certos componentes de combustíveis podem sofrer uma reação de oxidação, formando óxidos e suas propriedades podem ser perdidas. Para que isto não aconteça, são injetados aditivos nos combustíveis de aviação com propriedades antioxidantes, estabilizadoras e desativadores de metal.

Figura 1. Tipos de querosene de aviação usados nos Estados Unidos



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para vôos em grandes altitudes, os combustíveis usados podem sofrer congelamento quando sua temperatura atingir o valor de, aproximadamente, -49°C. Normalmente, a origem deste gelo é devida a água que foi dissolvida no combustível, quando foi transportado para a aeronave [27]. A maioria dos aviões comerciais têm aquecedores em seus principais itens e, quanto ao congelamento do combustível, há filtros para recolher o gelo derretido. No entanto, muitos aviões militares não têm estes aquecedores e são suscetíveis a uma redução no fluxo de combustível; neste caso, é necessário o uso de aditivos anticongelantes, que têm a função de impedir que as moléculas da água, presentes no combustível de aviões a jato se congele, provocando o entupimento dos filtros e consequentemente que o combustível não irá fluir para o motor. Tal situação pode provocar falhas no funcionamento da turbina dos aviões [28].

O aditivo inibidor de gelo mais utilizado é o Sistema Combustível Inibidor de Gelo (FSII), atualmente aprovado para o Jet A, Jet A-1 e combustíveis militares norte-americanos, também conhecido como di-etileno glicol monometílico (di-EGME). Um composto semelhante, éter monometílico de etileno glicol, TS-1, também é permitido no sistema de combustível da aviação russa [29].

1.1.3. Aditivos da Gasolina

Aditivos antidetonantes para gasolina são de vital importância para a operação de motores por duas razões principais [30,31]: a) eles melhoram a queima de combustível, aumentando seu índice de octanagem e; b) impedem o acúmulo interno de carbono no motor. O primeiro aditivo antidetonante foi o Tetraetil chumbo (TEL), que foi usado pela primeira vez durante a década de 1920, mas foi rapidamente proibido após a Segunda Guerra Mundial devido as suas propriedades toxicológicas [30-32]. Em seguida, vários outros aditivos oxigenados, como éter metil tert-butílico (MTBE) [33], éter etil terc-butílico (ETBE) [34] e éter diisopropílico (DIPE) [35], etanol e metanol foram introduzidos na indústria automotiva [36].

O aditivo MTBE tem sido amplamente utilizado nos EUA, desde 1979, devido a sua boa solubilidade em gasolina [37,38]; no entanto, após ser demonstrado ser uma substância cancerígena, foi substituído pelo etanol [39]. O etanol é atualmente considerado um atraente aditivo oxigenado e antidetonante para a gasolina. Em alguns países, o uso da mistura gasolina-etanol é muito incentivado pelas leis governamentais, como por exemplo no Brasil,

onde a fração de etanol adicionada à gasolina pode chZegar a 25% de sua composição total [40]. No entanto, problemas de logística e sazonalidade estão contribuindo para o retorno ao uso do ETBE [41,42].

1.1.4. Mecanismo de detecção explosivo

Estima-se que o número de mortes devido ao terrorismo no mundo aumentou de 3.329 pessoas, no ano 2000, para aproximadamente 32.000 pessoas, em 2014, e continua a crescer em vários países [43]. As práticas de terrorismo causam transtornos psicológicos muito fortes e são capazes de abalar um país ou o mundo [44], além de espalhar o terror dentro da sociedade - causando grandes perdas com a destruição do patrimônio público, privado e cultural da humanidade [45-48]. Dispositivos baseados na nanotecnologia facilitam a luta contra o terrorismo, e seus benefícios podem melhorar o método com o sensor na proteção de lugares públicos [49-51]. Sistemas de detecção de determinadas moléculas está crescendo, assim como o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias ganha impulso [52,53] como os CNT e outras nanoestruturas baseadas em carbono, como fulereno, [54,55] carbyne [56,57] e grafeno [58,59].

1.2. MOTIVAÇÃO

Com o aumento da população mundial é razoável pensar que ocorrerá um aumento no consumo de combustível e consequentemente, as reservas irão diminuir. Devido a estas reservas estarem localizadas em áreas de grandes conflitos sociais é natural esperar que isto implique em uma crise econômica mundial. Partindo da mesma questão, então, quanto maior for o consumo, maior será o impacto ambiental no mundo, provocado pelas indústrias do petróleo e da petroquímica. Assim, as grandes companhias de aviação estão investindo fortemente no uso de combustíveis de aviação alternativos, com o objetivo de reduzir as emissões de gases para diminuir o efeito estufa e reduzir seus próprios custos.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma pesquisa aplicada às propriedades físico-químicas dos potenciais termodinâmicos e processos de combustão em moléculas dos combustíveis e biocombustíveis, JP-8, PS-6, Bioquerosene de Óleo de Coco (CBK), Bioquerosene de Amêndoa de Palma (PBK), CBK, PBK, aditivos tanto do querosene quanto da gasolina e moléculas dos explosivos estudados neste trabalho em fase gasosa e na faixa de temperatura de 0,5K -1500K, usados como recurso à química computacional.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Modelar átomos e moléculas utilizando o software Hyperchem 7.5;
- Especificar os tipos de métodos de cálculos a serem utilizados (*Ab Initio*; SE ou DFT), assim como suas funções e bases de cálculos;
- Realizar os cálculos utilizando o software de Química Quântica Gaussian 09W®;
- Analisar e interpretar os resultados obtidos no documento de saída (output) do programa;
- Realizar fatores de conversão e calcular outras propriedades dos compostos a partir dos dados obtidos;
- Resolver problemas teóricos envolvendo as práticas utilizadas;
- Comparar diferentes métodos de cálculos, diferentes funções de base, funções de polarização e funções difusas;
- Registrar na forma de tabela e gráfico, utilizando quando necessário, o software Originpro 8.

1.4. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esta tese está dividida em cinco capítulos, sendo que cada capítulo está subdividido em quatro temas. O Capítulo 1 tem como finalidade apresentar os temas, a justificativa, a motivação, o objetivo da pesquisa e listar o conteúdo dos capítulos que serão apresentados no decorrer do trabalho. O Capítulo 2 apresenta um levantamento geral bibliográfico sobre

cada um dos temas apresentados neste trabalho, seus combustíveis fósseis e Biocombustível, aditivos, além dos métodos computacionais usados no desenvolvimento dos procedimentos adotados. No Capítulo 3 é descrita a metodologia desenvolvida neste trabalho. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões relativos as obtenções de dados realizados através do cálculo computacional nos temas apresentados. No Capítulo 5, apresentamos as conclusões principais derivadas dos estudos realizados em cada um dos temas. No Anexo A é apresentado uma tabela com os principais testes de vôos tripulados e em um segundo momento, teste de vôos com tripulação e passageiros. No Anexo B, apresentamos as emissões de gases poluentes provenientes da aviação. No Anexo C, fazemos um estudo do C_V para as misturas Bioquerosene/Querosene. No Anexo D, mostramos uma introdução à Dinâmica molecular. No Anexo E, apresentamos noções dos Métodos Semi-Empíricos. No Anexo F, apresentamos um estudo sobre Teoria Funcional da Densidade (DFT). No Anexo G, mostramos a tabela dos principais componentes da gasolina PS-6. No Anexo H, apresentamos a regressão numérica para o C_P, H, G e S do JP-8, CBK e PBK. No Anexo I, é apresentada a regressão numérica para o C_P, H, G do Aditivos do JP-8. No Anexo J, foram publicados dois artigos, fruto da tese: a) o primeiro artigo: Sensors Using the Molecular Dynamics of Explosives in Carbon Nanotubes Under External Uniform Electric Fields; Journal of Nanoscienceand Nanotechnology; Vol. 19, 1–5, 2019; b) o segundo artigo: DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and metanol; Theoretical Chemistry.

2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS: JP-8, CBK E PBK

Na reação da combustão do querosene JP-8 e os bioquerosenes de óleo de coco (CBK) e amêndoa de palma (*Opuntia cochenillifera*) (PBK), tem por objetivo calcular a entalpia de combustão ($\Delta_c H^0$), usando diversos métodos de aproximação quântica, aplicado às moléculas do JP-8, CBK e PBK. O primeiro método baseia-se na Teoria Funcional da Densidade (DFT); usaremos inicialmente o método B3lyp/6-311++G (d, p), onde o termo B3lyp foi desenvolvido por Becke (indicado pela letra B), e um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (sigla LYP) [60,61] e possui também três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance (indicado pelo número 3) e é atualmente um dos funcionais mais utilizado e citado na literatura [62,63] onde, a base 6-311++G(d, p), com três funções de base, uma com três funções primitivas e duas com uma função primitiva e é permitido o uso de funções difusa (++) e de funções de polarização nos orbitais (d e p) [64,65].

Em linha gerais, devido a deformações que surgem nos orbitais que participam de uma ligação química, geralmente, na maioria dos casos, necessita de funções de polarização [66], que são funções do momento angular maior do que os considerados nos orbitais atômicos ocupados e as funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados [67]. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a uma distância mais afastada do núcleo [68]. Posteriormente, para os mesmos cálculos usaremos o B3lyp /6-31+G (d) uma versão mais simples do método usado anteriormente onde, a Base 6-31+G(d), com três funções de base, sendo uma com três funções primitivas e outra com uma função primitiva e é permitido o uso de funções difusa (+) e de funções de polarização nos orbitais (d) [67,68].

Usaremos, também, outros três métodos para compostos químicos quânticos, o método do conjunto completo de bases - Quadrático Becke 3 (CBS-QB3), que foi desenvolvido por George Petersson e colaboradores [69]; esse método é amplamente utilizado para obter energias bem precisas através das incorporações de correções aditivas à ordem da correlação eletrônica e consideram as técnicas de extrapolação em um conjunto completo de bases [70,71] das moléculas. O método G3 é um método composto e pertence ao grupo de métodos Gn, no qual assimilar a experiência da teoria do G2 [72]. Ela utiliza uma base 6-31G menor e os cálculos finais utilizam uma base maior, chamada de G3 large,

e correlacionam todos os elétrons, não apenas os elétrons de valência, além do termo de correção spin-órbita, e introduz uma correção empírica para elétrons de valência. Isso dá algumas contribuições fundamentais de correlação para a energia final [73]; e o método G4 é um método composto pertencente também ao grupo Gn que é uma modificação melhorada da teoria G3. As modificações são a mudança em uma estimativa da energia limite de Hartree-Fock, através de um conjunto de polarização expandida para um conjunto de bases [74].

Um outro método que apresenta um bom e veloz resultado é o método semi-empírico, pois mescla a teoria e os resultados experimentais oferecendo uma descrição razoável do mecanismo de reações químicas. Dentre todos os parâmetros existentes optamos pelo *Parametric Method* 3 (PM3), pois é o que apresenta os menores erros, principalmente para entalpias de formação [75]. Apresenta como vantagem o seu baixo custo computacional. Porém, apresenta como desvantagem uma menor precisão que os outros métodos aqui discutidos. Todas as simulações foram realizadas para temperatura 298,15K e pressão constante de 1 atm, proporcionando resultados para combustíveis em fase gasosa em equilíbrio termodinâmico. Considerando as afirmações de Neto *et al* [76], que as médias entre os dados calculados dos métodos B3lyp/6-311++G (d, p) e a média aritmética (G3/G4) apresentaram melhores resultados quando comparados aos demais métodos DFT e são bem consistentes com os valores experimentais, investigamos essas médias na predição de propriedades termodinâmicas do JP-8, CBK e PBK. A Tabela 1 apresenta os valores -

Tabela 1. Valores experimentais de entalpia de combustão ($\Delta_c H^o$) and Entropy (289.15K, p=1atm)

Combustível	**$\Delta_C H^0$ (Superior) MJ/Kg)**	**Referências**
JP-8	42,80	*The Physics Factbook* [77] *"Aircraft Fuels." Energy, Technology and the Environment* [78]
CBK	37,66	Llamasa A., *et al* [79]
PBK	37,57	Llamasa A., *et al* [79]

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2. ADITIVOS DO JP-8

Uma importante função neste estudo é a compreensão dos orbitais moleculares aplicados ao fenômeno da reatividade química a nível atômico; são excelentes ferramentas no processo de descrever de maneira detalhada o mecanismo de várias reações químicas.

Portanto, a concepção de orbital de fronteira idealizado por um grupo de japoneses, tendo à frente Kenichi Fukui [80,81], nos conduz à utilização da densidade eletrônica dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, buscando o posicionamento mais reativo em um processo químico: HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia) e LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia). Todavia, o processo HOMO – LUMO apresenta algumas restrições, implicando na busca de outras definições que se fazem necessárias para complementar os argumentos de HOMO – LUMO, buscando novas perspectivas na concepção da reatividade química de compostos orgânicos e inorgânicos, fundamentando-se na composição e geometria do orbital molecular de fronteira.

O FSII é ligeiramente solúvel no combustível, mas é muito mais solúvel em água, o que gera vários problemas de manipulação. Devido a isto, deve ser adicionado em concentrações muito pequenas, a partir de algumas ou milhares de partes por milhão (ppm), com o objetivo de garantir que ele seja completamente dissolvido no combustível, especialmente quando é adicionado a baixas temperaturas ambiente. Em muitas aeronaves civis, é considerado opcional, e recomendado em uma dosagem 0,10-0,15% vol [82,83].

Se um combustível de aviação contém FSII, este entra em contato com a água livre, e será extraído do combustível formando uma fase viscosa com a água, criando uma situação obviamente inaceitável. Para evitar contato com a água livre, o aditivo FSII normalmente não é adicionado ao combustível nas refinarias, mas em algum ponto no sistema de distribuição de combustível, podendo ser adicionado nos aeroportos ou no momento da entrega da aeronave [82].

O gás oxigênio, presente em pequena quantidade nos tanques ou reservatórios de combustíveis, atacam compostos reativos existentes. Inicialmente, este ataque desencadeia uma série de reações oxidantes, gerando a formação de peróxidos, gomas solúveis ou partículas sólidas. O uso de aditivo antioxidante pode interromper estas reações em cadeia, evitando formação de depósitos de partículas no filtro do motor. É importante observar que, embora os antioxidantes sejam eficazes na melhoria da estabilidade de armazenamento de combustível de jato, eles não são eficazes na melhoria de sua estabilidade térmica. Os antioxidantes com uso aprovado para combustível de aviação a turbina são permitidos com uma concentração máxima de 24 mg / L [82,83].

Os compostos químicos que formam complexos estáveis com íons metálicos específicos - desativadores metálicos, são os chamados agentes quelantes. Metais mais

ativos, como o cobre e o zinco, são catalisadores eficazes para reações de oxidação, degradando a estabilidade térmica do combustível. Estes metais não são usados na maioria dos sistemas de distribuição de combustível de aviação, nem em sistemas de combustíveis de motor a turbina. Se o combustível se torna contaminado com os metais acima, o MDA inibi a sua atividade catalítica sendo que o único aditivo aprovado o N,N'-diamina disalicylidene-1,2-propanediamine. A concentração máxima recomendada para os aditivos desativadores de metal aprovados para combustível de aviação é de 2–5,7mg/L [82,83].

2.3. ADITIVOS DA GASOLINA

As propriedades dos aditivos da gasolina foram estudadas extensivamente em todo o mundo. Oreshenkov *et al* [84], realizaram um estudo experimental sobre aditivos antidetonantes e seus efeitos quando adicionados à gasolina. Eles observaram a estabilidade das oxidações da gasolina, bem como a formação de goma de sua queima. Além disso, Gonzalez-Olmos *et al* [85], realizaram uma análise experimental sobre as misturas binárias da gasolina e do etanol, descrevendo os efeitos da temperatura nas propriedades termodinâmicas.

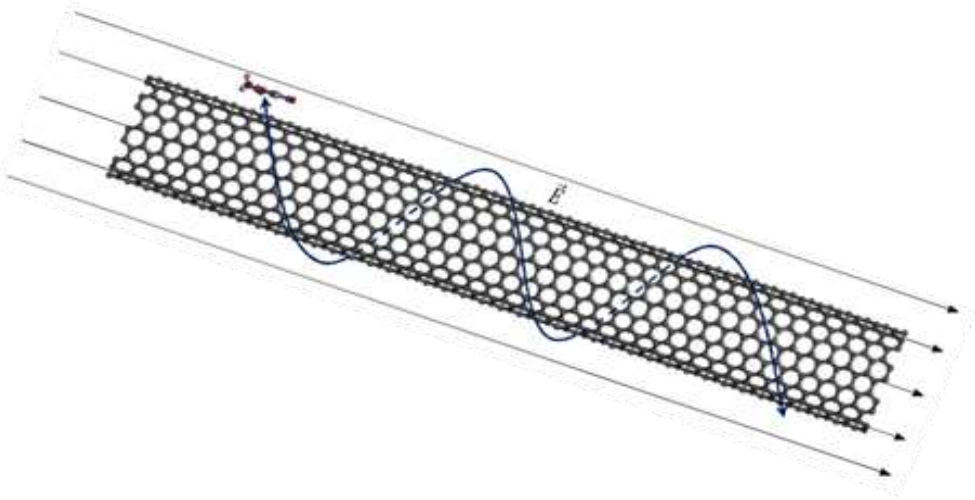
Adicionalmente, pesquisas teóricas sobre aditivos da gasolina foram desenvolvidas: Kirgina et al. [86], por exemplo, desenvolveram um método numérico preciso para calcular o índice de octanas dos tipos de gasolina comercial. Da mesma forma, Laura et al. (2000) [87] analisaram o MTBE, conduzindo uma investigação sobre suas propriedades moleculares. Este estudo foi realizado utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [88-89] e o modelo da fase gasosa [90,91].

Neste trabalho, usamos a DFT e o modelo ensemble canônico para investigar os efeitos termodinâmicos dos aditivos quando misturados com gasolina [92-93]. Os potenciais termodinâmicos da gasolina comercial (PS-6) foram calculados, assim como as propriedades de cinco tipos de aditivos anti-detonadores da gasolina: MTBE, ETBE, DIPE, etanol e metanol. A partir destes resultados, as propriedades da gasolina com aditivos foram calculadas para cada um destes, em várias proporções, para que os potenciais de combustão fossem obtidos, juntamente com as variações termodinâmicas, devido à mudança de temperatura ambiente de entrada (298, 15K) dos combustíveis e temperaturas de ignição (600K) na saída da câmera de combustão, como ocorre na etapa de injeção direta e exaustão em motores de combustão reais.

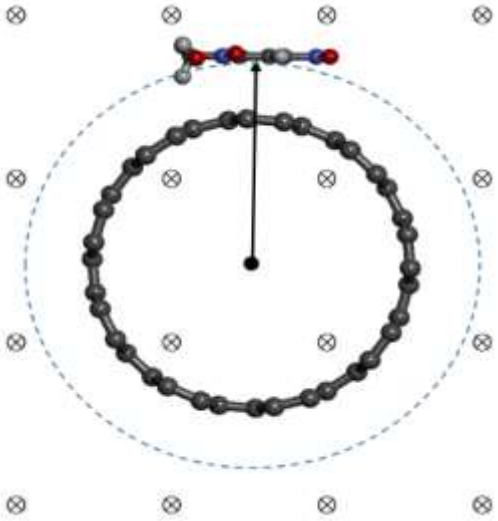
2.4. MECANISMO DE DETECÇÃO EXPLOSIVO

O CNT é uma estrutura cilíndrica que consiste em átomos de carbono cujas propriedades da estrutura de carbono alotrópico oferecem aplicações como sensores químicos, ópticos, biológicos ou mecânicos [94,95]. Lene Hau e seu grupo de pesquisa [96], conseguiram aprisionar átomos de Rubídio em um CNT em ziguezague efeito evanescente de atração entre o átomo e CNT, quando uma corrente elétrica constante é aplicada em seu interior [97,98]. Esse efeito evanescente ocorre entre as interações dos átomos frios [99]. Com o advento dessa nova tecnologia, átomos e moléculas podem ser armazenados a temperaturas próximas ao nível de 1 mK. Neste trabalho, um CNT do tipo “armchair”, como vemos na Figura 2, com 99,69 Å e medindo 12,211 Å de diâmetro [100], foi selecionado [101,102]. Ele foi escolhido por possuir características de um condutor elétrico [103,104], e por este motivo produzir mais corrente elétrica induzida por um campo elétrico externo constante (EF) no CNT e, consequentemente, um maior efeito evanescente, fazendo com que todas as moléculas sejam atraídas pela parede do CNT [105,106] e girar em torno do mesmo. Nanotubos de simetria em ziguezague também foram usados, mas sem sucesso, porque são semicondutores, produzindo uma corrente elétrica muito insignificante [107].

Figura 2 - CNT com campo elétrico uniforme interagindo com a molécula do TNT: (a) longitudinal e (b) transversal



(a)

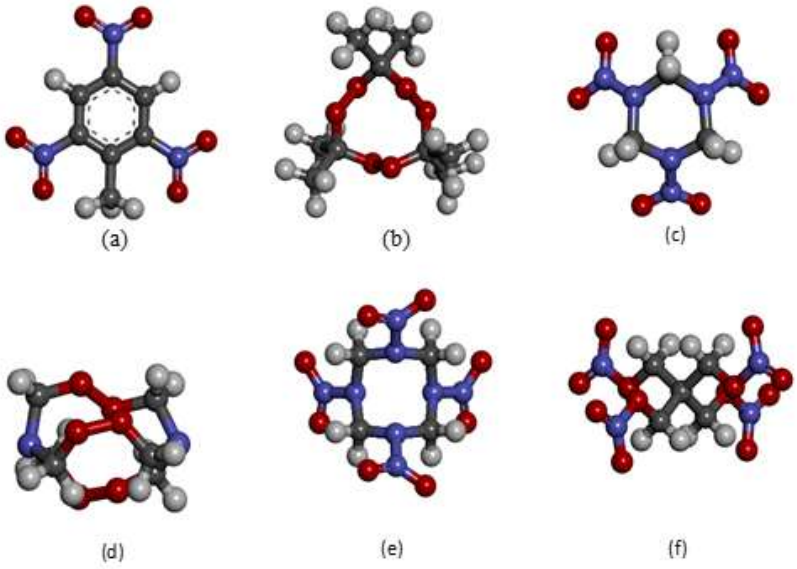


(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 3 mostra seis moléculas explosivas que foram selecionadas devido as suas características altamente importantes, tais como 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), triperóxido de triacetona (TATP), hexogênio (RDX), hexametileno triperóxido diamina (HMTD), octógeno (HMX) e pentaerythritol tetranitrate (PETN) [108,109].

Figura 3. Moléculas explosivas usadas: a) TNT; b) TATP; c) RDX; d) HMTD; e) HMX e f) PETN



Fonte: Elaborada pelo autor.

O TNT é um dos explosivos mais utilizados no mundo, e as moléculas de RDX, HMX e PETN são os principais componentes dos explosivos plásticos, representando uma ameaça significativa para a segurança pública [110,111]; sabendo-se também que é difícil detectar devido à sua baixa volatilidade e fraca capacidade de retirada de elétrons [112,113]. O TATP é, além disso, um explosivo caseiro fácil de produzir, que é amplamente usado por terroristas [114,115].

O Hexametileno triperóxido diamina (HMTD) é um produto caseiro comum, explosivo, e tem sido usado em um grande número de ataques terroristas em todo o mundo. É bastante sensível ao choque e à fricção, e relativamente estável e barato [116;117].

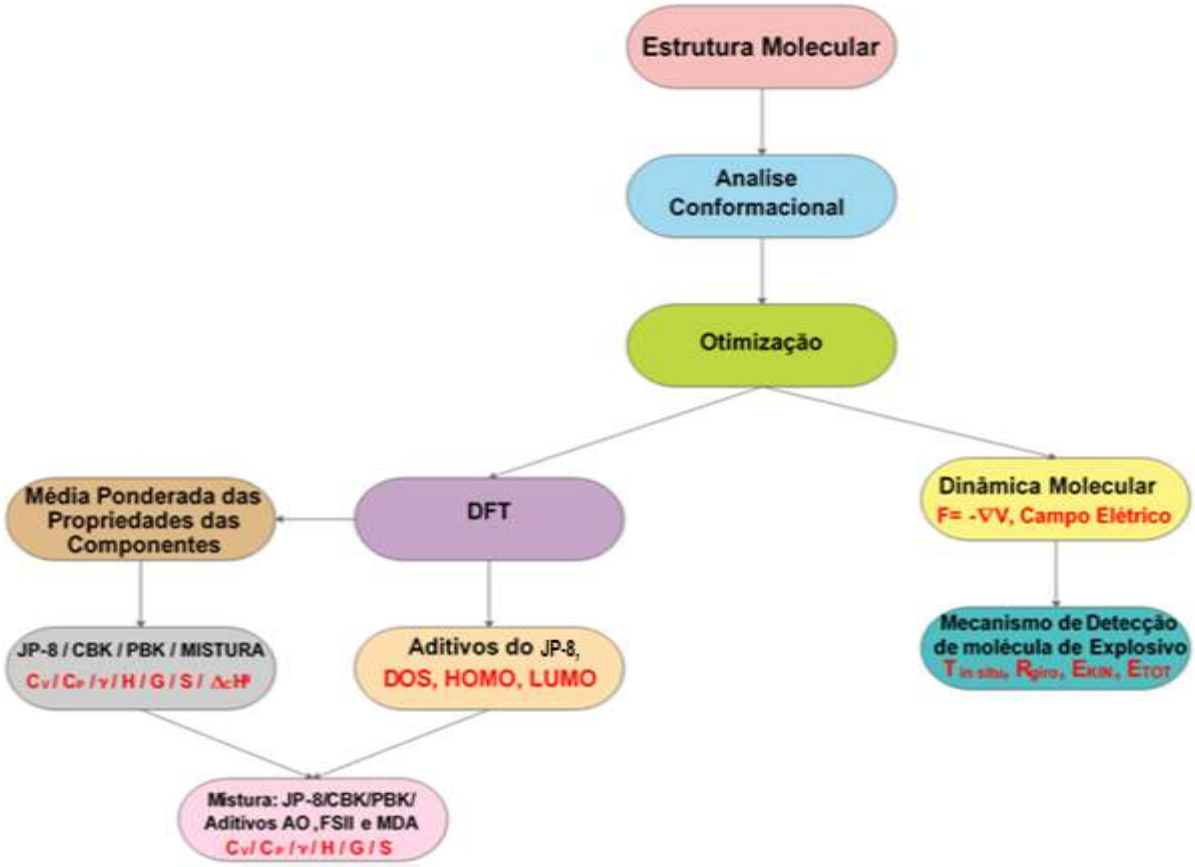
A estrutura molecular do HMX, também chamado de octógeno, faz dele um dos explosivos químicos mais potentes fabricados; mais difícil de produzir do que a maioria, o que o restringe a aplicações muito restritas de propelentes militares e de foguete sólido [118,119]. O tetranitrato de pentaeritritol (PETN) está entre os materiais explosivos mais poderosos disponíveis. É o éster nitrato de pentaeritritol e tem sido utilizado em vários ataques terroristas [120,121].

Neste trabalho utilizamos a simulação clássica da Dinâmica Molecular (MD) para estudar a interação entre a CNT e essas seis moléculas explosivas, variando a EF. Estamos analisando as seguintes grandezas: energia cinética (E_{KIN}), energia total (E_{TOT}), temperatura *in situ*, variação da entropia molar (ΔS) e o raio entre o centro da CNT e o centro de massa das moléculas.

3. METODOLOGIA

Esta tese está dividida em quatro áreas distintas de estudo, a primeira trata das propriedades dos potenciais termodinâmico do JP-8 e do CBK e PBK, dos aditivos do JP-8, aditivos da PS-6 e do mecanismo de detecção das moléculas de explosivos. O Seu mecanismo de estudo nestas quatro áreas são descrito através do fluxograma (Figura 4) o qual fornece uma visão global, buscando uma representação teórica de como funciona o processo de estudo, Essa ferramenta é extremamente importante, pois para melhorar um processo, é necessário medir, e para medir, é preciso mapear, sendo essa a principal função do fluxograma.

Figura 4: Fluxograma da metodologia geral desenvolvida neste trabalho.



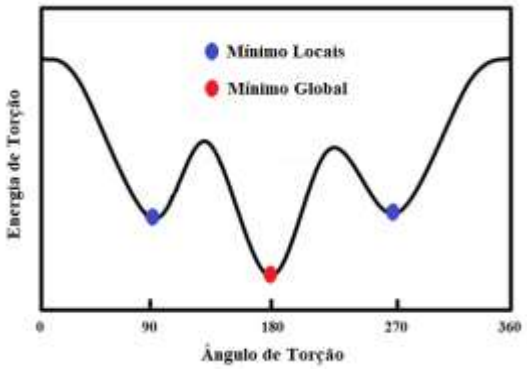
FONTE: Elaborada pelo autor.

3.1. PROPRIDADES TERMODINÂMICA: JP-8, CBK E PBK

Inicialmente, foram modeladas todas as estruturas moleculares dos componentes majoritários do querosene JP-8 [122], assim como os componentes do CBK e do PBK,

apresentadas por Llamas *et al* [79], utilizando hyperchem 7.5. Após essa etapa foi realizada a análise conformacional de cada uma das estruturas moleculares [123], onde ângulos de torsão e de ligação das moléculas foram perturbados randomicamente com o objetivo de verificar qual é o conjunto de torção, das ligações moleculares de menor energia. A Figura 4 ilustra, de forma esquemática, o escaneamento conformacional. A energia de uma determinada geometria molecular é calculada para várias conformações, utilizando a teoria da mecânica clássica, com o objetivo de calcular o mínimo global de energia da molécula, ou seja, a conformação molecular que mais se aproxima da forma natural da molécula e, portanto, que melhor a representa. Deste modo, podemos dizer que corresponde à uma etapa de minimização de energia.

Figura 5 – Análise conformacional e a busca pelo mínimo global



Fonte: Elaborada pelo autor.

Posteriormente, foi realizado o cálculo de otimização da geometria molecular, que corresponde à minimização de energia através do método DFT, com funcional híbrido B3LYP [24,25], e o conjunto de bases 6-311++G(d,p), para obtermos a segunda minimização de energia das geometrias moleculares. Após a etapa de otimização molecular foram realizados os cálculos das frequências fundamentais das moléculas, onde os modos de vibração molecular para as frequências RAMAN foram obtidos. Para aplicar os cálculos das frequências foram usados os mesmos parâmetros de funcional e conjunto de bases citados anteriormente para a otimização. Os cálculos das frequências foram simulados pelo software Gaussian 09W [124], obtendo-se as propriedades termodinâmicas de cada um dos componentes moleculares majoritários dos combustíveis estudados neste trabalho. Tais propriedades foram: energia térmica ***(U)***, entalpia ***(H)***, entropia ***(S)*** e a energia livre de Gibbs

(G). Todas as simulações foram repetidas para temperaturas na faixa de 0.5K - 1500K e pressão constante de 1atm, com a finalidade de obter dados sobre como as propriedades termodinâmicas se desenvolvem em função da temperatura [48,49].

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

Portanto, considerando todas as etapas de simulações, otimizações e minimizações de energia, onde houveram simulações individuais de cada molécula, foi necessário o uso das médias ponderadas das propriedades termodinâmicas de cada componente estudado, como mostrado na equação 1, para representar as propriedades médias referentes às misturas do JP-8 com CBK e o PBK, sendo que mi é a fração mássica do i-ésimo componente majoritário do JP-8, CBK e PBK, apresentada neste trabalho.

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^{n} m_i} \quad . \tag{1}$$

Não foram observadas frequências imaginárias Raman e infravermelho [125,126] durante o cálculo das frequências fundamentais, para nenhuma estrutura molecular, indicando que as geometrias foram bem otimizadas e realmente se encontraram, cada uma, em seu mínimo global de energia.

Não foram observados valores imaginários de frequência Raman e infravermelho [125,126] durante os cálculos, onde consideramos que as geometrias moleculares foram modeladas, e foi feito um escaneamento para achar os seus mínimos globais na fase gasosa e em equilíbrio químico [127-128].

A Tabela 2 apresenta a composição percentual dos CBK e PBK, mostrando que, para ambos os combustíveis, o principal componente é o laurate de metila, seguido pelo caprylate de metila, em uma quantidade muito menor [79].

Tabela 2 - Perfis FAME do bioquerosene do CBK e PBK [79]

MOLÉCULAS	FAME'S	FORMULA MOLECULAR	CBK	PBK
M_1	Caprilato de metila	$C_9H_{18}O_2$	17,3	3,6
M_2	Caprato de metila	$C_{11}H_{22}O_2$	7,0	3,5
M_3	Laurato de metila	$C_{13}H_{26}O_2$	66,7	90,8
M_4	Miristato de metila	$C_{15}H_{30}O_2$	8,9	2,1
M_5	Palmitato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$	0,1	-
M_6	Estearato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$	-	-
M_7	Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$	Traços	-
M_8	Linoleato de metila	$C_{19}H_{34}O_2$	-	-

Todas as composições foram normalizadas para 100% em peso.

Fonte: A. Llamas et al (2012).

A Tabela 3 apresenta dados sobre a composição do combustível de aviação JP-8. Este combustível consiste numa combinação complexa de hidrocarbonetos com um número de carbonos variando entre 8 e 16, com a estrutura dos compostos orgânicos classificados como parafínicos e aromáticos, produzida por destilação do petróleo bruto, com faixa de destilação compreendida entre 150°C e 290°C [122].

Tabela 3 - Composição e fração percentual do JP-8 [122]

MOLÉCULAS	**COMPONENTES**	**FORMULA MOLECULAR**	**PESO (%)**
M_1	ISOOCTANO	C_8H_{18}	3,66
M_2	METILCICLOHEXANO	C_7H_{14}	3,51
M_3	M-XILENO	C_8H_{10}	3,95
M_4	CYCLOOCTANO	C_8H_{16}	4,54
M_5	DECANO	$C_{10}H_{22}$	16,08
M_6	BUTILBENZENO	$C_{10}H_{14}$	4,72
M_9	DODECANO	$C_{12}H_{26}$	22,54
M_{10}	1-METILNAPHTALENO	$C_{11}H_{10}$	3,49
M_{11}	TETRADECANO	$C_{14}H_{30}$	16,87
M_{12}	HEXADECANO	$C_{16}H_{34}$	12,22

Fonte: C. V. Brome (1998).

Foram feitos cálculos baseados na DFT para as moléculas majoritárias na composição do querosene JP-8 e dos biocombustíveis CBK e PBK, a fim de reproduzir suas

propriedades termodinâmicas, a partir da média ponderada das propriedades dos seus componentes [79]. Além disso, foram estimadas as propriedades das misturas de bioquerosene com o JP-8 para várias proporções.

Para o cálculo das propriedades termodinâmicas consideradas, utilizou-se o modelo do gás monomolecular poliatômico onde, para cada componente majoritário dos combustíveis investigados, foi gerada a função de partição das moléculas, de acordo com o enseble canônico da termodinâmica estatística [63]. Assim, as simulações realizadas baseiam-se em sistemas gasosos não-interagentes, o que pode ser uma boa aproximação para descrever as propriedades de combustíveis mais pesados durante a sua etapa de injeção na câmara de combustão. Isso ocorre porque neste estágio o combustível tem baixa densidade volumétrica devido à sua elevada temperatura, geralmente na faixa de 298,15K – 498,15K, e também devido ao processo de pulverização durante a injeção, que reduz ainda mais a sua densidade volumétrica [129].

Agora definiremos uma grandeza X, que poderá assumir as características de algumas propriedades termodinâmicas, tal como, o calor específico à pressão constante (C_P), a entalpia molar (H), a energia livre de Gibbs (G) e a entropia molar (S). Em seguida, calcularemos a variação desta grandeza, representada por ΔX, em um determinado intervalo de temperatura, que definiremos a seguir. O primeiro ponto é quando a temperatura for a temperatura ambiente, a um valor aproximado de 298,15K, e o segundo ponto é quando a temperatura for de autoignição, com um valor aproximado de 483,15K. Portanto, quando submetida na câmara de combustão a uma pressão P=1 atm, temos:

$$\Delta X = X(T = 483{,}15K) - X(T_0 = 298{,}15K). \tag{2}$$

3.2. ADITIVOS DO JP-8

Nesta etapa, foram calculadas as propriedades termodinâmicas molares do JP-8 e dos aditivos de aviação, FSII, AO e MDA, com o objetivo de obtermos os potenciais termodinâmicos. Tais como, a energia térmica (U), a entalpia (H), a entropia (S) e a energia livre de Gibbs (G). Além destas propriedades, analisamos o cálculo do calor específico a pressão constante, CP. Não foram observados valores imaginários de frequências espectroscópicas [130,131], em qualquer molécula, durante os cálculos de frequências fundamentais, afirmando que as geometrias moleculares foram muito bem otimizadas. Todas as simulações foram realizadas para temperaturas em 0.5 – 1500K e pressão constante de

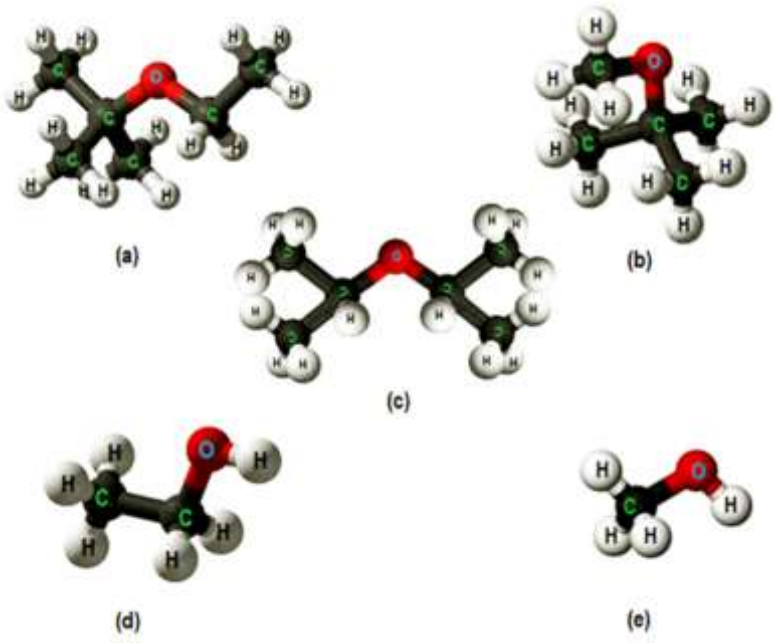
1atm, em fase gasosa e no equilíbrio termodinâmico, desconsiderando as interações intermoleculares [132,133].

A energia dos orbitais moleculares de fronteiras (HOMO e LUMO), e a diferença de energia entre eles (GAP), foram utilizadas para correlacionar a sua estrutura, estabilidade e a reatividade das moléculas A densidade eletrônica e a orientação espacial dos Orbitais Moleculares de Fronteiras (OMF) – HOMO e LUMO, foram visualizados através da interface do mesmo programa.

3.3. ADITIVOS DA GASOLINA

Cálculos de química computacional foram realizados para obter as propriedades termodinâmicas da gasolina misturada com alguns aditivos antidetonantes. Todas as simulações foram realizadas considerando gasolina na fase gasosa, onde cada componente principal da gasolina PS-6 [134,135] foi simulado individualmente, além dos seguintes antidetonantes: ETBE, MTBE, DIPE, Etanol e Metanol. A Figura 6, mostra as estruturas moleculares de cinco aditivos antidetonantes da gasolina, que foram investigados neste estudo:

Figura 6 - Estruturas moleculares de cinco aditivos: a) ETBE, b) MTBE, c) DIPE, d) Etanol e e) Metanol



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesta parte, para cada estrutura molecular, foi utilisado o método da Mecânica Molecular (MM +) [136-137] para calcular a minimização inicial da energia molecular (analise Conformacional). Em seguida, realizamos a otimização geométrica de todas as estruturas moleculares, individualmente, para cada estrutura molecular através de dois métodos a DFT: B3lyp/6311++G (d, p) [138,139] e CBS-QB3 [140,141], não apresentando frequências imaginárias; o que, de acordo com a literatura [142], indica que todas as estruturas moleculares simuladas foram otimizadas em um grau mais preciso.

Assim como os cálculos de DFT foram aplicados individualmente a cada aditivo e majoritário que compõem a gasolina PS-6, as propriedades termodinâmicas da gasolina e mistura de gasolina/aditivo foram estimadas, fazendo uso da média ponderada para as quantidades obtidas de cada componente molecular. Para esta estimativa, suas frações percentuais dentro da mistura foram levadas em consideração.

3.4. MECANISMO DE DETECÇÃO EXPLOSIVO

Um CNT tipo “armchair” [143-144] foi projetado utilizando o software Avogadro [145], pelo fato de possuir características de ser um bom condutor de corrente elétrica. Podemos afirmar que quanto maior for a corrente elétrica dentro do CNT, este produzirá um campo magnético suficiente para gerar um campo evanescente para colocar a molécula explosiva girando em torno desta CNT. Além disso, tentamos usar o ziguezague CNT, que é um semicondutor, mas não há campo elétrico suficiente para girar uma molécula explosiva, apenas átomos individuais. O método de Polak-Ribiere foi usado com um gradiente conjugado de 0,01 kcal/(Å.mol) para atingir sua conformação mais estável. Após otimização a vácuo, o CNT obteve uma energia de 4131,69 kcal/mol. A CNT possui 1296 átomos de carbono com 99,69 Å de comprimento e 12,06 Å de diâmetro.

Cada molécula de ***TNT***, ***TATP***, ***RDX***, ***HMTD***, ***HMX*** e ***PETN*** foi adicionada individualmente a uma distância na vizinhança da parede externa e centro da CNT, de tal forma que não houve repulsão entre a parede da CNT e as moléculas [146-147], usando como ponto de referência o centro do CNT para medir o raio entre ele e o centro de massa das moléculas de acordo com a Figura (2b). Variando o EF de 10^{-5} a.u. para 1 a.u. longitudinalmente na estrutura do CNT, e diluindo-o nas extremidades abertas, a temperatura inicial foi fixada em 1 mK (Figuras 2a e 2b) e a simulação de dinâmica molecular foi realizada utilizando o software Hyperchem 7.5, de acordo com a metodologia proposta por

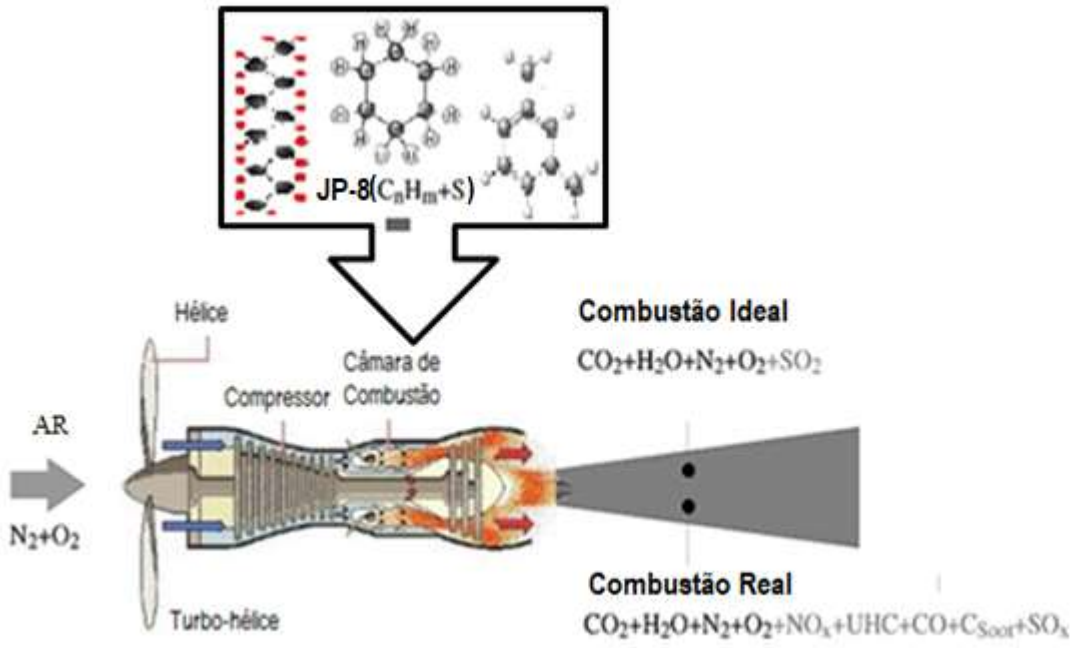
Neto [148-149], a CNT sendo extremamente longa em relação às suas moléculas, de acordo com o sistema Lene Hau.

3.5. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E APROXIMAÇÕES

Uma vez iniciados os cálculos das frequências fundamentais, estudamos inicialmente o efeito da temperatura nas propriedades termodinâmicas das moléculas do JP-8, CBK e PBK. Uma vez que todas as simulações foram realizadas, considerando o modelo do ensemble canônico para o modelo do gás ideal poliatômico [150].

Para o JP-8, CBK e PBK foram investigadas as propriedades termodinâmicas, a partir da temperatura ambiente (293K, 15K), até a temperatura média de ignição dentro da câmara de combustão (483K, 15K), durante a etapa de injeção do combustível, vide Figura 7, onde o gás combustível encontra-se com baixa densidade devido a sua pulverização dentro da câmara de combustão [151].

Figura 7 - Câmara de combustão durante a etapa de injeção do combustível



Fonte: Adaptado de A. Döpelheuer (2012).

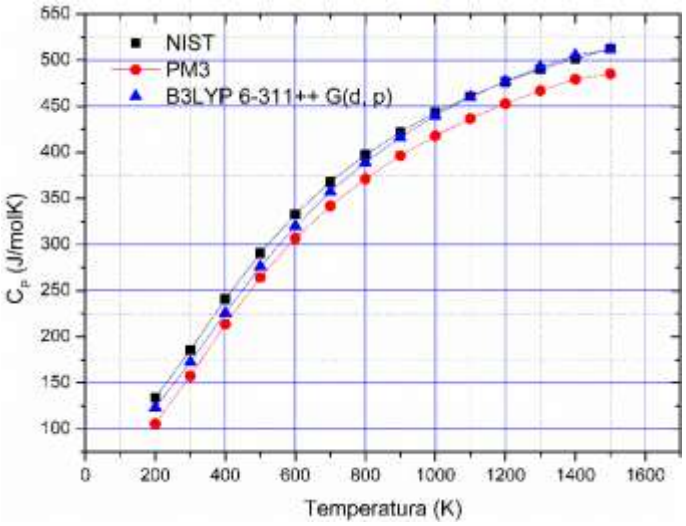
4. RESULTADO E DISCUSSÕES

4.1. PROPRIEDADES TERMODINÂMICA: JP-8, CBK E PBK

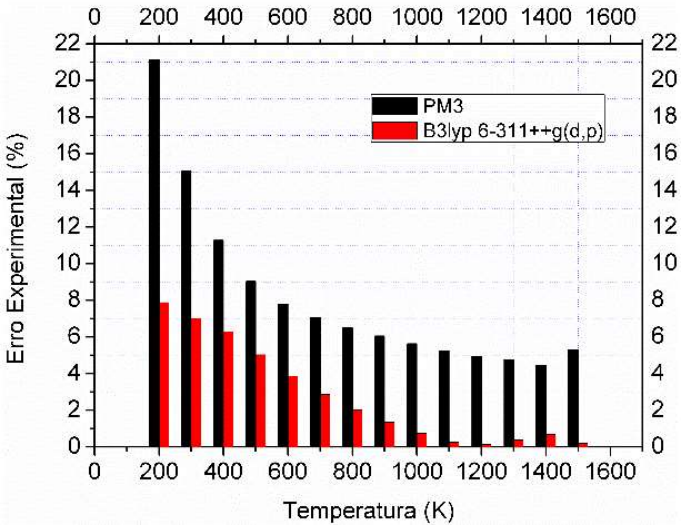
4.1.1. Comparação teórica e experimental do C_P versus temperatura

A Figura 8.a apresenta as curvas de C_p, de JP-8, obtidas a partir de dados empíricos fornecidos pelo NIST [152]; tais curvas são comparadas aos valores estimados a partir dos métodos B3lyp/6-311++G(d,p) e PM3. Os resultados obtidos por ambos os métodos acompanham a curva gerada a partir dos valores do NIST.

Figura 8 – a) B3lyp / 6-311 ++ g (d, p), PM3 e dados empíricos do NIST do calor específico do molar de JP-8 na fase gasosa versus temperatura; b) erro percentual versus temperatura



(a)



(b)

Fonte: Elaboradas pelo autor.

Quando analisamos as Figuras 8.a e 8.b, observamos que os resultados do método B3lyp/6-311++g(d,p) apresentam melhor aproximação dos valores experimentais, onde notamos que, em algumas posições, para temperaturas acima de 1000K, as curvas do B3lyp/6-311++g(d,p) (teórica) e do NIST (experimental), chegam a se sobrepor, ou seja, coincidem. Tal resultado está associado ao fato de que para temperaturas mais elevadas, a aproximação do sistema gasoso não-interagente se torna ainda mais precisa.

Na Figura 8.b são apresentados os erros percentuais dos dois métodos (B3lyp/6-311++g(d, p) e PM3), em relação aos valores gerados a partir do NIST e para várias temperaturas de simulação. Podemos observar que para todas as faixas de temperatura o método B3lyp / 6-311++ g(d,p) apresenta melhor precisão que o PM3 na predição do Cp, tal que o maior erro percentual verificado para o B3lyp/6-311++g(d,p) foi de, aproximadamente, 8%, quando T=200K, enquanto que, para o método PM3, nesta mesma temperatura, o erro foi de, aproximadamente, 21,2%, sendo o maior obtido por esse método. Um resultado interessante é que, para ambos os métodos, o erro decai de forma exponencial com o aumento da temperatura, apresentando elevação apenas para as temperaturas de 1400K e 1500K, o que se deve às limitações da derivada numérica da equação 1.

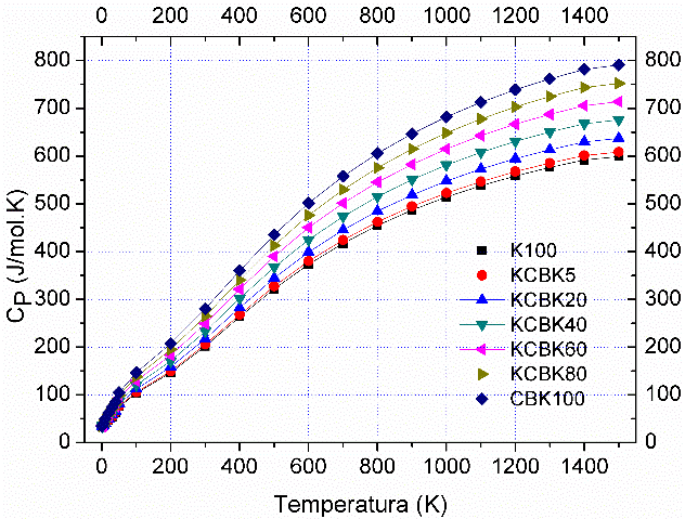
Assim, o método B3lyp/6-311++g(d,p) se apresenta como o método mais preciso para esse tipo de predição termodinâmica, de modo que, a partir de 1100K, os seus resultados são significativamente mais próximos aos obtidos a partir do NIST, apresentando um erro pequeno, da ordem de 0,33%, uma vez que, na temperatura citada é pouco provável a formação de combustível na forma de gotículas dentro da na câmara de combustão. Quanto ao método PM3, embora não demostre boa precisão, tem a vantagem de apresentar melhor custo computacional, podendo computar as moléculas do querosene e bioquerosene com alta rapidez, se comparado ao B3lyp/6-311++g(d,p).

4.1.2. C_P para as misturas Bioquerosene/ Querosene

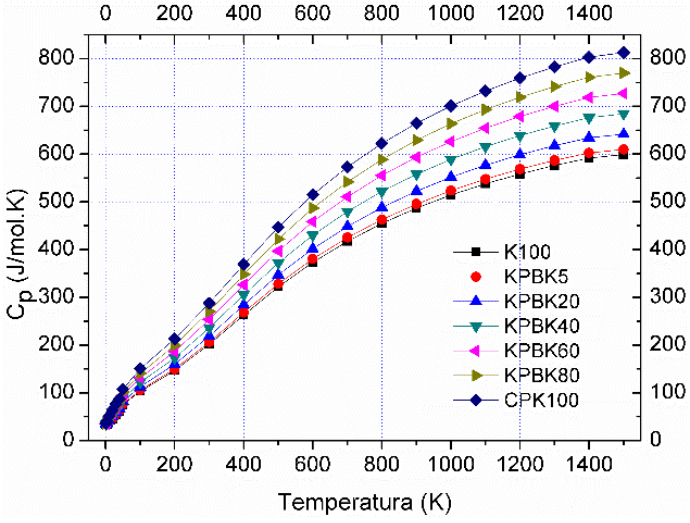
O valor calculado do C_P para cada molécula majoritária dos combustíveis investigados foi obtido a partir da diferenciação numérica de valores de entalpia em relação

à temperatura, gerados durante o cálculo das frequências. A Figura 9 mostra os valores do C_P para as misturas do JP-8, com CBK e o PBK para várias proporções, todas na faixa de temperatura de 0,5K a 1500K. Verificamos que a adição do CBK ou PBK nas proporções de 5%, 20%, 40%, 60% e 80% ao JP-8 são capazes de aumentar o C_P do JP-8, tal como já era esperado, devido a resultados experimentais da literatura [153].

Figura 9 - Cp versus temperatura pelo método DFT em fase gasosa, em equilibrio, para o JP-8 e nas misturas com: a) CBK; e (b) PBK



(a)



(b)

Fonte: Elaboradas pelo autor.

Estes aumentos ocorrem em praticamente todas as temperaturas consideradas nas simulações, entretanto, observamos que para temperaturas muito baixas, próximas de 0K, o modelo do ensemble canônico sugere que o C_P das diferentes misturas converge para valores próximos 35,01 $J.mol^{-1}\ K^{-1}$. Isso ocorre para a mistura do JP-8, tanto com o CBK, quanto com o PBK. Portanto, pode-se sugerir que a adição de bioquerosene ao JP-8, aumenta a sua capacidade calorífica, tornando-o mais suscetível a aquecimento.

Com base na equação 2 podemos estimar a variação do calor específico a pressão constante (ΔC_p) decorrente do aquecimento sofrido pelas misturas, causando o aumento da temperatura de 298,15K a 483,15K (temperatura da câmara de combustão), para cada curva, apresentada por nós nas Figuras 9.a e 9.b. Os aumentos na variação do calor específico molar da mistura do JP-8, com 5% de bioquerosene de coco (CBK5), e do querosene JP-8, com 5% de bioquerosene de amêndoa de palma (PBK5), são, respectivamente, $\Delta C_{p,CBK5}$ = 121,98 $Jmol^{-1}K^{-1}$ e $\Delta C_{p,PBK5}$ = 122,20 $Jmol^{-1}K^{-1}$. Então, os valores das variações do calor específico (ΔC_p) do CBK, para os sete combustíveis estudados neste trabalho, estão de acordo com a seguinte sequência:

$$\Delta C_{p,JP\text{-}8} < \Delta C_{p,CBK5} < \Delta C_{p,KCBK20} < \Delta C_{p,CBK40} < \Delta C_{p,CBK60} < \Delta C_{p,CBK80} < \Delta C_{P,CBK}.$$

E, de maneira similar, calculamos o ΔC_p para as misturas envolvendo o PBK, para as composições de combustíveis estudados, que são apresentadas através da seguinte sequência:

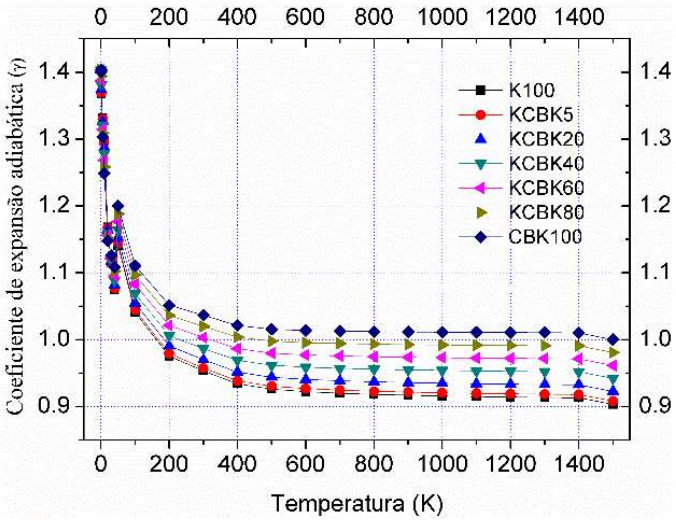
$$\Delta C_{p,JP\text{-}8} < \Delta C_{p,PBK5} < \Delta C_{p,PBK20} < \Delta C_{p,PBK40} < \Delta C_{p,PBK60} < \Delta C_{p,PBK80} < \Delta C_{p,PBK}.$$

Foi observado que quanto maior for a concentração de bioquerosene, seja de CBK ou de PBK, maior será a sua ΔC_P, ou seja, maior será a quantidade de calor recebida para aquecer o sistema. Portanto, o bioquerosene é responsável pelo aumento da capacidade calorífica do querosene.

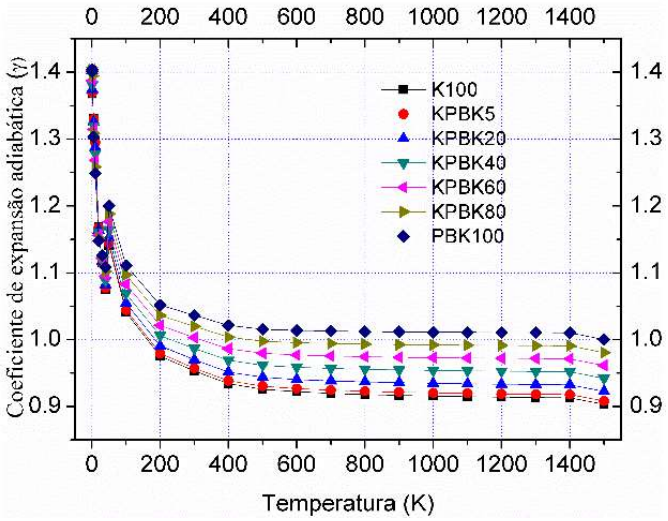
O coeficiente de expansão adiabática para gases de baixa densidade é a razão entre os calores específicos a pressão (C_P) e a volume constante (C_V). Para os gases considerados, tal coeficiente representa indiretamente os graus de liberdade do sistema, nesse caso, das moléculas que compõem o gás combustível, sendo o coeficiente inversamente proporcional

a essa quantidade. É interessante observar que, a medida que se aumenta a quantidade de bioquerosene na sua mistura com o JP-8, ocorre o aumento do coeficiente de expansão, tanto para o CBK, quanto para o PBK. Tal resultado indica que o bioquerosene torna o JP-8 mais estável, de modo que é reduzida a agitação molecular dos seus componentes. Macroscopicamente, tal comportamento indica que as moléculas, na mistura JP-8 mais bioquerosene, são menos vulneráveis ao aquecimento, apresentando assim, maior resistência mecânica ou "dureza", conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 - Coeficiente de expansão adiabática versus temperatura do JP-8 com: a) CBK; e b) PBK



(a)



(b)

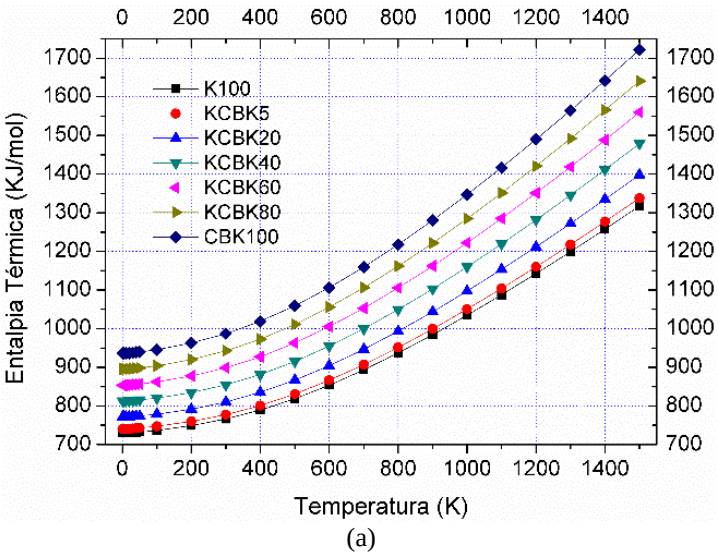
Fonte: Elaboradas pelo autor.

4.1.3. Entalpia Molar

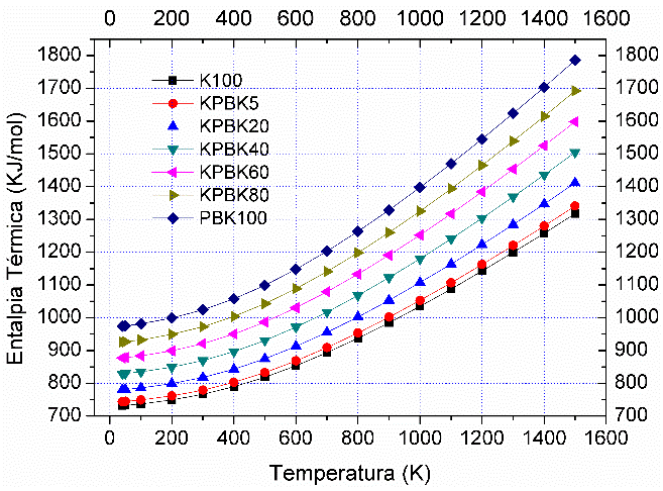
As frequências espectroscópicas calculadas para cada uma das moléculas usadas, foram essenciais para caracterizar algumas propriedades termodinâmicas dos combustíveis estudados. Entre estas propriedades temos as seguintes grandezas molares: energia interna, entalpia (H) [154], energia livre de Gibbs (G) [155] e a entropia das moléculas majoritárias destes combustíveis [156]. Uma vez obtidas as propriedades dos componentes, pode-se estimar, através da média ponderada, as propriedades das misturas. A Figura 11 mostra as curvas da entalpia térmica molar.

Observamos que a adição de CBK ou PBK, nos fornece diferentes valores da entalpia do JP-8, sendo que o PBK se mostra mais eficaz neste aumento, conforme podemos verificar pelas curvas obtidas na Figura 11, se comparado ao CBK. Também foi observado que a variação positiva de entalpia é proporcional ao aumento de temperatura.

Figura 11- Entalpia térmica molar na fase gasosa, em função da temperatura para a mistura do JP-8 com os bioquerosene a) CBK; e b) PBK



(a)



(b)

Fonte: Elaboradas pelo autor.

Foi calculada a variação da entalpia molar (ΔH), ainda com base na equação 2, para cada curva apresentada de CBK e PBK, da Figura 12. a. Tal variação corresponde à mudança de estado do gás combustível quando submetido a condições similares no interior da câmara de combustão durante a etapa de injeção, onde a pressão é, aproximadamente, 1 atm e a variação de temperatura é 298,15K a 483,15K. Esta variação foi estimada para cada uma das curvas apresentadas, para as misturas mencionadas, com diferentes proporções dos combustíveis estudados. Para a adição do bioquerosene CBK ao JP-8, na faixa de temperatura supracitada, temos que:

$$\Delta H_{Jp\text{-}8} < \Delta H_{CBK5} < \Delta H_{CBK20} < \Delta H_{CBK40} < \Delta H_{CBK60} < \Delta H_{CBK80} < \Delta H_{CBK}.$$

Similarmente, com a adição do PBK, verificamos que:

$$\Delta H_{JP\text{-}8} < \Delta H_{PBK5} < \Delta H_{PBK20} < \Delta H_{CPK40} < \Delta H_{PBK60} < \Delta H_{PBK80} < \Delta H_{PBK}.$$

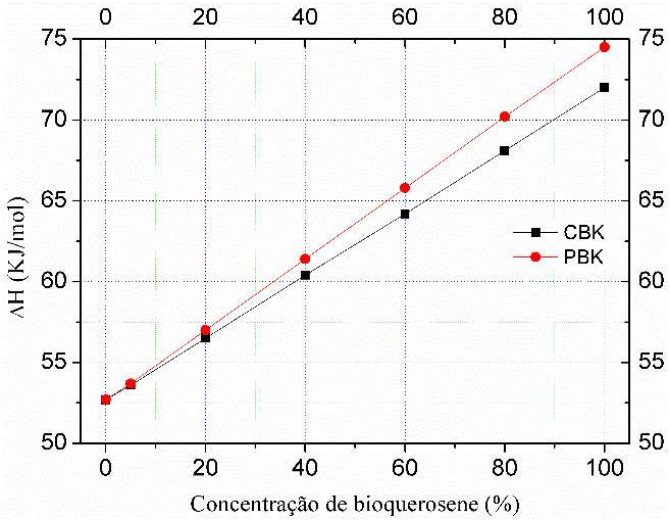
Portanto, podemos observar que a variação de entalpia devido a adição de ambos os biocombustíveis estudados foi positiva, ou seja, $\Delta H > 0$, o que significa que tanto a adição de CBK quanto de PBK, têm a tendência de sofrer reações endotérmicas quando submetidos a um aumento de temperatura. Na Figura 12.b mostramos a variação do percentual da entalpia térmica molar para cada uma das sete curvas obtidas da mistura do JP-8 com a adição de CBK e PBK, de acordo com a seguinte sequência para o CBK:

$\Delta H_{\%,JP-8} < \Delta H_{\%,CBK5} < \Delta H_{\%,CBK20} < \Delta H_{\%\ CBK40} < \Delta H_{\%,CBK60} < \Delta H_{\%,CBK80} < \Delta H_{\%,CBK,}$

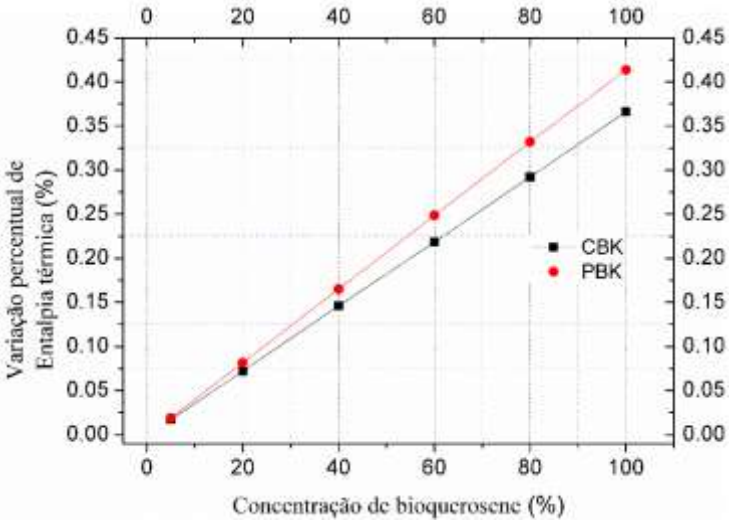
e para o PBK:

$\Delta H_{\%,JP-8} < \Delta H_{\%,PBK5} < \Delta H_{\%,PBK20} < \Delta H_{\%,CPK40} < \Delta H_{\%,PBK60} < \Delta H_{\%,PBK80} < \Delta H_{\%,CPK}$.

Figura 12 - a) Variação da entalpia térmica molar para CBK e PBK; e b) Variação dos percentuais da entalpia térmica molar do CBK e PBK



(a)



(b)

Fonte: Elaboradas pelo autor.

4.1.4. Processo de combustão: JP-8, CBK e PBK

Como descrito anteriormente na metodologia, para realizar a predição da entalpia de combustão ($\Delta_c H^{\circ}_{gas}$) das misturas de JP-8 com os bioquerosenes CBK e PBK foram, inicialmente, realizados cálculos para cada molécula majoritárias na composição do JP-8, CBK e PBK. Estes procedimentos foram realizados com base nos valores da entalpia de formação obtidos a partir dos cálculos de frequência. A entalpia foi gerada para cada espécie química que participa da combustão de hidrocarbonetos, tal como mostrado nas equações (3) e (4) referente a combustão completa, sendo a primeira equação aplicada aos componentes do JP-8 e a segunda, aplicada aos componentes do bioquerosene, os quais possuem oxigênio em suas cadeias:

$$C_{\alpha}H_{\beta} + (\alpha + \frac{\beta}{4})O_2 \rightarrow \alpha CO_2 + \frac{\beta}{2}H_2O + \Delta_c H^{\circ}_{gas}, \quad (3)$$

$$C_{\alpha}H_{\beta}O_2 + (\alpha + \frac{\beta}{4} - 1)O_2 \rightarrow \alpha CO_2 + \frac{\beta}{2}H_2O + \Delta_c H^{\circ}_{gas}. \quad (4)$$

A entalpia de combustão é a diferença entre a entalpia de formação dos produtos da reação e a entalpia de formação dos reagentes, quando ambos se encontram na temperatura e pressão Padrão. Para essa predição, consideramos que a reação de cada componente foi completa em um processo em regime permanente. A entalpia de formação é a energia necessária para que um composto seja formado a partir de seus elementos estáveis em um dado estado termodinâmico. Este conceito pode ser usado para se estimar a entalpia de combustão. Para calcular a entalpia de formação de um produto, atribuímos o valor de referência zero à entalpia de formação de todos os elementos estáveis (O_2, N_2, H_2, C e S) com 298,15K a 1 atm.

A Tabela 4 apresenta as entalpias de combustão calculadas pelo método DFT com B3lyp/6-311++G(d,p) e pelo método semi-empírico PM3 para o JP-8 (Eq.3), CBK e PBK (Eq. 4); cada molécula majoritária calculada foi comparada com suas medidas experimentais. Para cálculos referentes ao JP-8, verificou-se que o funcional B3lyp/6-

311++g(d,p) apresenta erro relativo mínimo da ordem de 5,94%. Já para o funcional G4, tem-se um erro relativo máximo de aproximadamente 6,67%.

Tabela 4 - Entalpia de combustão ($\Delta_C H^0$), obtida através das funcionais listadas na primeira coluna, para a temperatura de 298,15 K. O desvio percentual foi obtido em relação ao valor experimental, conforme consta na Tabela 1

Funcional	$(\Delta_C H^0)_{Teo}^{JP-8}$	$(\Delta_C H^0)_{Exp}^{JP-8}(ER\%)$	$(\Delta_C H^0)_{Teo}^{CBK}$	$(\Delta_C H^0)_{Exp}^{CBK}(ER\%)$	$(\Delta_C H^0)_{Teo}^{PBK}$	$(\Delta_C H^0)_{Exp}^{PBK}(ER\%)$
B3lyp 6-311++g(d,p)	40,25	5,94	38,36	1,85	39,27	4,51
B3lyp 6-31+g(d)	39,84	6,93	38,51	2,25	39,53	5,22
CBS-QB3	39,99	6,57	38,83	3,11	41,00	9,12
G3	40,23	6,01	39,81	5,71	42,27	12,51
G4	39,95	6,67	40,20	6,76	42,74	13,75
G3/G4	40,09	6,33	40,00	6,23	42,50	13,13
PM3	37,67	11,98	40,50	7,55	42,90	14,20

Fonte: Elaborada pelo autor.

Por outro lado, para o CBK, para o funcional B3lyp 6-311++g(d.p) verificou-se um erro relativo mínimo da ordem de 1,85%; enquanto que para a funcional G4, o maior erro relativo obtido foi da ordem de 6,23%. Finalmente, para o cálculo da entalpia de combustão para os PBK, obteve-se que, utilizando o funcional B3lyp/6-311++g(d.p), tal propriedade apresenta erro relativo mínimo de 4,51%, e para o funcional G4, o maior erro relativo é da ordem de 13,13%. Finalmente, para o método PM3, verificou-se valores muito altos para o erro relativo, da ordem de 11,98%, para o JP-8, 7,55% para CBK, e de 14,20% para o PBK.

De todos os hidrocarbonetos apresentados no JP-8, CBK e PBK, observamos que os parafínicos são os que oferecem as melhores características de combustão, o que é mais desejável para a limpeza de combustíveis para jatos. Além disso, podemos concluir que o erro destes cálculos foi alto porque ocorreu, provavelmente, a formação de fuligem e borra (goma) devido aos hidrocarbonetos aromáticos existentes, uma vez que estes possuem características de combustão menos apropriadas para os combustíveis de turbinas das aeronaves, devido a produção dos dois componentes já citados anteriormente em seu processo de combustão [155].

4.1.5. Energia livre de Gibbs molar

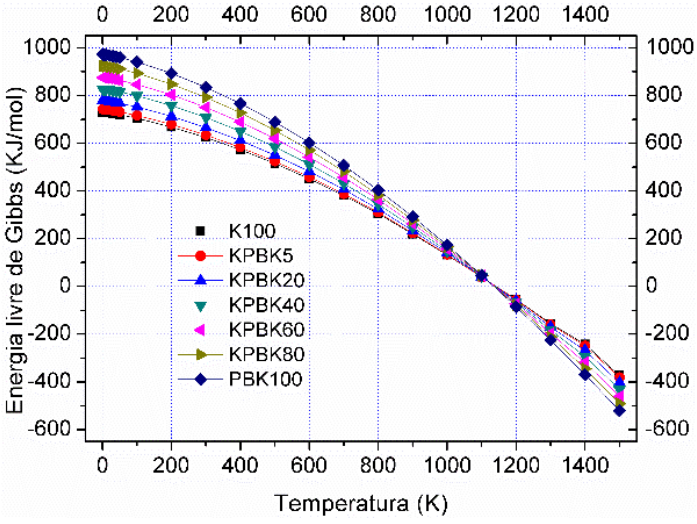
Em seguida, foram obtidos os valores da energia livre de Gibbs molar através da equação termodinâmica:

$$G = H - T\,S. \tag{5}$$

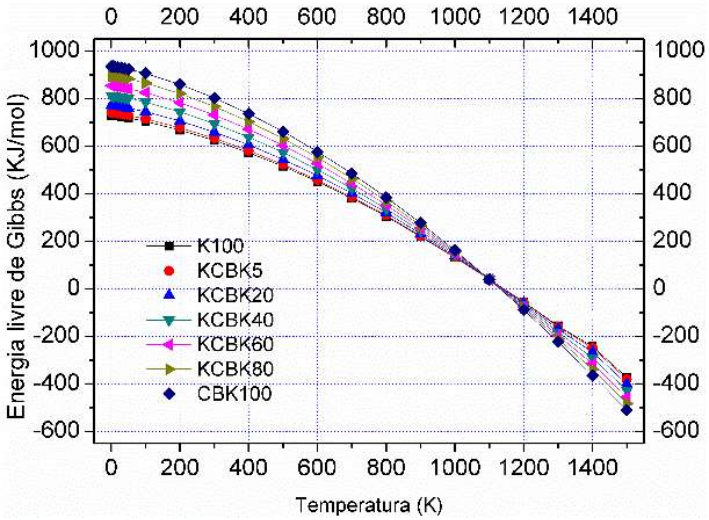
onde os valores da entalpia, entropia em função da temperatura do sistema, foram obtidos diretamente das simulações das frequências fundamentais que posteriormente será discutida neste trabalho. Em seguida, a Figura 13 mostra as curvas obtidas para a Energia Livre de Gibbs versus a temperatura para o JP-8, CBK e PBK, na fase gasosa.

Observamos que os biocombustíveis apresentam um aumento diretamente proporcional à concentração CBK e de PBK, junto ao JP-8. Para cada bioquerosene, a Energia Livre de Gibbs diminue com o aumento de temperatura, portanto a sua variação será negativa ($\Delta G < 0$) para uma temperatura inferior a 1100 K. Esse resultado aumenta a probabilidade de reações químicas espontâneas.

Figura 13 - Energia Livre de Gibbs molar *versus* temperatura: a) CBK; e b) PBK



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em vista disto, o CBK e PBK estudados, assim como as suas misturas, junto ao JP-8 são reativos. Caso a temperatura atinja um valor em torno de 1100K, este adquire um equilíbrio dinâmico ($\Delta G = 0$). Nesta situação, os biocombustíveis apresentam o mesmo valor da Energia Livre de Gibbs, que é uma tendência de toda reação química. Para temperaturas superiores a 1100K, ocorre uma inversão da tendência, isto é, os biocombustíveis apresentam a capacidade de diminuir o valor da Energia Livre de Gibbs molar das misturas. Quanto maior a concentração, menor é o valor da Energia Livre de Gibbs para uma mesma temperatura.

Calcularemos a variação da Energia Livre de Gibbs molar (ΔG), para cada uma das sete curvas mostradas na Figura 13.a, que apresentam, na página 57, a Energia Livre de Gibbs versus a temperatura para o JP-8, CBK, dentro das câmaras de combustão à pressão de 1 atm e com uma variação de temperatura de 298,15K a 483,15K. Para obtermos os valores da variação da energia livre de Gibbs molar (ΔG), afirmamos que:

$$\Delta G_{JP\text{-}8} < \Delta G_{CBK5} < \Delta G_{CBK20} < \Delta G_{CBK40} < \Delta G_{CBK60} < \Delta G_{CBK80} < \Delta G_{CBK},$$

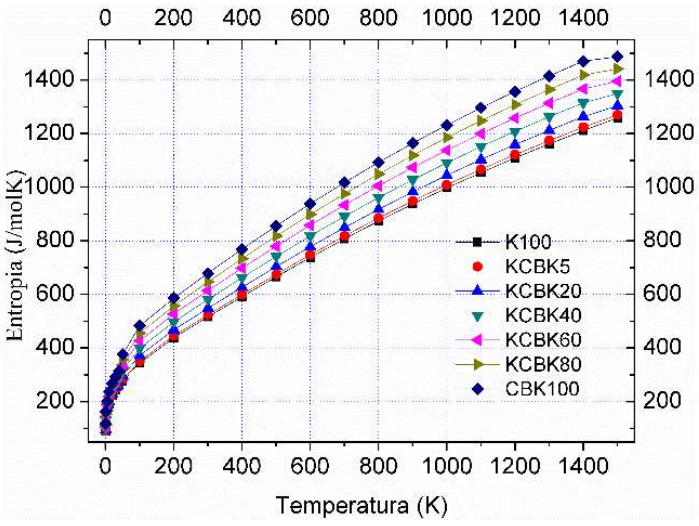
De maneira análoga, na figura 13.b, igualmente na página 57, com adição de PBK, obtemos a relação abaixo:

$$\Delta G_{JP\text{-}8} < \Delta G_{PBK5} < \Delta G_{PBK20} < \Delta G_{CPK40} < \Delta G_{PBK60} < \Delta G_{PBK80} < \Delta G_{PBK}.$$

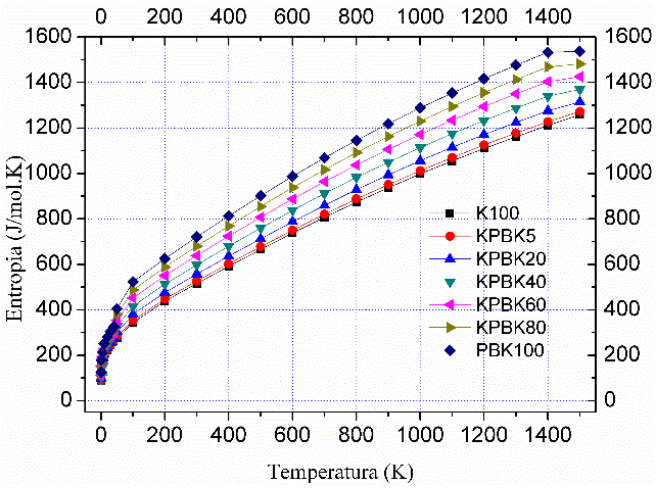
4.1.6. Entropia molar

Quanto à entropia molar do sistema, as Figuras 14.a e 14.b mostram as curvas obtidas através dos cálculos das variações médias das entropias de JP-8, CBK, PBK e das misturas devido a adição destes aditivos ao JP-8, nas concentrações já mencionadas e estudadas, na fase gasosa, versus a temperatura. É importante observar e registrar que esta propriedade física pode conter informações sobre o número de octanagem dos bioquerosenes, ou seja, está diretamente associada à sua volatilidade química. Verificamos que o bioquerosene aumenta a entropia do querosene neste caso.

Figura 14 - Entropia da mistura de bioquerosenes, em fase gasosa, em equilíbrio, versus temperatura usando B3lyp 6- 311++g(d,p): a) CBK; e b) PBK



(a)



(b)

Fonte: Elaboradas pelo autor.

Finalmente, calcularemos a variação da entropia molar (ΔS) para cada uma das sete curvas apresentadas na Figura 14.a, cálculos das variações médias das entropias de JP-8, com adição de CBK, dentro das câmaras de combustão a pressão de 1 atm e com variação de temperatura de 298,15K a 483,15K. Para obter os valores da variação da entropia molar (ΔS), faremos a seguinte afirmação:

$$\Delta S_{JP\text{-}8} < \Delta S_{CBK5} < \Delta S_{CBK20} < \Delta S_{CBK40} < \Delta SK_{CBK60} < \Delta S_{CBK80} < \Delta S_{CBK},$$

Do mesmo modo, na Figura 14.b, com adição de PBK, obtemos a relação abaixo:

$$\Delta S_{JP\text{-}8} < \Delta S_{PBK5} < \Delta S_{PBK20} < \Delta S_{CPK40} < \Delta S_{PBK60} < \Delta S_{PBK80} < \Delta S_{PBK}.$$

Assim, podemos concluir que a variação da entropia do JP-8 aumenta com a concentração de PBK tornando-se mais suscetível a excitação térmica. A Tabela 5 apresenta os valores da entropia molar padrão para o JP-8 calculada pelo método B3lyp 6-311++(d,p) (DFT) para as principais moléculas constituintes do combustível JP-8 e comparamos com os seus valores experimentais encontrados na literatura.

Tabela 5 - Entropia molar padrão para componentes do JP-8 usando B3lyp 6-311++g(d,p) do método DFT e seus erros percentuais relativos

Entropia molar Padrão (S^0) at 298.15 K					
Ordem	Componente(s)	Dados Experimentais *(J/Kmol)*	B3lyp 6-311++(d,p) *(J/Kmol)*	$ER\%(S_{Exp}^{JP-8})$	Referenças
M_1	Isooctano	423,00	411,85	2,64	[156]
M2	Metilciclohexano	343,30	341,67	0,47	[157]
M3	M-xileno	358,20	360,48	0,64	[158]
M4	Ciclooctano	366,80	358,74	2,20	[159]
M5	Decano	545,80	541,63	0,76	[160]
M6	Butilbenzeno	437,86	432,69	1,18	[161]
M_7	1,2,3,4-tetrametilbenzeno	416,63	419,31	0,64	[162]
M_8	Tetralin	366,25	365,45	0,22	[162]
M_9	Dodecano	622,50	613,79	1,40	[163]
M_{10}	1-metilnaphtaleno	370,00	374,64	1,25	[156]
M_{11}	Tetradecano	700,40	681,30	2,73	[163]
	JP-8	566,25	553,58	2,24	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi calculada a média ponderada da entropia molar das moléculas de JP-8 para achar os valores porcentagens destas moléculas individualmente. Depois comparamos com a experimental quanto o simulado e encontramos o seu erro relativo percentual da entropia molar da ordem de 2,24%.

4.2. ADITIVOS DO JP-8

A primeira molécula Éter monoetílico de di-etileno glicol “di-EGME”, cuja fórmula molecular é $C_5H_{12}O_3$, que representa um sistema combustível inibidor de gelo (FSII), possui um gap de valor 6,964 eV, quando está no vácuo. Apresentando baixa reatividade e alta estabilidade, sua fórmula estrutural molecular é mostrada na Figura 15.a. A segunda molécula 2,6 Ditertiari Butil-4-Metil Fenol**,** cuja fórmula molecular é $[(CH_3)_3C]_2C_6H_2(CH_3)OH$, representa um aditivo anti-oxidante (AO), possui um gap no valor de 5,45 eV, tornando-se um pouco mais reativo e menos estável quando está no vácuo, e sua fórmula estrutural molecular é mostrada na Figura 15.b. A terceira molécula, N,N’-

disalicilideno-1,2-propano diamina, cuja fórmula molecular é $C_{17}H_{18}N_2O_2$, é um aditivo desativador de metal (MDA), apresenta um gap ainda menor do que os dois valores apresentados anteriormente, sendo este no valor de 4,49 eV, quando está no vácuo, tornando-se mais reativo. Sua fórmula estrutural molecular é mostrada na Figura 15.c. Concluímos que, quanto maior for a estabilidade molecular, maior será o valor do gap e ainda, quanto maior for a reatividade das moléculas, pelo contrário, podem sofrer muito mais transição eletrônica, pois precisam de gaps baixos para doar seus elétrons. A molécula que apresenta maior estabilidade é o aditivo FSII.

Figura 15 - Moléculas do: a) FSII; b) AO; e c) MDA

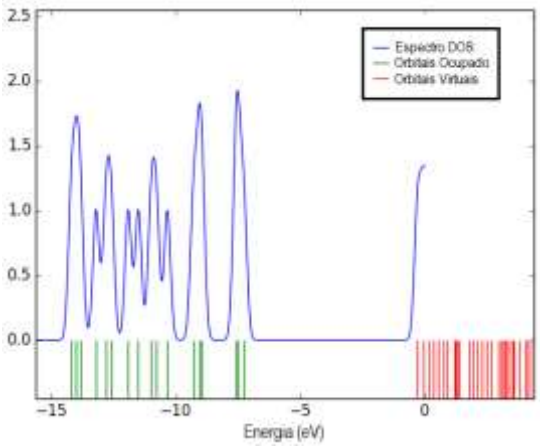
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.1. Densidade dos Estados dos Aditivos

A Densidade dos Estados (DOS) de um sistema mecânico quântico descreve o número dos estados de cada nível de energia disponíveis para ser ocupado. A DOS de um sistema mecânico quântico é descrita neste trabalho e relacionada com a espectroscopia de elétrons de radiação ultravioleta e foram analisados três aditivos neste trabalho.

O primeiro aditivo a ser estudado é o FSII, cuja densidade de estado é apresentada na Figura 16

Figura 16 - Densidade de estado do FSII



Fonte: Elaborada pelo autor.

As maiores contribuições para as ocorrências de transições eletrônicas para a molécula do FSII são apresentadas na Tabela 6.

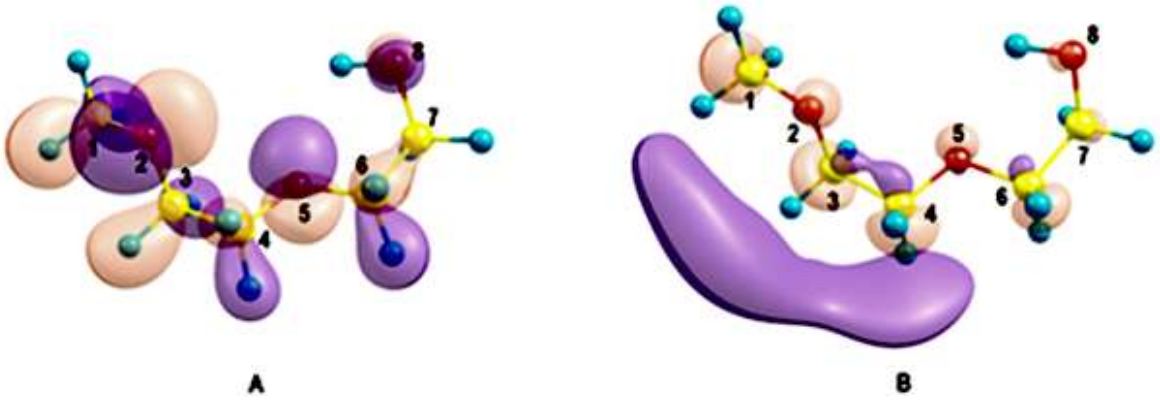
Tabela 6 - Tabela das principais transições eletrônicas prováveis da molécula FSII

Energia (cm^{-1})	Comprimento de ondas (nm)	Força de Oscilação	Maior contribuição	Menor contribuição
49684.10	201,27	0,026	HOMO => LUMO (91%)	H-2 => L+1 (2%) HOMO => L+1 (2%)
58069,90	172,21	0,07	H-2 => L+3 (69%) H-1 => L+4 (12%)	H-2 => L+4 (5%) H-1 => L+2 (3%) HOMO => L+6 (4%)
60753,33	164,60	0,01	HOMO => L+6 (84%)	H-2 => L+3 (6%)

Fonte: Elaborada pelo autor.

É observado na Figura 17.a que a carga é distribuída em toda a extensão da molécula do FSII após a transição eletrônica mais provável; onde podemos perceber que as cargas positivas passam a se concentrarem mais intensamente no hidrogênio do carbono 4, conforme é mostrada na Figura 17.b.

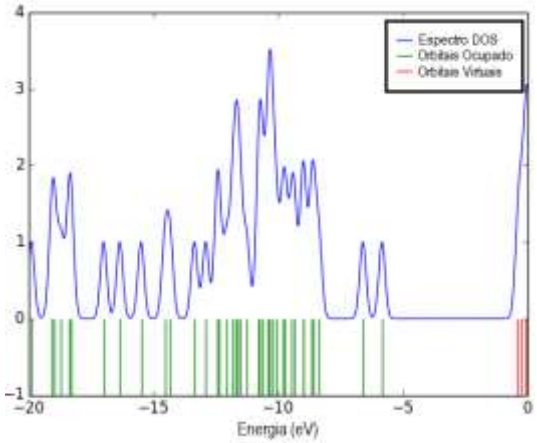
Figura 17. a) HOMO; e b) LUMO do FSII, respectivamente, no vácuo



Fonte: Elaborada pelo autor.

O segundo aditivo a ser estudado é o aditivo antioxidante (AO), cuja densidade de estado é apresentada na Figura 18.

Figura 18 - Densidade de estado do AO



Fonte: Elaborada pelo autor.

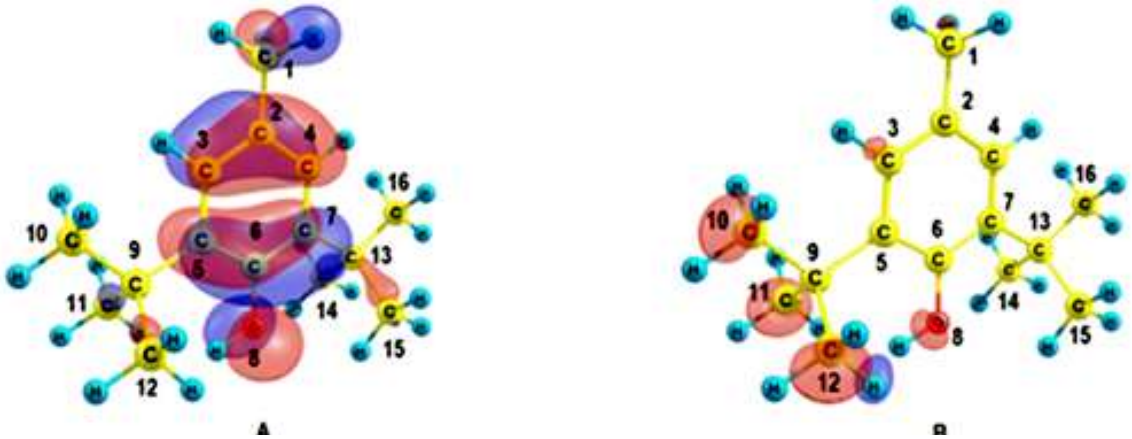
As maiores contribuições para as ocorrências de transições eletrônicas da molécula do AO são apresentadas na Tabela 7. Neste caso, é observado na Figura 19.a que a distribuição de carga é predominantemente localizada no anel aromático da molécula AO, e após a transição eletrônica provável, percebemos que as cargas positivas são praticamente neutralizadas, restando somente as cargas negativas nos hidrogênios dos carbonos 10, 11 e 12, conforme mostramos na Figura 19.b.

Tabela 7 - Tabela das principais transições eletrônica prováveis da AO

Energia (cm-1)	Comprimento de ondas (nm)	Força de Oscilação	Maior contribuição	Menor contribuição
38946,36	256,76	0,0003	HOMO => LUMO (97%)	-
46758,70	213,86	0,0001	HOMO => L+7 (97%)	-
51078,64	195,78	0,0001	H-1 => LUMO (96%)	-
45277,86	220,86	0,0012	H-1 => LUMO (96%)	-
45781,15	218,43	0,0004	HOMO => L+5 (96%)	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

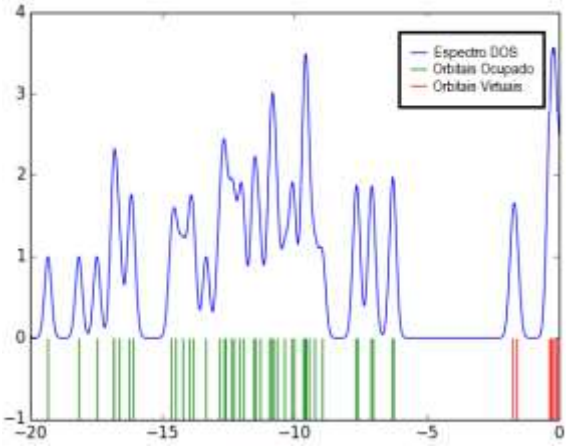
Figura 19 - a) HOMO; e b) LUMO, da molécula (AO), respectivamente, no vácuo



Fonte: Elaborada pelo autor.

O terceiro aditivo a ser estudado é o aditivo desativador de metal (MDA), cuja densidade de estado é apresentada na Figura 20.

Figura 20 - DOS (densidade de estado) do MDA



Fonte: Elaborada pelo autor.

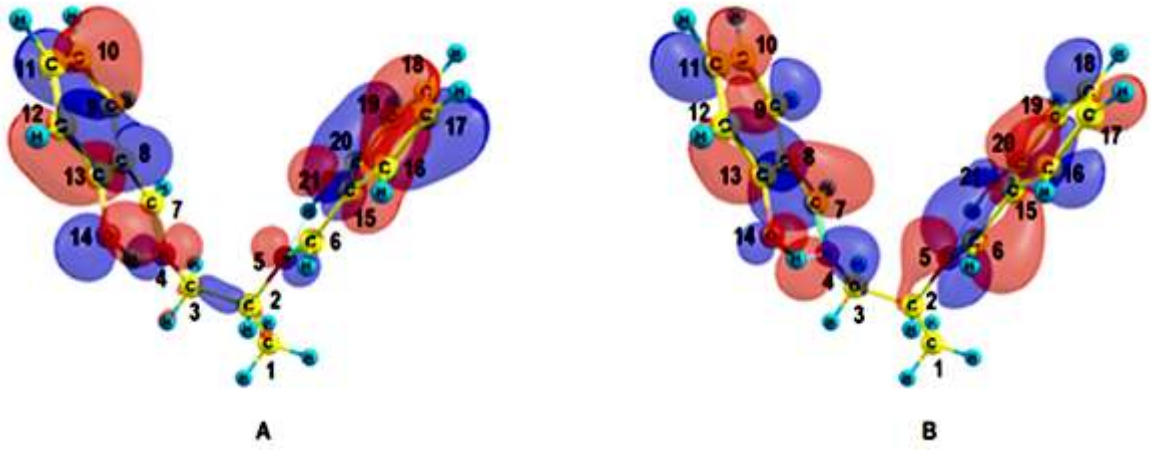
As maiores contribuições para as ocorrências de transições eletrônicas da molécula MDA são apresentadas na Tabela 8. Neste caso, observamos na Figura 21.a que as cargas se encontram distribuídas nas extremidades da molécula de MDA, nos Hidrogênios dos Carbonos 8, 11, 15, 18, 20 e Oxigênio 14, apresentando uma carga positiva, e Carbono 10, 12, 13, 16, 17. 19 e Nitrogênio 5 e 7 apresentando cargas negativas. Após as transições eletrônicas prováveis através do percurso 3, 2, 5, as cargas se redistribuíram nos dois extremos de forma mais uniforme, conforme mostrado na Figura 21.b.

Tabela 8: Tabela das principais transições eletrônica prováveis da molécula (MDA)

Energia (cm-1)	Comprimento de ondas (nm)	Força de Oscilação	Maior contribuição	Menor contribuição
31786,53	314,60	0,12	HOMO => LUMO (93%)	H-1 => L+1 (3%)
32310,79	309,49	0,03	H-1 => LUMO (92%)	HOMO => L+1 (3%)
33349,64	299,85	0,02	HOMO => L+1 (92%)	H-1 => LUMO (4%)

Fonte: Elaborada pelo autor.

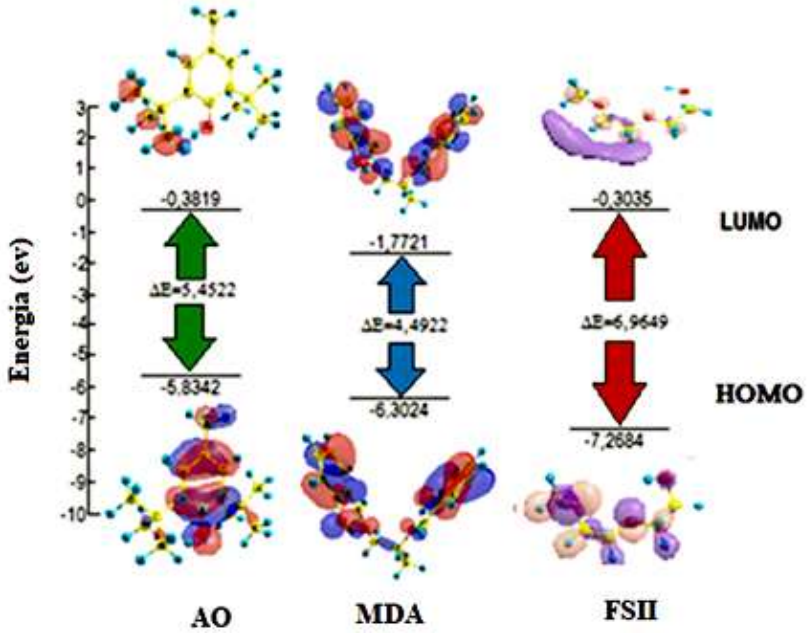
Figura 21- a) HOMO; e b) LUMO do MDA, respectivamente, no vácuo



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 22 representa os gaps dos três aditivos, onde concluímos que quanto maior for a estabilidade molecular, maior será o valor do gap, e quanto maior for a reatividade das moléculas, menor será o valor do gap, concluindo-se que podem sofrer muito mais transições eletrônicas, pois precisam de gaps baixos para doar seus elétrons. A molécula que apresenta maior estabilidade é o aditivo anticongelante (FSII).

Figura 22 - Gaps e energias de três aditivos do JP-8: AO (Antioxidante), MDA (Desativador de metal) e FSII (anticongelante)



Fonte: Elaborada pelo autor.

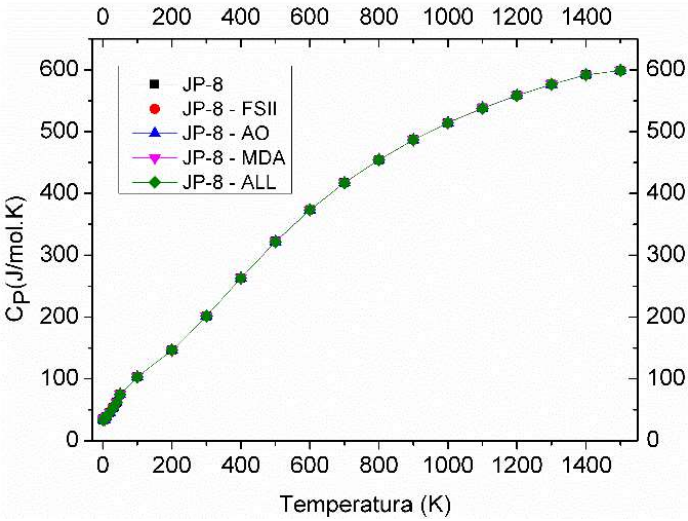
4.2.2. Calculo do C_P versus Temperatura

O cálculo de C_P para cada componente dos combustíveis presentes neste trabalho foi determinado a partir da diferenciação numérica dos valores de entalpia em relação à temperatura, obtido no GAUSSIAN 09.

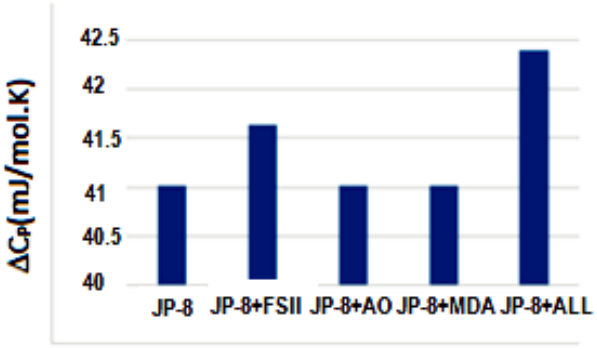
A Figura 23.a mostra os valores dos C_P para o combustível de aviação JP- 8, mistura JP-8 +FSII, mistura JP- 8 + AO, mistura JP- 8 + MDA e mistura JP- 8 +FSII + AO + MDA, a temperatura na faixa de 0,5 K a 1500 K. Verificamos que a adição dos valores C_P da média ponderada dos componentes constituintes do JP- 8, adotando o peso percentual de cada componente apresentado na Tabela 1, os valores obtidos do C_P para JP-8, e para sua mistura com os três aditivos juntos ou separados apresentam uma boa concordância de seus valores. Isto ocorre em praticamente em todas as faixas de temperatura. Foi observado na figura 23.b que quando misturamos o JP-8 ao aditivo FSII (Di-EGME), percebemos um pequeno aumento no C_P e, ao misturá-lo com os demais aditivos, ele permanece quase inalterado. Portanto, a adição de aditivos no combustível dos aviões militares JP-8, não os torna menos suscetíveis a aquecimento ou resfriamento. As diferenças do C_P entre uma temperatura de referência 298,15K e a temperatura de combustão, na câmara 483,15K, são dadas, respectivamente, por: ΔC_P (JP-8) = 41,01 $mJmol^{-1}K^{-1}$, ΔC_P (JP-8+FSII) = 41,62$mJmol^{-1}K^{-1}$,

ΔC_P (JP-8+AO) = 41,02 $mJmol^{-1}K^{-1}$, ΔC_P (JP-8 + MDA) = 41,01 $mJmol^{-1}K^{-1}$e ΔC_P (JP-8+todos) = 42,38 $mJmol^{-1}K^{-1}$.

Figura 23 - a) Calor específico molar a pressão constante do JP-8 e suas misturas com aditivos, em fase gasosa, em função da temperatura; e b) Variação do calor específico molar a pressão constante do JP-8 e de suas misturas com aditivos



(a)



(b)

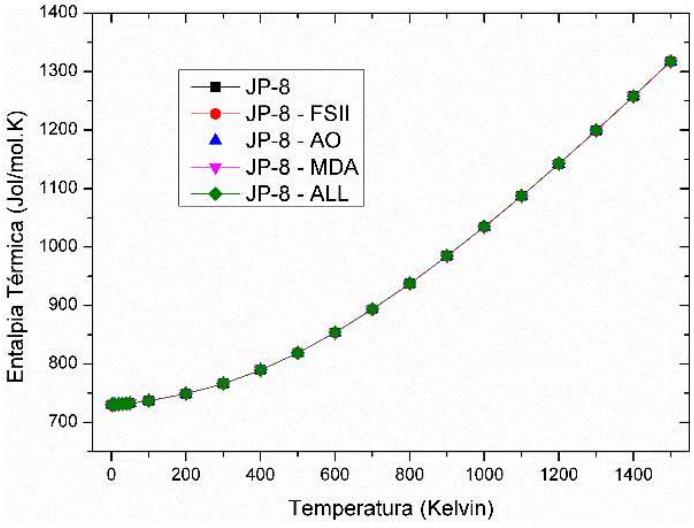
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3. Entalpia Térmica molar

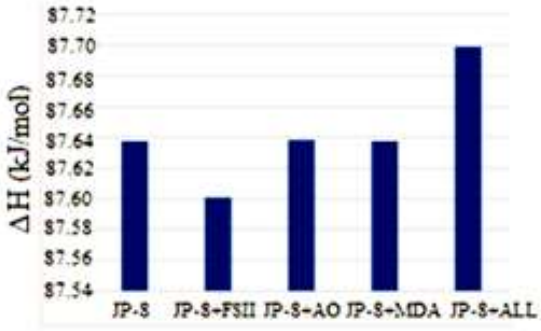
Na Figura 24.a os valores calculados da entalpia para o JP-8 e os aditivos adicionados juntos ou separados apresentam valores muito próximos. As variações dos aditivos estudados são positivas, ou seja, $\Delta H > 0$. Isso significa que todas as misturas apresentam uma tendência a fazer reações endotérmicas quando elas são submetidas a um aumento de temperatura.

Quando observamos a Figura 24.b, percebemos uma variação negativa dos aditivos, $\Delta H < 0$, conforme aumentamos a temperatura. Ao misturarmos o JP-8 com o aditivo FSII, notamos uma pequena redução na intensidade da entalpia térmica. Porém, se continuarmos a análise da Figura 24.b, verificamos que ao misturarmos o JP-8 com os aditivos AO e MDA, um de cada vez, ou fizermos esta mistura colocando os três simultaneamente, ocorre um ligeiro aumento na energia térmica. As diferenças da entalpia térmica molar, entre a temperatura de referência, 298,15K e a temperatura de combustão na câmara, 498,15K, são dadas, respectivamente, por: ΔH (JP-8) = 87,64 $kJmol^{-1}$, ΔH(JP-8+FSII) = - 87,60 $kJmol^{-1}$, ΔH (JP-8+AO) = 87,64 $kJmol^{-1}$, ΔH (JP-8 + MDA) = 87,64 $kJmol^{-1}$ e ΔH (JP-8+todos) = 87,70 $kJmol^{-1}$.

Figura 24 - a) Entalpia térmica molar do JP-8 e suas misturas com aditivos em fase gasosa em função da temperatura; e b) variação da entalpia térmica do JP-8 e de suas misturas com aditivos



(a)



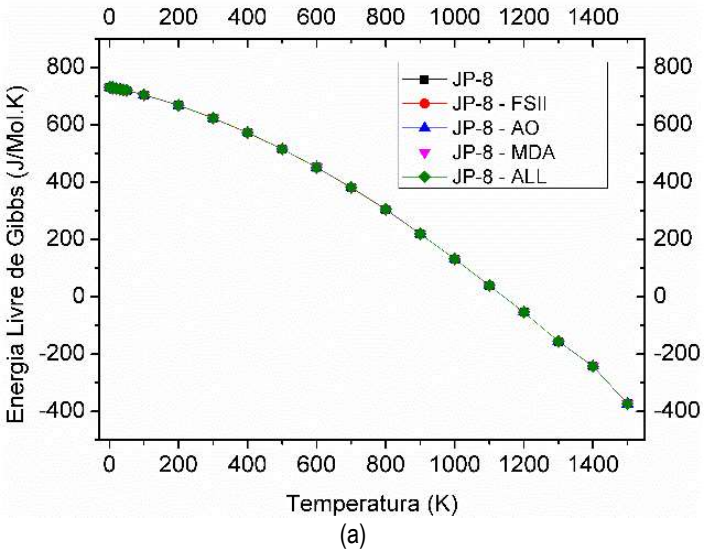
(b)

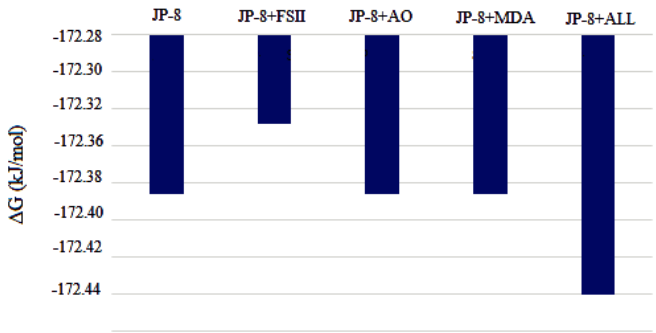
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.4. Energia Livre de Gibbs molar

Aqui analisaremos as médias ponderadas da Energia Livre de Gibbs (G) molar. Observamos, considerando a Figura 25.a, cada valor G do JP-8 e da sua mistura com os três aditivos, misturados juntos, ou misturados um a um com o JP-8. Quando diminuimos a temperatura, a variação da Energia Livre de Gibbs molar se torna negativa, ou seja, $\Delta G < 0$, para as temperaturas mais elevadas. Este tipo de resultado implica que as reações e interações que venham a ocorrer com estas moléculas, se tornam espontâneas à medida que a temperatura aumenta. Por conseguinte, todos os biocombustíveis da aviação, assim como os seus componentes, são reativos.

Figura 25 - a) Energia livre Gibbs molar do JP-8 e as suas misturas com os três aditivos, na fase gasosa em equilíbrio, em função da temperatura do método DFT; b) Variação da Energia livre Gibbs molar do JP-8 e de suas misturas com aditivos





Fonte: Elaborada pelo autor.

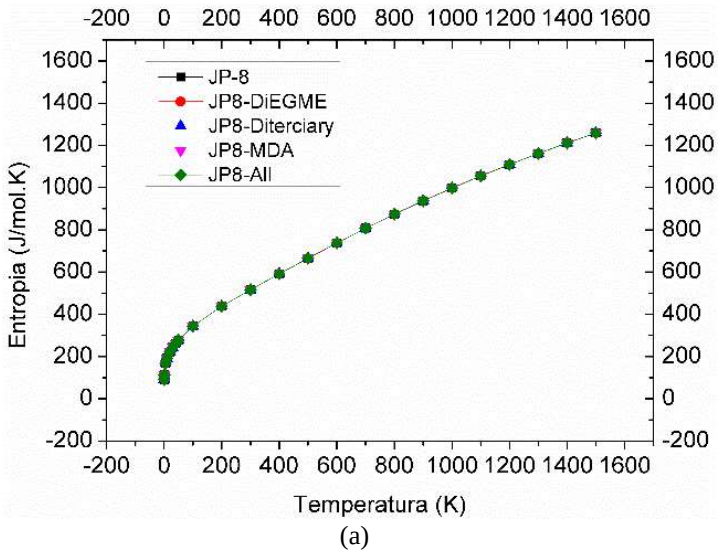
A relação entre os valores de G e das suas misturas com os três aditivos na faixa de temperatura entre 0.5 - 1500K apresentam aproximadamente os mesmos valores. Com base na Figura 25.b, as diferenças da Energia Livre de Gibbs, entre a temperatura de referência 298,15K e a temperatura de combustão na câmara 498,15K é dada, respectivamente, por: ΔG (JP-8) = -172,37 $kJmol^{-1}$, ΔG (JP-8+FSII) = -172,33 $kJmol^{-1}$, ΔG (JP-8+AO) =-172,37 $kJmol^{-1}$, ΔG (JP-8 + MDA) =-172,36560 $kJmol^{-1}$ e ΔG (JP-8+todos) =-172,42 $kJmol^{-1}$.

4.2.5. Entropia molar

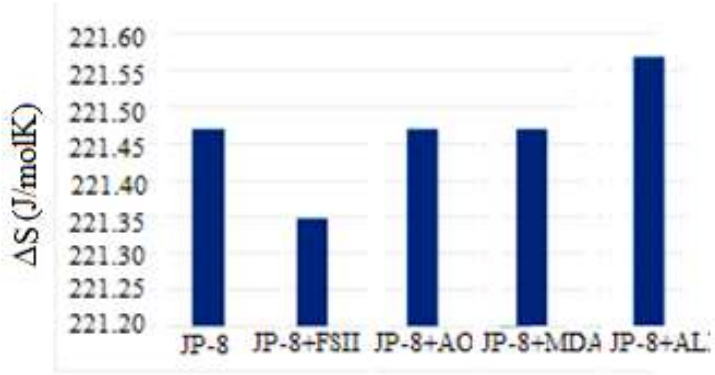
A entropia do sistema está diretamente associada à volatilidade química. Analisando a Figura 25.a verificamos que os valores de JP-8 se mantêm muito próximos dos valores de cada uma das suas misturas com os três aditivos juntos ou misturados um a um, em função de sua faixa de temperatura conhecida.

Observamos na Figura 26.b as variações de entropia do JP-8 e de suas misturas com os três aditivos juntos ou separados, entre a temperatura de referência 298,15K e a temperatura de combustão na câmara 498,15K. É dada respectivamente por: ΔS (JP-8) = 221,47 $Jmol^{-1}K^{-1}$, ΔS (JP-8+FSII) = 221,35 $Jmol^{-1}K^{-1}$, ΔS (JP-8 + AO) = 221,47 $Jmol^{-1}K^{-1}$, ΔS (JP-8 + MDA) = 221,47 $Jmol^{-1}K^{-1}$e ΔS (JP-8+ALL) = 221,57 $Jmol^{-1}K^{-1}$.

Figura 26 – a) Entropia versus temperatura do JP-8 e de suas misturas com aditivos; e b) Variação da entropia molar do JP-8 e de suas misturas com aditivos



(a)



(b)

Fonte: Elaboradas pelo autor.

4.3. ADITIVOS DE GASOLINA

4.3.1. Potênciais Termodinâmicos de Combustão

Os cálculos da propriedade termodinâmica focram inicialmente realizados individualmente para cada componente molecular da gasolina PS-6 na tabela G.1. e dos aditivos apresentados anteriormente na Figura 6. Esses valores foram comparados com dados experimentais obtidos na literatura [164], com o objetivo de validar as conformações moleculares utilizadas neste estudo. O erro relativo entre o DFT e os valores experimentais de $\Delta_c H^o$, para cada componente, apresentou um valor máximo de 1,38% (para o 3-metilhexano). Estes resultados indicam que todos os componentes moleculares da gasolina PS-6 foram altamente otimizados.

Como os potenciais termodinâmicos da combustão são relevantes na caracterização do processo de queima de combustíveis em uma câmara de combustão, a entalpia, a entropia e a Energia Livre de Gibbs para a combustão, foram previstas para os cinco aditivos analisados neste estudo. Além disso, essas quantidades foram estimadas para a gasolina PS-6 a partir da média ponderada das frações percentuais de seus componentes mostrados na Tabela C.1, onde observarmos uma influência substancial da massa molecular em cada aditivo. A seguinte relação: ETBE = DIPE ≈ MTBE > Etanol > Metanol foi obtida entre estas variações termodinâmicas e está de acordo com o grau de liberdade de cada um.

Uma pequena diferença foi observada entre a variação termodinâmica do ETBE e DIPE, que é devida aos seus graus de liberdade à temperatura ambiente onde, tanto o ETBE

quanto o DIPE apresentaram seis ligantes químicos. Em conjunção com isto, é importante notar que, para o ETBE, podem ser observados dois trechos assimétricos, dados por C_3-C_2O_1 e C_2-O_1-C_4, enquanto para DIPE houve apenas um trecho assimétrico, dado por C_4O_1-C_2, demonstrando que o ETBE é ligeiramente mais enérgico que o DIPE à temperatura ambiente.

Tabela 9 - Potenciais termodinâmicos para a combustão dos cinco aditivos de gasolina, que foram utilizados ao longo dos anos. Além disso, essas quantidades termodinâmicas são mostradas para a gasolina PS-6

Aditivos e Combustível	$\mathbf{\Delta_c H^\ominus}$ **(kcal/mol)**	$\mathbf{\Delta_c S^\ominus}$ **(cal/mol.K)**	$\mathbf{\Delta_c G^\ominus}$ **(kcal/mol)**
ETBE	-975,71	297,60	-1064,44
MTBE	-819,69	252,56	-894,99
DIPE	-975,38	298,04	-1064,24
Ethanol	-340,25	116,05	-374,85
Methanol	-183,91	70,80	-205,02
PS-6	-1059,19	232,74	-1128,58

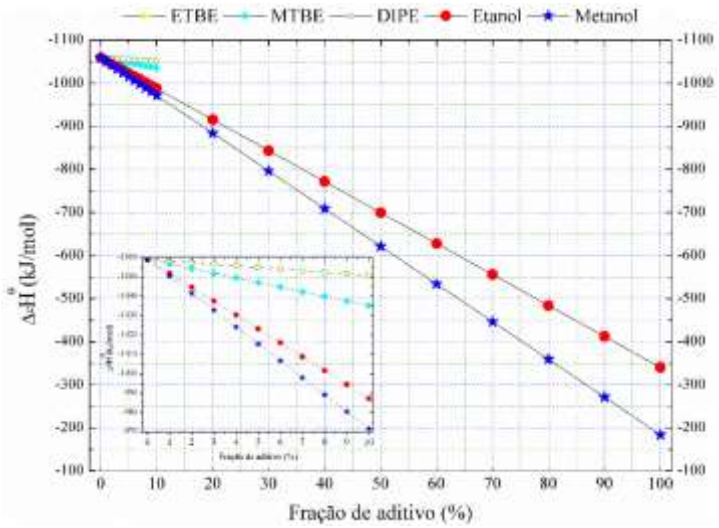
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os potenciais de combustão $\Delta_c H^\theta$, $\Delta_c S^\theta$ e $\Delta_c G^\theta$ foram estimados para os cinco tipos de combustíveis resultantes das misturas da gasolina com os seguintes aditivos, em função da sua concentração, a saber, ETBE, DIPE, MTBE, Etanol e Metanol. Pôde-se observar que os gráficos dos três potenciais termodinâmicos, para cada tipo de gasolina, estão dispostos de acordo com a seguinte sequência: ETBE ≈ DIPE ≈ MTBE > Etanol > Metanol, onde os valores obtidos para a gasolina + ETBE e gasolina + DIPE, apresentaram resultados aproximados e foram os mais expressivos; enquanto que para gasolina + metanol foram os de menor valor obtido.

Com relação aos resultados da entalpia de combustão, mostrado na Figura 27 para os diferentes tipos de gasolina, verificou-se que o metanol, seguido pelo etanol, são os aditivos que têm maior capacidade de reduzir o poder calorífico da gasolina, enquanto o ETBE e DIPE são aqueles que menos alteram o poder calorífico da gasolina. Pode-se sugerir que a diferença nos valores de $\Delta_c H^\theta$, para ETBE e DIPE, assim como naqueles para etanol e metanol, deve-se ao número de carbonos e de suas ligações, que são os mesmos para ETBE e DIPE, enquanto que o etanol possui mais um grupo metila em comparação com o metanol,

libera maior energia durante sua combustão. Concluímos que metanol e etanol são os aditivos que mais reduzem o poder calorífico da gasolina, indicando que os dois tipos de combustíveis que contém aditivos, são de maior economia do que a gasolina pura. Por outro lado, o ETBE, que apresenta maior poder calorífico, é capaz de transferir suas características para a gasolina ocasionando, desta maneira, a troca das propriedades da gasolina. Estes resultados, obtidos através da investigação da DFT, estão de acordo com a literatura [165].

Figura 27 - Propriedades termodinâmicas da combustão da gasolina (PS-6) como função da concentração de alguns aditivos. Os valores foram preditos pelo método CBS-QB3 DFT e correspondem a entalpia de combustão



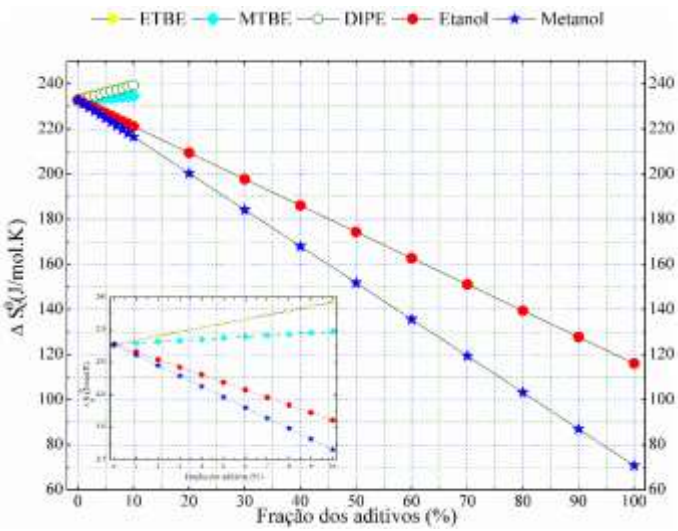
Fonte: Elaborada pelo autor.

Observamos que os valores da $\Delta_c H^\theta$ para a gasolina depende da concentração de cada aditivo na mistura, que podem ser descritos de acordo com as seguintes equações interpoladas, cujos gráficos são mostrados na Figura 27: $\Delta_c H^o = -1059{,}19 + 0{,}84.\mathrm{X}$ (ETBE e DIPE), $\Delta_c H^o = -1059{,}19 + 2{,}34.\mathrm{X}$ (MTBE), $\Delta_c H^o = -1059{,}19 + 7{,}20.\mathrm{X}$ (Etanol), e $\Delta_c H^o = -1059{,}19 + 8{,}75.\mathrm{X}$ (metanol).

Observando a Figura 28, esta nos mostra que os aditivos éster ETBE, MTBE e DIPE. A entropia de combustão da gasolina aumenta em função da quantidade de aditivo no combustível. Assim, pode-se sugerir que os ésteres investigados apresentem resultados semelhantes em relação aos valores de $\Delta_c S^\theta$, uma vez que suas estruturas moleculares

apresentam um número de semelhanças, tanto no número de carbonos, quanto na quantidade e tipo de ligações químicas. No entanto, além dessas características, as moléculas desses três aditivos também possuem geometrias que se beneficiam de quantidades aproximadas de graus de liberdade. Por isso, é importante notar que o aumento na entropia de combustão da gasolina PS-6 considerada neste estudo, tendo sido causado pela adição destes três aditivos, indica que as moléculas de ETBE, DIPE e MTBE possuem, em média, mais graus de liberdade do que os principais componentes da combustão. Por outro lado, as moléculas de metanol e etanol, quando adicionadas à gasolina, têm a capacidade de reduzir sua entropia de combustão. Esse resultado também está relacionado aos graus de liberdade dessas moléculas, que apresentam em média menos graus de liberdade do que os principais componentes da gasolina. Além disso, é importante notar que esse fenômeno é proporcional às pressões de vapor de combustível, de modo que para a gasolina com álcool como aditivo, apresenta baixa variação de entropia e, consequentemente, baixa variação de pressão de vapor necessitando de uma grande quantidade de energia, para queimar esses combustíveis. Contudo, os aditivos ésteres possuem a característica oposta, ou seja, maiores variações de entropia, bem como mudanças mais significativas de pressão de vapor e um aumento na eficiência de queima, como mencionado anteriormente na discussão anterior deste estudo. [159]

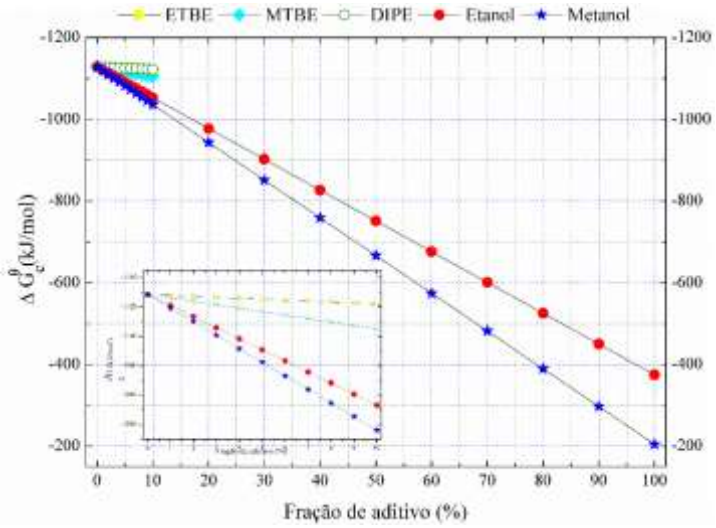
Figura 28 - Propriedades termodinâmicas da combustão da gasolina (PS-6) como função de concentração de alguns aditivos. Os valores foram preditos pelo método CBS-QB3 e correspondem à entropia padrão



Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise da Energia Livre de Gibbs mostra, na Figura 29, o quanto as reações de combustão são favoráveis para cada gasolina com um aditivo. A seguinte relação foi obtida para esta análise da Energia Livre de Gibbs: ETBE <DIPE <MTBE <etanol <metanol. Essa relação foi encontrada no que diz respeito ao número de octano da gasolina com esses respectivos aditivos [158]. Assim, podemos sugerir que aditivos do tipo do álcool, que possuem valores menos expressivos de $\Delta_c G^\theta$, tornem a combustão da gasolina menos favorável, diferentemente do que ocorre para os aditivos do tipo éster, pois estes, quando adicionados à gasolina, apresentam o $\Delta_c G^\theta$ do combustível. Estes resultados estão ligados ao fato de que as moléculas de metanol e etanol têm menos graus de liberdade quando comparadas com os dos aditivos éster (ETBE, DIPE e MTBE), o que torna a combustão da gasolina menos favorável.

Figura 29: Propriedades termodinâmicas da combustão da gasolina (PS-6) como função de concentração de alguns aditivos. Os valores foram preditos pelo método CBS-QB3 e correspondem à energia livre padrão de Gibbs.



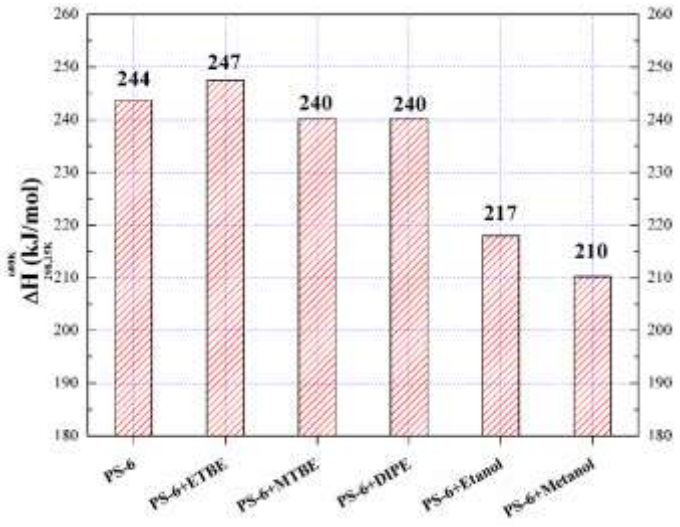
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2 Propriedades Termodinâmicas para o Equilíbrio

Aqui verificaremos quais as alterações termodinâmicas molares para a gasolina com aditivos quando estas são submetidas a um aumento de temperatura de 298,15K até 600K, ambas a 1atm. Assim, as variações de entalpia, entropia e Energia Livre de Gibbs foram calculadas para a gasolina PS-6 e para cinco tipos de gasolina, cada um com um aditivo

diferente, que foram considerados neste estudo. Todos os combustíveis foram previstos em equilíbrio químico e na fase gasosa, e os cálculos foram realizados através do método B3LYP / 6311 ++ g (d, p). Esses resultados são relevantes para o entendimento da injeção de combustível no estágio da câmara de combustão, além de facilitar a obtenção de informações relacionadas à resistência térmica dos combustíveis na fase de queima e, portanto, conhecimentos relacionados à sua octanagem. Isso porque os combustíveis que apresentaram menor variação térmica da Energia Livre de Gibbs, para a mesma faixa de temperatura, apresentaram maior dificuldade na queima, demonstrando melhor comportamento anti-knock. Analisando os resultados dessas propriedades no equilíbrio químico e na fase gasosa, ressaltamos que os cálculos não levaram em consideração as reações de combustão. Portanto, a Figura 30 mostra que o aditivo do ETBE torna a gasolina mais energética quando é aquecida de 298,15K até 600K, uma vez que a mudança de entalpia para o PS-6 + ETBE é de cerca de 247 kJ/mol, enquanto para o PS-6 o valor está em torno de 244 kJ / mol.

Figura 30 - Variação da entalpia da gasolina PS-6 usando a base B3lyp 6-311++g(d,p)



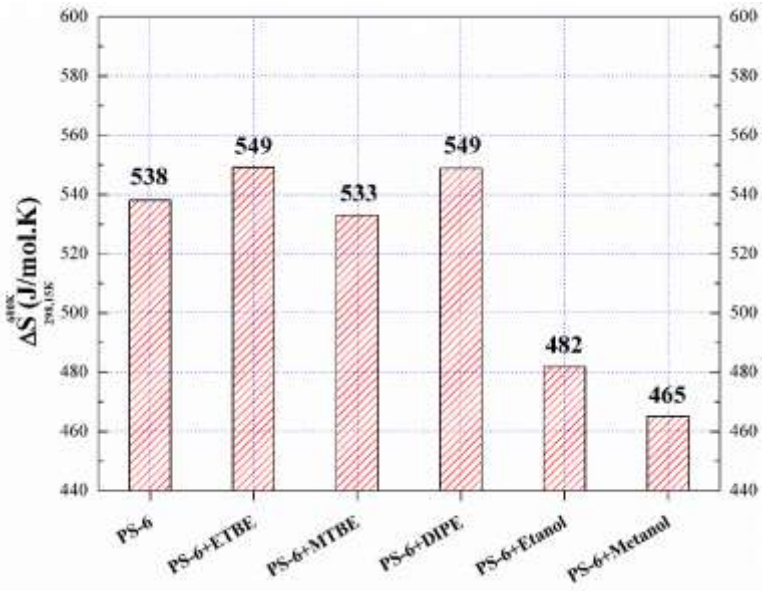
Fonte: Elaborada pelo autor.

Em conjunto, podemos observar que no que diz respeito à entalpia, ambos os aditivos (MTBE e DIPE) apresentaram o mesmo comportamento quando adicionados à gasolina, de tal forma que tanto o MTBE + PS6 quanto o DIPE + PS6 apresentaram valores de mudança de entalpia em torno de 240 kJ/mol, sendo este valor um pouco menor que o obtido para o

PS-6. Além disso, foram observados efeitos similares em relação aos aditivos de álcool, onde os dois aditivos reduziram a mudança de entalpia da gasolina PS-6, tendo anteriormente o valor de 218 kJ/mol para o etanol + PS-6, e 210kJ /mol para as misturas de metanol + PS-6. Podemos sugerir, então, que estes aditivos de álcool podem reduzir significativamente o calor específico da gasolina a pressão constante, em comparação com os aditivos de éster.

A Figura 31 mostra os resultados das mudanças de entropia para a gasolina PS-6 e sua mistura, com cada um dos cinco aditivos considerados neste estudo, listados no eixo horizontal do gráfico. Os valores de entropia correspondem a mudanças devido ao aquecimento de combustível, de 298,15K até um valor de 600K. Os resultados mostram que os aditivos éster (ETBE, DIPE e MTBE) apresentaram padrões de comportamento relativamente diferentes, de modo que para ETBE e DIPE pode-se observar que estes aditivos aumentam a variação de entropia da gasolina PS-6 quando cada um dos aditivos foi misturado com gasolina.

Figura 31 - Variação da entropia da gasolina PS-6 usando a base B3lyp 6-311++g(d,p)



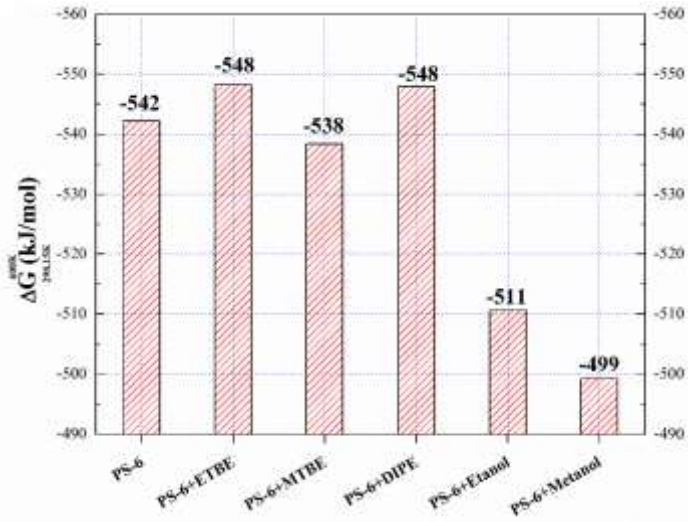
Fonte: Elaborada pelo autor.

Diferentemente dos dois aditivos usados anteriormente, PS-6 + Etanol e PS-6 + Metanol, a adição de MTBE na composição de PS-6 causou uma redução na variação de entropia e, portanto, após este aumento de temperatura, a mistura PS-6 + MTBE teve um

ganho de entropia menor que a gasolina sem aditivo, mostrando-nos que o MTBE é capaz de tornar a gasolina mais estável durante seu aquecimento. Justapondo-se a isso, os aditivos do tipo álcool (etanol e metanol), foram os que apresentaram as alterações mais significativas na variação da entropia da gasolina, de modo que foi obtido o valor de $\Delta G_{298,15K}^{600K}$ = 481 J/mol.K, para o etanol, e para o metanol o valor foi reduzido para $\Delta G_{298,15K}^{600K}$ = 465 J/mol.K. Assim, podemos sugerir que o etanol e o metanol podem estabilizar o aquecimento da gasolina.

Para a variação da Energia Livre de Gibbs, mostrada na Figura 32, os resultados foram ajustados proporcionalmente àqueles obtidos para a variação da entropia, mas com valores negativos. Assim, como $\Delta G_{298,15K}^{600K} < 0$, isto nos indica que a energia entrópica dos combustíveis, cuja definição é $\Delta(ST)_{298,15K}^{600K}$, é predominante para os valores obtidos para a mudança de entalpia $\Delta G_{298,15K}^{600K}$ e, consequentemente, $\Delta G_{298,15K}^{600K}$, é indicado que o aquecimento da gasolina e suas diferentes misturas com aditivos é favorável às transformações executadas acima. Portanto, observamos que para os combustíveis PS-6 + ETBE e PS-6 + DIPE, cujos aditivos são do tipo éster, esse aquecimento torna-se mais favorável, comparado à gasolina sem aditivos.

Figura 32 - Variação da Energia Livre de Gibbs da gasolina PS-6 usando a base B3lyp 6-311++g(d,p)



Fonte: Elaborada pelo autor.

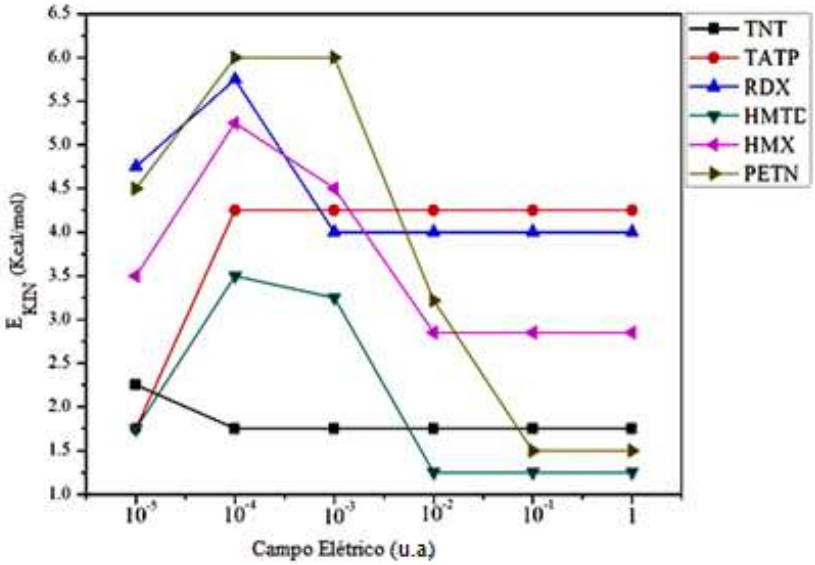
Para estas misturas verificamos que $\Delta G^{600K}_{298,15K}$ = -548k J/mol e $\Delta G^{600K}_{298,15K}$ = - 548 kJ/mol são ambas valores mais expressivos do que o obtido para a gasolina PS-6 sem aditivos, cujo valor foi $\Delta G^{600K}_{298,15K}$ = -539kJ/mol.

Mostramos também que os aditivos etanol e metanol, que são do tipo álcool, reduziram os valores de $\Delta G^{600K}_{298,15K}$ da gasolina, indicando que eles têm a capacidade de tornar menos favorável o aquecimento deste combustível, de tal forma que para o PS-6+ etanol foi obtido $\Delta G^{600K}_{298,15K}$ = -511kJ/mol, enquanto que para o combustível PS-6+ metanol encontramos $\Delta G^{600K}_{298,15K}$ = 499 kJ/mol. Portanto, nas Figuras 30 a 32 são mostrados estes resultados encontrados anteriormente, ou seja, que os aditivos ETBE e DIPE melhoraram a combustão, a taxa de queima e a evaporação da gasolina PS-6. Por outro lado, metanol, etanol e MTBE tenderam a retardar a queima da gasolina, além de diminuir a queima em si.

4.4. Mecanismo de detecção explosivo

A Figura 33 mostra-nos que a energia cinética (E_{KIN}) da molécula PETN foi a que obteve a maior E_{KIN}, mas quando aumentamos o campo elétrico, rapidamente esta energia decaiu, variando de 6,0 kcal/mol (10^{-3} u.a.) para 1,52 kcal/mol (10^{-1} u.a.). A escala de valores decrescentes da energia cinética para a molécula PETN obedece a seguinte ordem: RDX, HMX, HMTD e TNT. O TNT e TATP, que permaneceram praticamente constantes ao longo das variações do campo, especialmente para valores maiores do que 10^{-2} u.a. Continuando a análise da Figura 33, podemos perceber que a E_{KIN} obtida para o TNT foi praticamente constante, sendo os valores encontrados todos copreendidos na faixa entre 2,30 kcal/mol e 1,82 kcal/mol. Os valores de 10^{-3} u.a. foram mantidos constantes para as moléculas de TNT, TATP e RDX. Após isto, os valores de 10^{-1} u.a. foram mantidos constantes para todas essas moléculas.

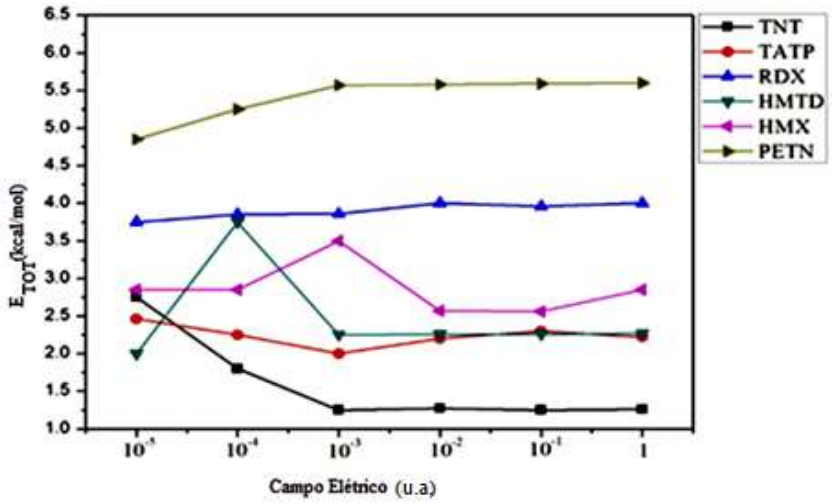
Figura 33 - Energia cinética versus campo elétrico



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 34 mostra-nos a energia total (E_{TOT}) versus campos elétricos das moléculas estudadas. A molécula de PETN cresceu assintoticamente de 10^{-5} u.a. para 10^{-3} u.a., quando então permaneceu constante no valor de 5,50 kcal/mol, para um aumento do campo elétrico. Foi seguido pelo RDX, HMX, TATP, HMTD e TNT. A molécula de TNT obteve o menor E_{TOT}, inicialmente no valor de 2,77 kcal/mol e diminuindo quando aumentamos o campo elétrico para 10^{-4} u.a.; em alguns momentos permaneceu constante com um valor de 1,88 kcal/mol. E_{TOT} permaneceu constante para todas as moléculas da EF, com o valor de 10^{-4} u.a.

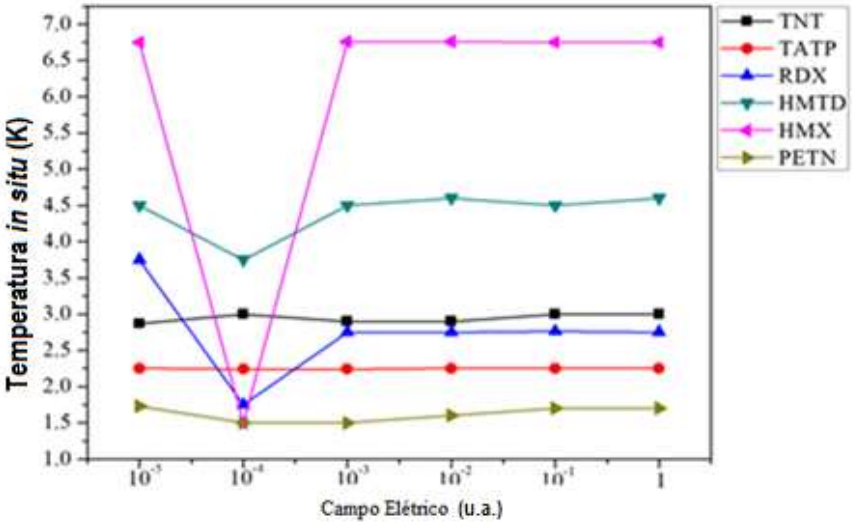
Figura 34 - Energia total versus campo elétrico



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 35 mostra a temperatura *in situ* ($T_{in\ situ}$) variando com o campo elétrico; esta é uma maneira prática de determinar a existência de explosivos neste sistema de detecção. Verificamos que com o aumento do campo elétrico, a $T_{in\ situ}$ tende a permanecer constante, com o valor de 10^{-3} a.u. para TNT (3 K), TATP (2,25 K) e PETN (1,5 K), para HMX (6,75 K), para HMTD (4,52 K) e para RDX (2,75 K).

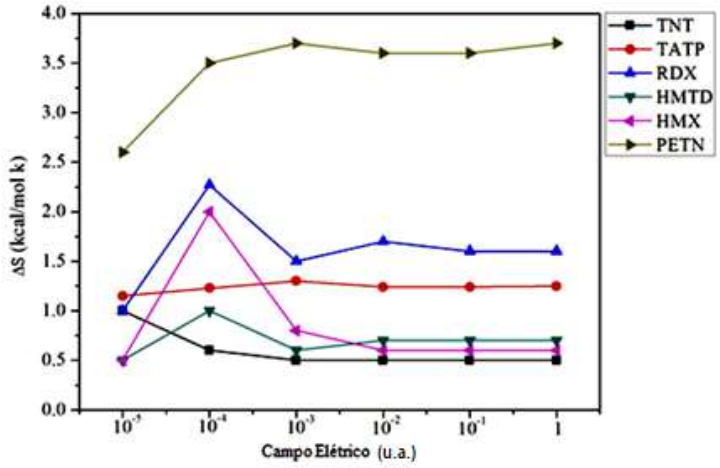
Figura 35 - Temperatura *in situ* versus campo elétrico



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 36 apresenta a variação da entropia molar em relação ao campo elétrico aplicado. É proporcional à vibração dessas moléculas. O PETN apresenta a maior vibração devido ao seu tipo de ligação química, permitindo maior grau de liberdade e vibração de seus átomos. Isto é seguido pelo RDX, TATP, TNT, HMTD e HMX. A molécula do PETN tem um número maior de ligações de carbono duplo e oxigênio do que as outras moléculas explosivas discutidas neste trabalho, levando às vibrações de deformação axial de ligação dupla, que têm uma força muito mais forte do que as ligações de carbono e hidrogênio. Portanto, as vibrações do PETN são de maior intensidade, causando maior variação de entropia molar.

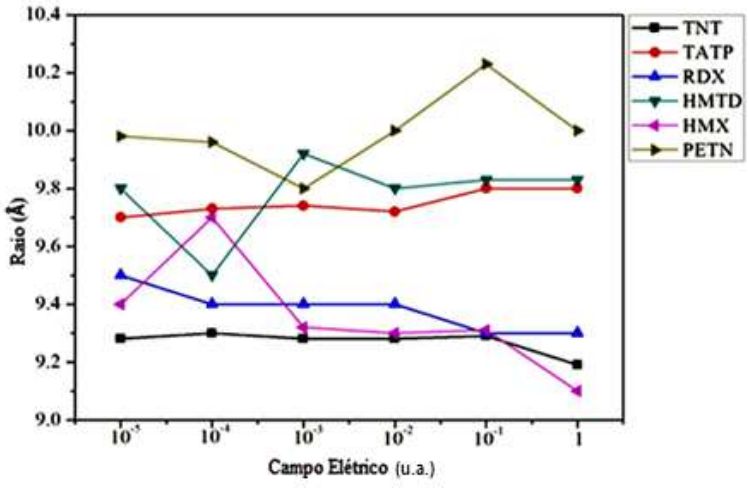
Figura 36 - Variação da entropia molar versus campo elétrico



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 37 mostra o raio de rotação, a partir do centro do nanotubo, versus o campo elétrico aplicado.

Figura 37 - Raio de rotação versus campo elétrico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como mostrado na Tabela 10, o TNT tem um momento de dipolo baixo (1,44 Debyes). Além disso, ao compará-la com as demais moléculas na Figura 37, podemos verificar que o TNT restringiu a variação da entropia molar (0,6 kcal/mol K), levando a baixa vibração e, portanto, se move apenas ligeiramente próximo do centro do nanotubo. O PTEN apresentou um alto momento de dipolo (2,58 Debyes), aproximando-o do nanotubo. No entanto, a alta variação de entropia (3,60 kcal/mol K) distanciou ainda mais o PTEN do centro do nanotubo, levando-o a um maior raio médio (10 Angstroms) do nanotubo.

Tabela 10 - Momento dipolo de explosivos calculado pelo método semiempírico de PM3

Explosives	**Dipole moment (Debyes)**
TNT	1,4400
TATD	0,0047
HMTD	0,0114
HMX	0,7309
PETN	2,5890
RDX	5,3110

Fonte: Elaborada pelo autor.

5. CONCLUSÃO

5.1. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS: JP-8, CBK E PBK

Fizemos uso do PM3 e DFT, do método híbrido B3lyp e do conjunto de bases 6-311++G(d,p) para obter as propriedades termodinâmicas dos principais componentes moleculares do JP-8 e do CBK e PBK na fase gasosa. Observamos a influência da adição de CBK e PBK ao JP-8, através da análise da Figura 9, quando concluímos que o CBK e o PBK aumentam a capacidade calorífica do C_P quando aumentamos a concentração de bioquerosene.

Analisando as Figuras apresentadas verificamos que obtemos resultados semelhantes para a variação da entropia molar, que está correlacionada com a volatilidade do querosene. O efeito do bioquerosene nas misturas estudadas foi verificado ao variarmos os valores da temperatura, sendo constatado que tanto C_P, quanto a entropia, para as misturas dos biocombustíveis estudados aumentam para a faixa de temperatura de 0,5K a 1500K. No entanto, observamos que para baixas temperaturas, em torno de 40K, todos os biocombustíveis apresentam valores de C_P e S muito próximos. Resultados similares foram obtidos para os valores de C_P para cada uma das misturas na concentração analisada, 5%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de bioquerosene versus a temperatura, obtendo valores próximos de 6%, comparado ao valor experimental, quando usamos o método semi-empírico PM3. Observamos que este método é bastante eficiente e rápido para simular as propriedades termodinâmicas do bioquerosene na fase gasosa, o que nos faz concluir que apresenta uma boa precisão nos seus resultados a um baixíssimo custo computacional para esses vários tipos de moléculas.

Contudo, os resultados da entalpia molar obtiveram valores bastante coerentes para a temperatura ambiente, antes e depois da combustão dos bioquerosenes. Usando este mesmo critério de avaliação, constatamos que a adição de bioquerosene ao JP-8 aumenta o seu poder energetico liberadonas seguintes proporções, a saber: a) para o CBK100, no valor de 36,67%; b) e para PBK100, no valor de 41,56%. Portanto, mostramos que a metodologia apresentada neste trabalho é uma ferramenta útil para estudarmos o desempenho do potencial de acumulação de energia dos bioquerosenes, assim como as outras propriedades termodinâmicas, descrevendo o seu comportamento em condições de equilíbrio na fase gasosa.

Em um processo de reação de combustão, foram aplicados alguns métodos, que listamos a seguir: para o DFT, usamos dois métodos híbridos, B3lyp/6-311++G(d,p) e uma base menor B3lyp 6-31+g(d), métodos compostos, CBS-QB3, G3, G4 e G3/G4 e o método semi-empírico PM3. Os melhores resultado encontrados para o erro relativo, quando comparados com medidas experimentais, foram obtidos através da funcional hibrido B3lyp 6-311++g(d,p), que se mostrou muito eficiente quando fazemos a comparação com os outros métodos, pois encontramos como resultado um erro relativo mínimo, da ordem de 5,94% para o JP-8, de 1,85% para o CBK e de 4,51% para o PBK. Quanto ao valor do erro relativo percentual da entropia molar padrão entre o valor de 553,58 J/Kmol do JP-8, simulado pelo método B3lyp 6-311++(d,p), com o valor experimental de 566,25 J/Kmol, obtido da média ponderada dos componente majoritário do JP-8, obtivemos um valor da ordem de 2,24%. Concluímos, então, que o método B3lyp/6-311++G(d,p) apresentou o melhor desempenho para os cálculos de $\Delta_c H^0$ e S, quando comparado com os demais métodos, e podemos indicá-lo como um bom método para cálculos das propriedades de combustão e entropia molar.

5.2. ADITIVOS DO JP-8

Neste trabalho foi aplicada a teoria funcional da densidade para simular e obter propriedades dos potenciais termodinâmicos dos componentes do JP-8 e de três aditivos, na fase gasosa e na faixa de temperatura de 0,5K à 1500K. Os valores calculados da entalpia do JP-8 e suas misturas com aditivos adicionados juntos ou individualmente apresentam valores muito próximos ou iguais. Foi observado, com adição do aditivo FSII, que ocorre uma pequena, quase desprezível redução na intensidade na entalpia térmica, contudo, no geral, a mistura do JP-8 com os outros aditivos, como o AO, o MDA ou todos os aditivos ocorre um ligeiro aumento na entalpia térmica. As diferenças da entalpia térmica molar entre a temperatura de referência 298,5K e a temperatura de combustão na câmara 498,5K são dadas, respectivamente, por: ΔH (JP-8) = 87,64 $kJmol^{-1}$, ΔH(JP-8+FSII) = 87,60 $kJmol^{-1}$, ΔH (JP-8+AO) = 87,64 $kJmol^{-1}$, ΔH (JP-8 + MDA) = 87,64 $kJmol^{-1}$ e ΔH (JP-8+todos) = 87,70 $kJmol^{-1}$. A densidade dos estados (DOS) de um sistema mecânico quântico descrito neste trabalho está relacionada com a espectroscopia dos elétrons de radiação ultravioleta, onde foram analisados três aditivos. O primeiro é o aditivo que representa um sistema combustível inibidor de gelo (FSII), que possui um gap de valor igual a 6,964 eV, quando se encontra no vácuo, apresentando baixa reatividade e alta estabilidade. O segundo aditivo

é o anti-oxidante (AO), possui um gap no valor 5,452 eV, tornando-se um pouca mais reativo e menos estável no vácuo. O último, e não menos importante, é um aditivo desativador de metal (MDA), que apresenta um gap ainda menor, no valor 4,492 eV, quando está no vácuo, tornando-se mais reativo. Portanto, concluímos que quanto maior for a estabilidade molecular, maior será o valor do gap, mais isolante se torna e, ainda, quanto maior for a reatividade das moléculas, elas sofrerão mais transição eletrônica, pois necessitam de gaps mais baixos para doar seus elétrons. A molécula que apresenta maior estabilidade é o aditivo FSII.

5.3. ADITIVOS DA GASOLINA

Neste trabalho, analisamos os efeitos termodinâmicos de cinco tipos de aditivos (ETBE, DIPE, MTBE, etanol e metanol), quando foram adicionados à gasolina. Propriedades relevantes foram previstas, as quais correspondem a um potencial termodinâmico para dois casos: a) para a combustão; e b) para o aquecimento de misturas gasolina + aditivo, de 298,15K - 600K. Observamos que o método CBS-QB3 apresentou resultados consistentes com os dados experimentais, o que corresponde ao poder de combustão dos hidrocarbonetos na composição da gasolina. Assim, neste cálculo, o CBS-QB3 apresentou um erro relativo abaixo de 2%, indicando que este método é recomendável para a predição de propriedades de combustões termodinâmicas para os componentes da gasolina e, consequentemente, também para as misturas gasolina + aditivo. Verificamos, ainda, que o metanol e o etanol foram os aditivos que mais reduziram o poder calorífico da gasolina. Uma vez que esta propriedade foi atendida, isto sugere que os dois aditivos contribuem para a economia de combustível durante a queima da gasolina, pois liberam menos energia durante a fase de combustão.

Finalmente, a partir dos dados da Energia Livre de Gibbs, observamos que os aditivos de álcool apresentaram os valores menos expressivos da energia livre, padrão de Gibbs, tornando a combustão da gasolina menos favorável, enquanto os aditivos de éster não alteraram significativamente essa quantidade na gasolina. Estes resultados são devido aos graus de liberdade dos aditivos, uma vez que os álcoois (etano e metano) apresentam menos modos vibracionais e rotacionais do que os aditivos ésteres (ETBE, DIPE e MTBE). Um efeito semelhante foi obtido para a termodinâmica em relação ao aquecimento de misturas

gasolina + aditivo, onde pode ser visto que os aditivos de etanol e metanol têm a capacidade de tornar o aquecimento deste combustível menos favorável.

5.4. MECANISMO DE DETECÇÃO EXPLOSIVO

Neste trabalho, estudamos a dinâmica molecular do CNT tipo “armchair” para valores uniformes de campos elétricos longitudinais, a intensidades de 10^{-5} u.a. a 1 u.a., tempo total de 15 ps e temperatura de 1mK, causando o movimento coletivo dos elétrons, corrente induzida (TNT, TATP, RDX, HMTD, HMX e PETN), que foram girados em torno do nanotubo. Comparados aos raios de fiação de moléculas, os valores de temperatura *in situ* são mais importantes na determinação experimental, pois não precisam de um microscópio eletrônico para sua obtenção.

Quanto à energia total e à energia cinética destas moléculas explosivas, elas são constantes para campos elétricos maiores que 10^{-1} u.a.; isto aconteceu pelo alto valor das forças de van der Waals interagindo entre a molécula e o nanotubo. O PETN foi a molécula que obteve a maior entropia dos molares, devido a sua maior vibração e grau de liberdade, que por sua vez se deve à natureza e à geometria de suas ligações químicas, permitindo maior flexibilidade; apresentou a energia potencial mais alta em relação aos outros componentes.

Fizemos uma comparação entre o raio médio da variação da entropia e o momento dipolar elétrico. A variação da entropia molar afasta a molécula do nanotubo de carbono. O momento do dipolo elétrico atrai a molécula ao nanotubo devido a força de van der Waals mais o efeito de evanescência.

APÊNDICES

APÊNDICE A

TESTES DE VOOS

Desde 2008, um grande número de voos de teste foram programados, e desde que a ASTM (American Society for Testing and Materials) aprovou, em julho de 2011 [166], vários voos comerciais com passageiros também ocorreram:

A.1. TESTES DE VOOS SOMENTE COM A TRIPULAÇÃO

Tabela A.1-.Teste de Voos, somente com a tripulaçao

ORDEM	DATA	OPERADOR	PLATAFORMA	BIOQUEROSENE	PERCENTUAL	OBSERVAÇÕES
01	10/2007	GREENFLIGHT INTERNATIONAL	AERO L-29 DELFÍN	ÓLEO DE LIXO VEGETAL	100% 50%	A GreenFlight International, em 2/10/ 2007, fez o primeiro voo teste com uma aeronave 100% alimentada por biocombustível e em 11/ 2008, voaram de NV para Leesburg, usando 100% de biocombustível para as primeiras sete dos nove trajetos e as restantes foram concluídas com 50% de biocombustível com Jet-A.
02	12/2008	AIR NEW ZEALAND	BOEING 747	JATROPHA	50%	Em 30/12/2008, usando uma mistura de 50% de bioquerosene com o Jet A-1 em um motor Rolls Royce RB-211e foi concluído com êxito. O motor foi então removido para ser examinado e estudado.
03	JAN/ 2009	CONTINENTAL AIRLINES	BOEING 737	ALGAS E JATROPHA	50%	Foi realizado um voo de um jato alimentado com bioquerosene de algas, em um circuito sobre o Golfo do México. Os pilotos a bordo executaram uma série de testes em 38.000 pés (12.000 m), e não foi necessária nenhuma modificação no motor.
04	JAN/2009	JAPAN AIRLINES	BOEING 747	CAMELINA,	50%	Foi reralizado um voo usando uma mistura 50% de bioquerosene com Jet-A.

ORDEM	DATA	OPERADOR	PLATAFORMA	BIOQUEROSENE	PERCENTUAL	OBSERVAÇÕES
05	ABR/2010	US NAVY	F/A-18	CAMELINA	50%	Foi Usado uma mistura de bioquerosene no F / A-18 Hornet Super aka "Green Hornet". Os resultados, não apresentaram nehuma degradação de capacidade.
06	MAR/2010	US AIR FORCE	A-10	CAMELINA	50%	Em 25/03/2010, foi realizado o primeiro vôo de uma aeronave A-10 com uma mistura de bioquerosene (50%) e JP-8 (50%).
07	JUN/2010	EADS	DIAMOND D42	ALGAS		Em junho de 2010, ocorreu em um show aéreo em Berlim,
08	NOV/2010	US NAVY	MH-60S SEAHAWK	CAMELINA	50%	Em 18/11/2010, foi realizado um vôo de um helicóptero, de Air Teste usando uma mistura de 50/50 de um bioquerosene feito a partir da semente Camelina.
09	NOV/ 2010	TAM	AIRBUS 320	JATROPHA	50%	Uma mistura de biocombustível 50/50 de óleo convencional e de jatropha
10	JUN/ 2011	BOEING	BOEING 747-8F	CAMELINA	15%	Boeing voou seu novo modelo 747-8F para o Paris com todos os quatro motores queimando uma mistura de 15% de biocombustível de camelina
11	JUN/2011	HONEYWELL	GULFSTREAM G450	CAMELINA	50%	O primeiro voo de transatlântico usando uma mistura 50/50 de biocombustível à base de camelina e combustível à base de petróleo.
12	AGO/2011	US NAVY	T-45	CAMELINA	50%	Foi realizado o vôo de uma uma aeronave T-45 usando 50/50 bioquerosene com JP-5.
13	SET/2011	US NAVY	AV-8B	CAMELINA		A US NAVY, realizou o teste de vôo de biocombustível em AV-8B Harrier de Air Test e Evaluation Squadron.
14	ABR/2012	QANTAS AIRWAYS	AIRBUS A330	ÓLEO VEGETAL DE COZINHA	50%	Qantas Airways usou 50/50 mistura de biocombustível fornecido por SkyNRG e Jet-A combustível em um motor para um voo de Sydney a Adelaide.
15	ABR/2012	PORTER AIRLINES	BOMBARDIER Q400	CAMELINA E BRASSICA CARINATA	50%	Porter Airlines usou 50/50 misturas de biocombustível (49% Camelina sativa e 1% Brassica carinataand) e Jet-A, em um voo de Toronto para Ottawa
16	OUT/2012	NRC	DASSAULT FALCON 20	BRASSICA CARINATA	100%	Primeiro jato para voar em 100% biocombustíveis que atendem às especificações de petróleo sem mistura. O combustível foi produzido pela Applied Research Associates (ARA) e Chevron Lummus Global (CLG) a partir de óleo de carinata fornecido pela Agrisoma Biosciences.

Fonte: Adaptado de [166].

A.2. TESTES DE VOOS COM A TRIPULAÇÃO E PASSAGEIROS.

Tabela A.2 - Teste de voos, com a tripulaçao e passageiros

ORDEM	DATA	OPERADOR	PLATAFORMA	BIOCOMBUSTÍVEL	PERCENTUAL	OBSERVAÇÕES
01	JUL/2011	INTERJET	AIRBUS A320	JATROPHA	27%	O voo foi alimentado com Jatropha de 27% entre Cidade do México e Tuxtla Gutierrez
02	AGO/2011	AEROMEXICO	BOEING 777-200	JATROPHA		A Aeroméxico realizou o primeiro voo transatlântico do mundo, desde a Cidade do México até Madrid com passageiros
03	OUT/2011	THOMSON AIRWAYS	BOEING 757-200	ÓLEO DE LIXO VEGETAL		Thomson voou o primeiro voo de biocombustível comercial do Reino Unido do Aeroporto de Birmingham, em um motor usando biocombustível de óleo de cozinha usado, fornecido por SkyNRG
04	NOV/ 2011	CONTINENTAL AIRLINES	BOEING 737-800	COMBUSTÍVEL DE ALGA		A United / Continental fez um voo de biocombustível de IAH para ORD em combustível de jato de algas, fornecido por Solazyme
05	ABR/2012	JETSTAR AIRWAYS	AIRBUS A320	ÓLEO DE COZINHA REFINADO		O vôo 705 de JQ partiu de Melbourne em 09:50h e chegou em Hobart em 11:05h fornecido por SkyNRG
06	MAR/2013	KLM	BOEING 777-206ER	ÓLEO DE LIXO VEGETAL		A KLM começa a fazer voos semanais com um Boeing 777-200 entre o aeroporto John F. Kennedy, em New York City, EUA, e o aeroporto de Schiphol, de Amsterdam, Países Baixos, usando o biocombustível fornecido por SkyNRG
07	NOVE/2014	SCANDINAVIAN AIRLINES	BOEING 737-600	ÓLEO DE LIXO VEGETAL	10%	A SAS Flight SK2064 fez o seu primeiro voo usando biocombustível entre Estocolmo e Östersund usando uma mistura de 10% de JET A1 baseado em óleo de cozinha usado. Era também o primeiro voo do aeroporto de Arlanda
08	AGOSTO 2014	GOL TRANSPORTES AÉREOS	BOEING 737-700	ÓLEO DE MILHO E ÓLEO DE LIXO VEGETAL	4%	O Gol voo 2152 decolou do Aeroporto Rio Santos Dumont (SDU) para Brasília (BSB) com uma mistura de 4% de biocombustível

ORDEM	DATA	OPERADOR	PLATAFORMA	BIOCOMBUSTÍVEL	PERCENTUAL	OBSERVAÇÕES
09	NOV/2014	SCANDINAVIAN AIRLINES	BOEING 737-700	ÓLEO DE LIXO VEGETAL	48%	A SAS Flight SK 371 fez o primeiro voo doméstico norueguês usando biocombustível entre Trondheim e Oslo usando uma mistura de 48% de JET A1 baseado em óleo de cozinha usado
10	MAR/2015	HAINAN AIRLINES	BOEING 737-800	ÓLEO DE LIXO VEGETAL		A Hainan Airlines realizou o primeiro vôo comercial de biocombustíveis da China, transportando 156 passageiros de Xangai para Pequim. O combustível, fornecido pela Sinopec, era uma mistura de combustível de aproximadamente 50 por cento de biocombustível de aviação, misturado com combustível de jato de petróleo convencional.

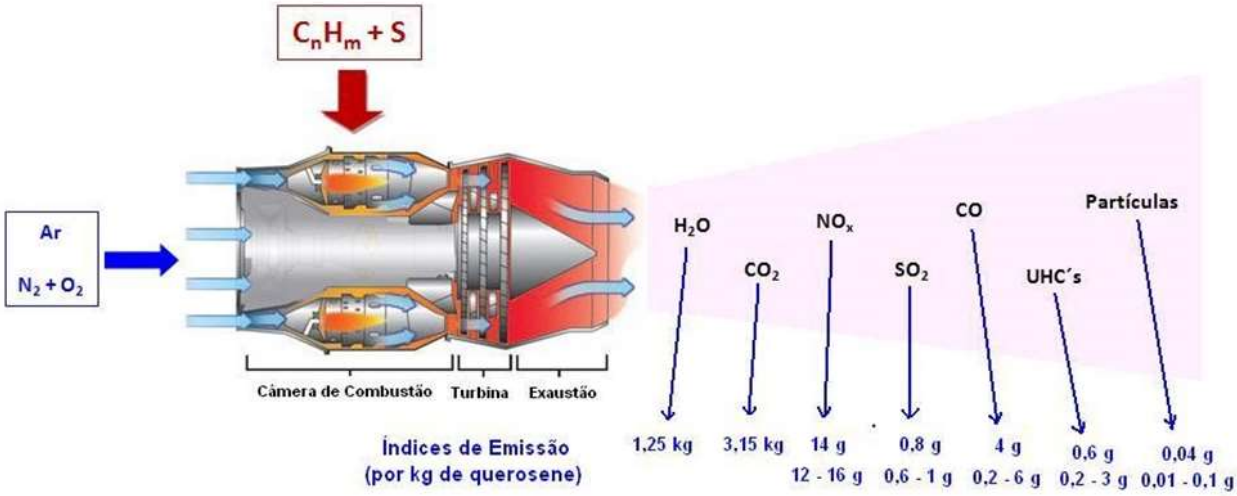
Fonte: Adaptado de [166].

APÊNDICE B

EMISSÕES DE GASES POLUENTES PROVENIENTE DA AVIAÇÃO

Atualmente, uma das maiores preocupações dos cientistas é com a qualidade do ar e com o impacto climático no mundo; estes assuntos têm impactado no estudo das emissões de gases poluentes na atmosfera, advindos grande parte, a cada ano, do crescente tráfego aéreo. Com o objetivo de compreender seu papel nos vários fenômenos físicos e químicos que podem ocorrer na atmosfera, observamos que, dentre as principais substâncias dispersadas pelos motores da aviação, a que se encontra em maior quantidade é o dióxido de carbono (CO_2) [167].

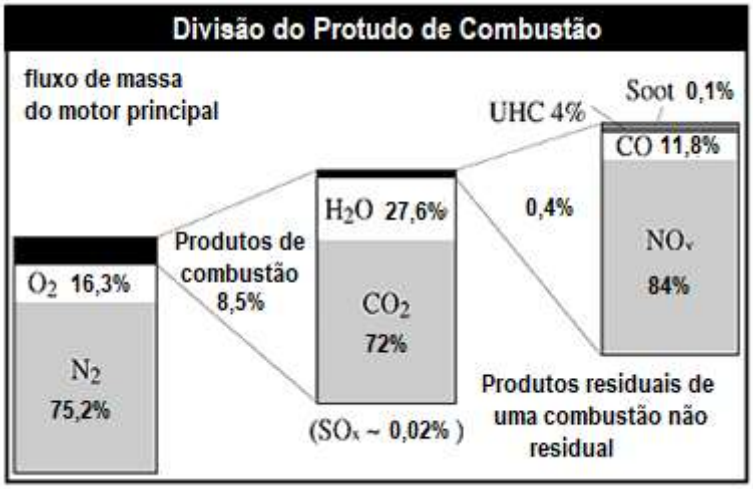
Figura B.1 - Emissões real e ideal de gases por motores a jato



Fonte: A. Döpelheuer (2002).

Os subprodutos da combustão de querosene de aviação, dependem dos seguintes fatores: Condições de operação, altitude, umidade e temperatura.

Figura B.2 - Percentual do produto da combustão emitidos por motores a jato



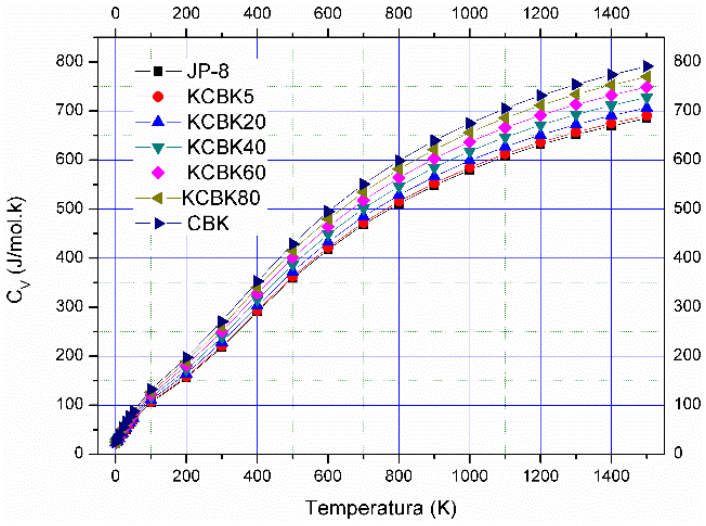
Fonte: A. Döpelheuer (2002).

APÊNDICE C

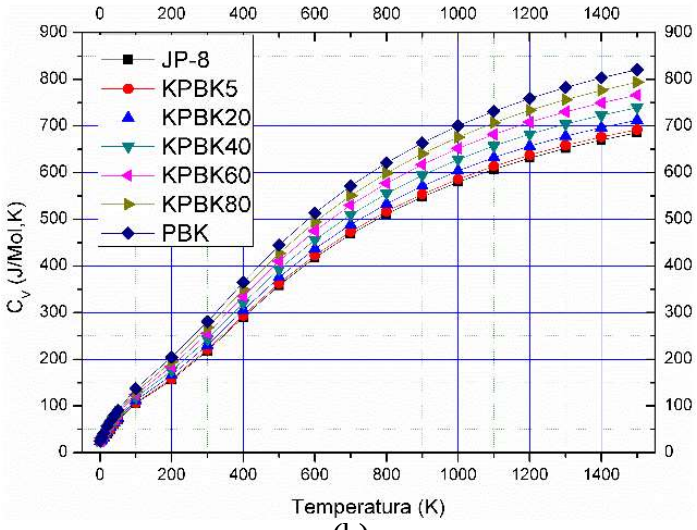
C_V PARA AS MISTURAS BIOQUEROSENE / QUEROSENE

O valor calculado de C_V para cada molécula majoritária dos combustíveis investigados foi obtido a partir dos dados simulados, gerados durante o cálculo das frequências. A Figura C.1 mostra os valores de C_V para as misturas do JP-8 com CBK e PBK para várias proporções, todas na faixa de temperaturas de 0,5K a 1500K. Observamos que a adição do CBK ou PBK nas proporções de 5%, 20%, 40%, 60% e 80% ao JP-8 são capazes de aumentar C_V do biocombustível da mistura relatada anteriormente.

Figura C.1 - C_V versus temperatura pelo método DFT em fase gasosa em equilíbrio, para o JP-8 e suas misturas com: a) CBK; e b) PBK



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Estes aumentos ocorrem em praticamente todas as temperaturas consideradas nas simulações, entretanto, observamos que para temperaturas muito baixas, próximas de 0K, o modelo do ensemble canônico sugere que C_V das diferentes misturas converge para valores próximos de 24,95 $J.mol^{-1}\ K^{-1}$. Isso ocorre para a mistura do JP-8 tanto com o CBK, quanto com o PBK. Portanto, podemos afirmar que a adição de bioquerosene ao JP-8 aumenta a sua capacidade calorífica, tornando-o mais suscetível ao aquecimento.

Com base na equação 2, podemos estimar a variação do calor especifico à volume constante (ΔC_V) decorrente do aquecimento sofrido pelas misturas, promovendo o aumento de temperatura a partir 298,15K até 483,15K (temperatura da câmara de combustão) para cada curva apresentada na Figura C.1a e C.1b. Os aumentos na variação do calor específico molar da mistura do JP-8 com 5% de bioquerosene de coco (CBK5) e do querosene JP-8 com 5% de bioquerosene de amêndoa de palma (PBK5) são, respectivamente, $\Delta C_{V,CBK5}$= 141,09 $Jmol^{-1}K^{-1}$ e $\Delta C_{V,\ PBK5}$ = 141,39 $Jmol^{-1}K^{-1}$. Então, os valores das variações do calor específico (ΔC_V) do CBK, para os sete combustíveis estudados neste trabalho, estão de acordo com a seguinte sequência:

$$\Delta C_{V,JP\text{-}8} < \Delta C_{V,CBK5} < \Delta C_{V,KCBK20} < \Delta C_{V,CBK40} < \Delta C_{V,CBK60} < \Delta C_{V,CBK80} < \Delta C_{V,CBK}.$$

E de maneira similar, calculamos ΔC_V para as misturas envolvendo o PBK, para as composições de combustíveis estudados, que são apresentados através da seguinte sequência:

$$\Delta C_{V,JP\text{-}8} < \Delta C_{V,PBK5} < \Delta C_{V,PBK20} < \Delta C_{V,PBK40} < \Delta C_{V,PBK60} < \Delta C_{V,PBK80} < \Delta C_{V,PBK}.$$

Ainda observamos que, quanto maior for a concentração de bioquerosene, seja de CBK ou de PBK, maior será a sua ΔC_V, ou seja, maior será a quantidade de calor recebida para aquecer o sistema. Portanto, o bioquerosene promove o aumento da capacidade calorífica do querosene.

APÊNDICE D

DINÂMICA MOLECULAR

D.1 INTRODUÇÃO

Dinâmica molecular (DM) é uma técnica de simulação computacional que analisa a interação de um sistema de partículas em função do tempo, onde se conhece o potencial de interação entre estas partículas e as equações que regem o seu movimento, permitindo-nos observar a evolução dinâmica do sistema [168]. Na sua forma mais simplificada, as trajetórias são determinadas pela resolução numérica das equações do movimento de Newton, enquanto que as forças entre as partículas e suas energias potenciais são calculadas utilizando potenciais inter atômicos ou campos de força criados através de métodos de mecânica molecular. O conceito da DM foi proposto por Alder & Wainwright, em 1959, para simular o comportamento mecânico de sistemas moleculares [169]. A base teórica da DM engloba diversos, dos principais resultados obtidos, por grandes nomes da Mecânica - Euler, Hamilton, Lagrange e Newton [170].

A modelagem computacional nos conduz não apenas a formas de resolver cálculos matemáticos, além da criação de laboratórios virtuais onde estudos podem ser realizados de forma aproximada da realidade. Assim, a simulação em ambientes computacionais nos permite ser capazes de compreender o comportamento da matéria em uma escala microscópica, ou ainda em um contexto físico impossível de ser observada em laboratórios (como, por exemplo, altas pressões ou temperaturas, número de partículas envolvidas, etc.). Dessa maneira, a compreensão e a observação de um fenômeno pode ser feita de forma real e eficaz também através de simulação computacional.

Apesar de ser pouco precisa, é muito interessante descrever a técnica como um "microscópio virtual", apresentando uma alta resolução temporal e espacial, mas com vantagem de ver fenómenos físicos em escalas muito mais rápidas do que o olho humano pode perceber, como em fenômenos ultrarápidos, ou em uma Nano escala pode ver, na escala de angstrom; formação de nanotubo de carbono, ou mesmo movimento de partículas e moléculas ocorrendo em femtossegundos.

Em Física, a DM é utilizada para examinar a dinâmica de fenômenos, ao nível atômico, que não podem ser observados diretamente. É também utilizada para examinar as propriedades físicas de dispositivos nano tecnológicos que ainda não foram ou ainda não podem ser criados, o que pode ser útil para a interpretação de resultados de experiências para a modelação da interação de um nanotubo de carbono com determinadas moléculas. Por princípio, a DM pode ser utilizada

para previsões ab initio de determinadas estruturas através da simulação de uma conformação aleatória.

O desenvolvimento dos recursos computacionais permitindo o cálculo de trajetórias de DM mais longas e em maior quantidade, combinadas com os melhoramentos atuais da qualidade dos parâmetros dos campos de força, permitiram algumas melhorias na performance, tanto na determinação de estruturas, como na refinação de modelos, sem que se atingisse o ponto de utilização prática nestas áreas; muito deste trabalho identifica parâmetros de campo de força como uma área chave para um maior desenvolvimento [171].

D.2. MODELAGEM FÍSICO-MATEMÁTICA

As propriedades físicas da matéria estão relacionadas diretamente com a forma no qual os átomos (moléculas) interagem entre si e com o ambiente. Um par de átomos sempre estará sujeito a forças intermoleculares associadas, principalmente, à distância que separa seus núcleos atômicos. A partir disso, dois tipos de forças (atração e repulsão) podem ser observadas a todo momento. Sabe-se que, a grandes distâncias, pares de átomos exercem, mutuamente, uma força de atração relacionada, principalmente, ao movimento de suas nuvens eletrônicas (forças de Van der Waals) e, a pequenas distâncias, observa-se uma força repulsiva causada principalmente pela sobreposição dos orbitais eletrônicos (Princípio de Exclusão de Pauli) (Chiquito & de Almeida, 1999). Com a finalidade de analisar seus comportamentos de forma analítica e numérica, podem ser utilizadas funções potenciais associadas a essas forças que descrevem esse comportamento intermolecular.

D.3 POTENCIAL DE LENNARD-JONES

O melhor modelo matemático que descreve a interação intermolecular mencionada anteriormente é o potencial de LJ. Esse modelo foi proposto por John Lennard-Jones, em 1924 [172], originalmente, para modelar argônio liquido. O potencial de LJ é comumente usado para simular o comportamento de gases nobres a baixas densidades. Para um par de átomos i e j localizados em r_i e r_j, o potencial de Lennard-Jones é escrito como:

.

$$V(r_{ij}) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right]. \qquad \text{(D.1)}$$

onde $\mathbf{r_{ij}} = \mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}$, $r_{ij} \equiv |r_{ij}|$. Na equação (D.1), o parâmetro ε é a intensidade especifica da interação e σ define a distância finita onde o potencial é nulo [170].

A resolução numérica do potencial em si não apresenta grandes desafios. Contudo, o seu uso geralmente está associado a outras características físicas que o sistema pode apresentar. Mudanças na posição espacial, velocidade e a aceleração dos átomos são exemplos de características que influenciam diretamente no comportamento do sistema como um todo. A partir da força exercida sobre cada átomo, todas as características citadas anteriormente podem ser obtidas. A força F correspondente a V(r) e é estabelecida em função da energia potencial relacionada com a posição deste átomo:

$$F = -\nabla V(r) = -\frac{dV(r)}{dx}\hat{r}. \tag{D.2}$$

Como o potencial de interação intermolecular V (r) é conhecido, a força exercida sobre um átomo i pode ser calculada de forma simples. Logo, a força que um átomo j exerce sobre o átomo i será dada por:

$$f(r_{ij}) = \left(\frac{48\varepsilon}{\sigma^2}\right)\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{14} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{8}\right] r_{ij}\,. \tag{D.3}$$

Dada a força resultante aplicada a uma molécula, a posição de i em um instante de tempo qualquer pode ser determinada através da integração das equações de movimento obtidas a partir da segunda Lei de Newton. Portanto, para N átomos presentes em um volume fechado e limitado e N constante, tem-se:

$$m_i \ddot{r}_i = F_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} F_{ij}\,. \tag{D.4}$$

onde m_i corresponde à massa molecular da partícula i.

Utilizando as posições e velocidades de todas as partículas em um dado instante de tempo, juntamente com o potencial de interação intermolecular V(r), pode-se determinar os estados passados ou futuros (posição e velocidade) de todas as partículas do sistema em qualquer tempo.

D.4. MODELAGEM COMPUTACIONAL

A implementação da simulação de um modelo DM segue cinco passos básicos:

1. O primeiro passo consiste na inicialização do sistema: posições são escolhidas para cada uma das moléculas que farão parte da simulação. Também é escolhido um intervalo de tempo Δt tão pequeno quanto se queira, para que o método de integração escolhido conserve a energia do sistema ao longo do tempo.

2. O segundo passo diz respeito ao cálculo da força de interação intermolecular: a força exercida em cada uma das moléculas presentes na simulação é computada neste passo. Também é possível determinar a aceleração de cada átomo da seguinte maneira:

$$a_i = \frac{F_i}{m_i} . \qquad \text{(D.5)}$$

onde F_i é a força resultante aplicada e m_i é a massa da molécula i.

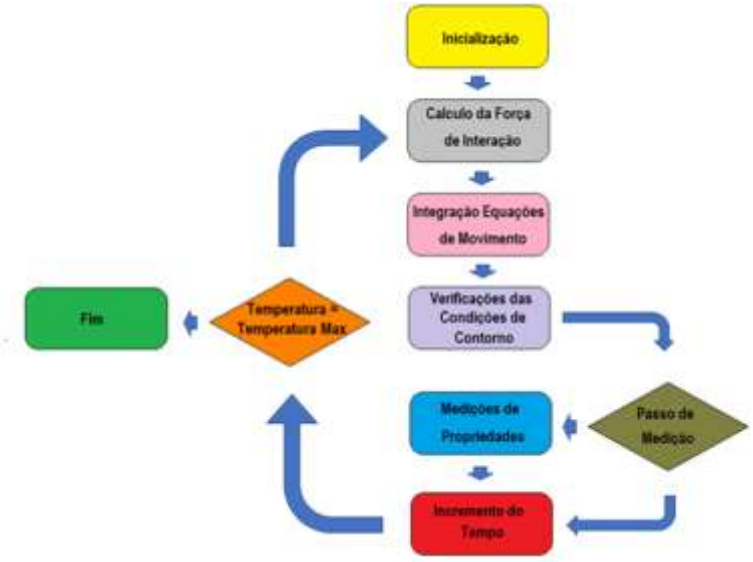
3. O terceiro passo consiste na integração das equações D.5. Novas posições e velocidades são determinadas para cada molécula do sistema. As condições de fronteira escolhidas devem ser verificadas nesse momento para que não haja uma violação das mesmas.

4. O quarto passo é incrementar o tempo corrente: $t = t + \Delta t$.

5. O quinto passo consiste na verificação da condição de parada da simulação. A partir deste passo, são repetidos os quatro últimos passos até que a condição de parada seja alcançada [173].

O conceito de DM se refere à resolução das equações de movimento (Eq. D.5) que regem o sistema. O cálculo das propriedades do sistema é feito antes do quarto passo de simulação e existe em consequência da resolução das equações de movimento (Figura D.1).

Figura D.1- Fluxograma dos Passos da Simulação



Fonte: Elaborada pelo autor.

APÊNDICE E

MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

A química computacional usa os princípios da ciência da computação para resolver problemas químicos, como por exemplo, calcular as estruturas e propriedades de moléculas e sólidos; utiliza resultados da química teórica incorporados em programa de computador. A química computacional é amplamente utilizada na modelação de moléculas, prevendo fenômenos químicos não observados inicialmente, complementando a informação obtida a partir de experimentos químicos.

Estes métodos, são denominados de semi-empíricos [174], correspondem aos modelos teóricos parametrizados com alguns dados experimentais, o que facilita a redução do custo computacional nas simulações. Outra propriedade importante destes métodos semi-empíricos, é o fato de que os cálculos se limitam aos elétrons de valência [175], desprezando os elétrons que se localizam, mais próximos do núcleo, porque pouco contribuem para o comportamento das propriedades físicas e químicas de um sistema.

Os métodos semi-empíricos PM3 e PM6 representam um dos mais populares campos científicos para o cálculo semi-empirico das estruturas eletrônicas; o PM3 foi desenvolvido por James J. P. Stewart [176].

Devido à sua grande aplicabilidade nos cálculos de química computacional, foi implementado no Molecular Package (MOPAC), que é programa criado pelo próprio James J. P. Stewart, e seguido por diversos outros softwares tais como: Gaussian, CP2K, GAMESS (US), GAMESS (UK), PC GAMESS, Chem3D, AMPAC, ArgusLab, BOSS e SPARTAN [177].

Um ponto importante na escolha do método PM3 refere-se aos elementos químicos mais apropriados para serem calculados. A versão original do método descreve uma ótima precisão nos resultados dos seguintes elementos: H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, e I. Após a publicação do PM3, outras versões foram produzidas, mas uma das mais recentes e bem aceitas pela comunidade científica foi a do PM6, que trabalha com 70 elementos [176]. Ambos os métodos semi-empíricos foram utilizados neste trabalho.

APÊNDICE F

TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE

F.1 INTRODUÇÃO

Um dos principais objetivos da Mecânica Quântica é o de poder prever propriedades físico-químicas de moléculas e sólidos, a partir da sua distribuição eletrônica, o que não ocorreria através de teoria da Mecânica Clássica, por não ser capaz de descrever tais comportamentos dos elétrons e núcleos.

A Mecânica Quântica teve seu início com a equação de Schrödinger (1926). Ela determina que a função de onda quântica de um sistema, seja ele um átomo, molécula ou um sólido, contém informações necessárias para determinar o estado do sistema. Contudo, são poucos os sistemas físicos que possuem solução analítica e mesmo a solução numérica aproximada pode ser computacionalmente inviável [178].

Logo em seguida, trabalhos envolvendo átomos multieletrônicos começaram a ser desenvolvidos. Em 1928, os físicos Douglas Rayner Hartree e Egil Hylleraas publicaram alguns cálculos de propriedades atômicas apresentando uma solução através da equação de Schrödinger independente do tempo, aplicada a sistemas de muitos elétrons [179,180].

Em 1930, Vladimir Fock publicou os primeiros cálculos empregando funções de onda assimétricas para os elétrons, buscando uma maior consistência física, respeitando o princípio da exclusão de Pauli, onde relata que: “Duas partículas fermiônicas não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente” [181]. Hoje esta afirmação é conhecida como o método Hartree-Fock, e tornou-se o método padrão para a análise de representação de estados eletrônicos de átomos, moléculas e outros” [182].

F.2 A EQUAÇÃO DE SCHRÖEDINGER PARA N ELÉTRONS

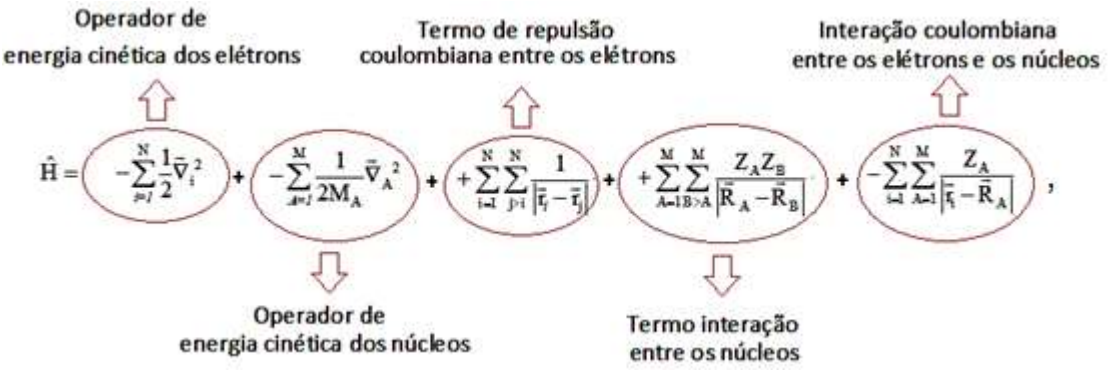
Em um sistema clássico de interação entre partículas representamos a energia total (E), como uma função soma entre a energia cinética (T) e a energia potencial (U), de modo que temos a seguinte equação de conservação da energia [183]:

$$E = T + U \quad . \tag{F.1}$$

é análoga a equação de Schrödinger, possui a mesma característica de conservação de energia, porém, na forma de operadores lineares da energia cinética ($\hat{T}$) e do potencial ($\hat{U}$). Assim, para descrever fisicamente uma partícula, a equação F.1 é reescrita como [178]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \tag{F.2}$$

onde $\hat{H}$ é operador linear Hamiltoniano, e Ψ é sua autofunção de onda, descrevendo o comportamento de uma partícula ou um sistema de partículas quânticas. Sua forma generalizada de escrever o operador Hamiltoniano, para sistemas de muitos corpos, com N elétrons e M núcleos, é dada por [179]



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

onde:

r_i representa os vetores posição dos elétrons p/ i=1,2,3,.....n

R_A representa os vetores posição dos núcleos p/ A = 1,2, 3,...,m

A aplicação desse operador ao sistema molecular possui solução exata apenas para o caso dos átomos de hidrogênio e de hélio, para o restante dos casos é um problema matematicamente sem solução [184]. Contudo, para amenizar o problema de resolver a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos, foram incorporadas à teoria algumas aproximações que serão discutidas a seguir.

F.3 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Esta aproximação consiste em considerar que os núcleos estão totalmente estáticos, isto implica em dizer que as suas energias cinéticas podem ser desprezadas e a energia potencial possui interação constante [179]. Portanto, "o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares pode ser usado para escrever a equação de Scrödinger de forma aproximada para o movimento eletrônico dos sólidos e moléculas" [174]. Consequentemente, na aproximação de Born-Oppeinheimer, o Hamiltoniano se reduz a seguinte equação:

$$\hat{H}_{ele} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^{\,2} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N} \frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_B\right|}, \tag{F.4}$$

onde todos os termos da equação F.4 referem-se apenas ao movimento eletrônico, sendo denominada equação de Schrödinger eletrônica [179]

$$\hat{H}_{ele}\Psi_{ele} = E_{ele}\Psi_{ele}\ . \tag{F.5}$$

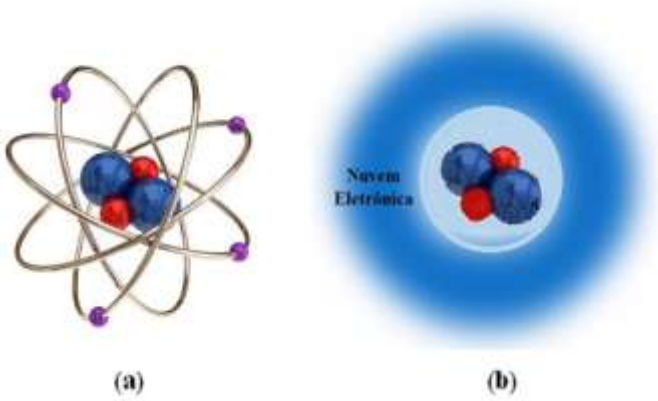
onde, Ψ_{ele} é a função de onda eletrônica.

A teoria DFT foi desenvolvida com o propósito de melhorar a exatidão dos resultados obtidos pelos cálculos de química teórica [177].

F.4 TEOREMAS DE HOHEMBERG-KOHN

Em 1964, Walter Kohn publicou, juntamente com o seu aluno Pierre Hohenberg, um artigo [185] baseado na estatística de Thomas-Fermi [186,187]. Tal mudança propôs uma nova teoria não mais fundamentada nas funções de onda, e sim no conceito de densidade eletrônica $\rho(r)$, que é a probabilidade de encontrar uma partícula num determinado ponto em um dado instante. A Figura F.1 mostra, de forma esquemática, a diferença entre estas duas perspectivas para análise de sistemas quânticos.

Figura F.1 - Comparação dos modelos eletrônicos na perspectiva: a) Da teoria de muitos corpos; e b) De nuvem eletrônica



Fonte: elabora pelo autor.

Assim, na estatística de Fermi-Dirac, a energia pode ser escrita como um funcional[1] da densidade[1], tal como mostrado na equação F.6:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + U[\rho]_{ext} \quad . \tag{F.6}$$

onde:

T[ρ] é o funcional de energia cinética do sistema;

U[ρ] é o funcional de energia potencial de interação entre os elétrons;

$U[\rho]_{ext}$ é o funcional de energia promovida pelos potenciais nucleares.

O teorema de Hohemberg-Kohn é constituído de dois teoremas que validam que a energia é um funcional de densidade [185]:

Primeiro Teorema

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

A densidade eletrônica do estado fundamental é determina unicamente pelo potencial externo devido os elétrons.

O teorema garante que escrevendo a energia do estado fundamental como um funcional de densidade, devido a função de onda depender somente do potencial externo e se o potencial externo $U_{ext}(r)$ for determinado pela densidade dos N elétrons, então podemos determinar toda a energia do sistema [189].

$$E = E(\rho_0) \ . \tag{F.7}$$

Segundo Teorema

A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho_0(r)$ exata.

Agora, o teorema garante que a energia do estado fundamental apresenta propriedade variacional:

$$E[\rho_0] < E[\rho] \ , \tag{F.8}$$

F.5 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Em 1965 um artigo de Kohn e Sham [190], propõe que sua teoria descreva o funcional da energia dentro do formalismo de partícula independente, onde adicionaremos o termo de correlação para tornar a teoria exata. Assim, o funcional de energia de Kohn-Sham ($E_{KS}[\rho]$) pôde ser escrito como:

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + U_0[\rho] + U_{xc}[\rho] \tag{F.9}$$

e

$$U_{xc}[\rho] = U_{ee}[\rho] - U_0[\rho] + T[\rho] - T_0[\rho] \tag{F.10}$$

onde os termos, correspondem à:

$T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagente;

$U_0[\rho]$ é a energia potencial de um sistema de elétrons não interagente;

$U[\rho]_{xc}$ é o termo de troca e correlação da energia cinética e potencial, conhecido como energia de troca-correlação.

Portanto, temos 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, na equação F.10, obtemos a equação de Kohn-Sham [190]:

$$\left[\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_{ef}(\vec{r})\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \qquad \text{(F.11)}$$

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

$$U_{ef}(\vec{r}) = U_{ext}(\vec{r}) + U_{xc}(\vec{r}) \qquad \text{(F.12)}$$

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

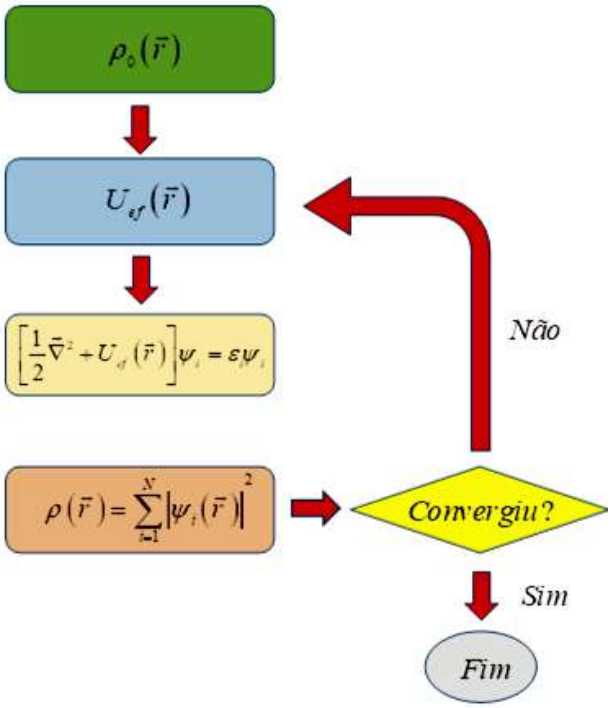
$$U_{xc}(\vec{r}) = U_{ee}(\vec{r}) - U_0(\vec{r}) + T(\vec{r}) + T_0(\vec{r}) \qquad \text{(F.13)}$$

Nesse sistema de partículas independentes, a densidade eletrônica é escrita em função dos orbitais eletrônicos de Kohn-Sham. Elas são as funções de onda de um conjunto de partículas (elétrons) não interagentes com densidades obtidas da seguinte forma [188];

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n} |\psi_i(\vec{r})|^2 \qquad \text{(F.14)}$$

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

Figura F.2 - Representação esquemática passo a passo para resolução da equação de Kohn-Sham.



Fonte: W. Kohn, A. D. Becke, e R. G. Parr (1996).

Observamos que, para dar início ao ciclo, é necessária uma densidade inicial ρ_0. Esta pode ser qualquer densidade já conhecida, como por exemplo, a do átomo de hidrogênio, para o qual a solução da equação de Schrödinger pode ser calculada analiticamente [184].

APÊNDICE G

TABELA DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA GASOLINA PS-6

Tabela G.1- Principais componentes da gasolina PS-6 [134,135], bem como suas frações percentuais e sua entalpia de combustão padrão ($\Delta_c H^o$)

Moléculas	**Composição**	**Fração percentual (%)**	**$\Delta_c H^{\Theta}$ DFT (kcal/mol)**	**$\Delta_c H^{\Theta}$ EXP (kcal/mol)**	**Erro relativo (%)**
M_1	2-metilbutano	8,72	-852,93	-843,36	1,13
M_2	M-xileno	5,66	-1112,03	-1098,12	1,27
M_3	2,2,4-trimetilpentano	5,22	-1328,14	-1313,7	1,10
M_4	Tolueno	4,73	-955,56	-943,58	1,27
M_5	2-metilpentano	3,93	-1012,15	-1000,87	1,13
M_6	N-butano	3,83	-695,18	-687,98	1,04
M_7	1,2,4-trimetilbenzeno	3,26	-1268,10	-1253,04	1,20
M_8	N-pentano	3,11	-854,38	-845,16	1,09
M_9	2,3,4-trimetilpentano	2,99	-1333,37	-1315,30	1,37
M_{10}	2,3,3- trimetilpentano	2,85	-1329,93	-1315,54	1,09
M_{11}	3- metilpentano	2,36	-1012,81	-1001,51	1,13
M_{12}	O-xileno	2,27	-1111.60	-1098,54	1,19
M_{13}	Etilbenzeno	2,00	-1114,57	-1101,13	1,22
M_{14}	Benzeno	1,94	-799,19	-789,08	1,28
M_{15}	P-xileno	1,72	-1111,89	-1098,29	1,24
M_{16}	2,3-Dimetilbutano	1,66	-1011,47	-1000,04	1,14
M_{17}	N-hexano	1,58	-1013,56	-1002,57	1,10
M_{18}	1-metil-3-etilbenzeno	1,54	-1271,97	-1255,92	1,28

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

APÊNDICE H

REGRESSÃO NUMÉRICA PARA O C_P, H, G E S DO JP-8, CBK E PBK

Tabela H.1: Variações percentuais dos valores das propriedades termodinâmicas apresentadas neste trabalho comparada com combustível fóssil JP-8 na faixa de trabalho de 300 a 500K, para o (a) CBK e (b) PBK

Mistura	**ΔH** **($KJmol^{-1}$)**	**ΔG** **($KJmol^{-1}$)**	**ΔS** **($Jmol^{-1}K^{-1}$)**	**ΔC_P** **($Jmol^{-1}K^{-1}$)**
KCBK5	1,83	1,52	0,91	1,45
KCBK20	7,33	6,07	3,65	5,78
KCBK40	14,67	12,14	7,29	11,56
KCBK60	22,00	18,21	10,94	17,34
KCBK80	29,33	24,28	14,59	23,12
CBK100	36,67	30,36	18,23	28,91

Fonte: Elaborada pelo autor.

(a)

Mistura	**ΔH** **($KJmol^{-1}$)**	**ΔG** **($KJmol^{-1}$)**	**ΔS** **($Jmol^{-1}K^{-1}$)**	**ΔC_P** **($Jmol^{-1}K^{-1}$)**
KPBK5	2,08	1,71	1,08	1,63
KPBK20	8,31	6,86	4,32	6,51
KPBK40	16,62	13,72	8,64	13,02
KPBK60	24,93	20,58	12,96	19,53
KPBK80	33,24	27,44	17,28	26,03
PBK100	41,56	34,30	21,60	32,54

Fonte: Elaborada pelo autor.

(b)

O calor específico molar a pressão constante foi ajustado por:

$$C_P = a + bt + ct^2 + dt^3 + \frac{e}{t^2} + ft^{0.5} + \frac{g}{t^2}\frac{\exp\left(\frac{h}{t}\right)}{\left(\exp(\frac{h}{t}) - 1\right)^2} \quad . \tag{H.1}$$

Para entalpia molar:

$$H = 1000\left[at + \frac{bt^2}{2} + \frac{ct^3}{3} + \frac{dt^4}{4} - \frac{e}{t} + \frac{ft^{1.5}}{1,5} + \frac{g}{h}(exp(h/t) - 1)^{-1} \right] + m. \quad \text{(H.2)}$$

Para a energia livre de Gibbs Molar:

$$G = 1000\left[at(1 - \ln t) + \frac{bt^2}{2} + \frac{ct^3}{6} + \frac{dt^4}{12} + \frac{e}{t} + \frac{2\,ft^{1.5}}{1,5} + \frac{g}{h}\frac{(t-1)}{t(e^{(h/t)} - 1)} + \frac{g}{h^2}\ln(1 - e^{-h/t}) \right] + m \quad \text{(H.3)}$$

E para a entropia molar do sistema:

$$S = a\ln(t) + bt + \frac{ct^2}{2} + \frac{dt^3}{3} - \frac{e}{2t^2} + c(1) + 2\,ft^{0.5} + \frac{g}{ht(exp(h/t) - 1)} - \frac{g}{h^2}\ln(1 - exp(-h/t)) + m \quad \text{(H.4)}$$

A equação H.4, apresentada através da proposta de C. Howard Shomate na forma estendida, que teve a sua origem na década de 1940, e posteriormente foi adotada pelo NIST para seus arquivos de dados termoquímicos, é válida para uma faixa de temperaturas de 0,5 K a 1500 K, sendo observado que apresenta dificuldade de ajustar os valores do C_P versus a temperatura de 0,5 – 100; nesta faixa a equação fica muito instável, ou seja, se desestabiliza. Para minimizar este erro na soma dos quadrados da curva dos residuos, é interessante ignorar os valores dos C_P na faixa de temperatura 0,5 – 100K. As equações H.2 e H.3 foram calculadas analiticamente.

Tabela H.2 - Os coeficientes de C_p da equação H.1 obtida através da regressão numérica do JP-8 puro (K100), e os CBK e PBK, e as misturas com o K100 nas concentrações estudadas 5%, 20%, 40%, 60% e 80, válidas para uma faixa de temperatures de 0,5-1500 K

Biokerosene	Biofuels	Parameters Calculated								
		a	b	c	d	e	f	g	h	rmse
CBK	K100	53,54	11,45E+2	-4,17E+2	46,96	-3,15E-6	-3,57E+2	0,17	0,06	5,09
	KCBK5	53,55	11,53E+2	-4,20E+2	47,00	-3,17E-6	-3,55E+2	0,17	0,06	5,16
	KCBK20	53,58	11,79E+2	-4,29E+2	47,12	-3,23E-6	-3,47E+2	0,17	0,06	5,38
	KCBK40	53,59	12,13E+2	-4,41E+2	47,32	-3,30E-6	-3,37E+2	0,17	0,06	5,67
	KCBK60	53,57	12,47E+2	-4,54E+2	47,56	-3,36E-6	-3,27E+2	0,17	0,06	5,96
	KCBK80	53,53	12,81E+2	-4,66E+2	47,82	-3,41E-6	-3,17E+2	0,16	0,06	6,25
	CBK100	53,46	13,15E+2	-4,78E+2	48,11	-3,46E-6	-3,07E+2	0,16	0,05	6,54
PBK\	K100	53,54	11,45E+2	-4,17E+2	46,96	-3,15E-6	-3,57E+2	0,17	0,06	5,09
	KPBK5	53,60	11,55E+2	-4,21E+2	47,01	-3,16E-6	-3,55E+2	0,17	0,06	5,18
	KPBK20	53,78	11,85E+2	-4,31E+2	47,18	-3,21E-6	-3,48E+2	0,17	0,06	5,43
	KPBK40	53,97	12,25E+2	-4,45E+2	47,46	-3,26E-6	-3,39E+2	0,17	0,06	5,77
	KPBK60	54,12	12,66E+2	-4,60E+2	47,79	-3,30E-6	-3,30E+2	0,16	0,06	6,11
	KPBK80	54,22	13,06E+2	-4,74E+2	48,16	-3,32E-6	-3,20E+2	0,16	0,05	6,44
	PBK100	54,30	13,47E+2	-4,88E+2	48,55	-3,34E-6	-3,12E+2	0,15	0,05	6,77

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela H.3: Os coeficientes de H Eq. (H.2) obtida através da regressão numérica de JP-8 puro (K100), e os CBK e PBK, e as misturas com o K100 nas concentrações estudadas, para uma faixa de temperaturas de 0,5-1500 K

Biokerosene	Biofuels	Parameters Calculated									
		a	b	c	d	e	f	g	h	m	rmse
CBK	K100	0,15	2,42	-1,14	0,26	-1,66E-7	-1,31	1,52E-3	0,10	7,30E+2	0,12
	KCBK5	0,15	2,45	-1,15	0,26	-1,67E-7	-1,32	1,51E-3	-0,10	7,25 E+2	0,12
	KCBK20	0,16	2,53	-1,20	0,27	-1,80E-7	-1,36	1,66E-3	0,10	7,71 E+2	0,12
	KCBK40	0,16	2,64	-1,25	0,28	-1,93E-7	-1,41	1,73E-3	0,11	8,12 E+2	0,13
	KCBK60	0,17	2,75	-1,30	0,29	-2,07E-7	-1,45	1,82E-3	-0,11	8,36 E+2	0,14
	KCBK80	0,18	2,86	-1,35	0,30	-2,21E-7	-1,50	1,90E-3	0,11	8,95 E+2	0,14
	CBK100	0,18	2,97	-1,41	0,31	-2,35E-7	-1,55	2,17E-3	-0,11	917 E+2	0,15
PBK	K100	0,15	2,42	-1,14	0,26	-1,66E-7	-1,31	1,55E-3	0,10	7,30 E+2	0,12
	KPBK5	0,15	2,45	-1,16	0,26	-1,70E-7	-1,32	1,56E-3	-0,10	7,27 E+2	0,12
	KPBK20	0,16	2,55	-1,21	0,27	-1,81E-7	-1,37	1,60E-3	-0,10	7,62 E+2	0,13
	KPBK40	0,17	2,69	-1,27	0,28	-1,98E-7	-1,43	1,84E-3	-0,11	8,07 E+2	0,13
	KPBK60	0,18	2,82	-1,34	0,30	-2,14E-7	-1,50	1,90E-3	0,11	8,75 E+2	0,14
	KPBK80	0,18	2,96	-1,40	0,31	-2,31E-7	-1,56	2,13E-3	0,11	9,23 E+2	0,15
	PBK100	0,19	3,09	-1,47	0,33	-2,47E-7	-1,62	2,27E-3	0,11	9,71 E+2	0,16

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela H.4: Os coeficientes de G Eq. (H.3) obtida através da regressão numérica do JP-8 puro (K100), e os CBK e PBK, e as misturas com o K100 nas concentrações estudadas, para uma faixa de temperaturas de 0,5-1500 K

Biokerosene	Biofuels	Parameters Calculated									
		a	b	c	d	e	f	g	h	m	rmse
CBK	K100	0,15	2,42	-1,14	0,26	-1.66E-7	-1,31	1,52E-3	0,10	7,30E+2	0,12
	KCBK5	0,15	2,45	-1,15	0,26	-1,67E-7	-1,32	1,51E-3	-0,10	7,25 E+2	0,12
	KCBK20	0,16	2,53	-1,20	0,27	-1,80E-7	-1,36	1,66E-3	0,10	7,71 E+2	0,12
	KCBK40	0,16	2,64	-1,25	0,28	-1,93E-7	-1,41	1,73E-3	0,11	8,12 E+2	0,13
	KCBK60	0,17	2,75	-1,30	0,29	-2,07E-7	-1,45	1,82E-3	-0,11	8,36 E+2	0,14
	KCBK80	0,18	2,86	-1,35	0,30	-2,21E-7	-1,50	1,90E-3	0,11	8,95 E+2	0,14
	CBK100	0,18	2,97	-1,41	0,31	-2,35E-7	-1,55	2,17E-3	-0,11	9,17 E+2	0,15
PBK	K100	0,15	2,42	-1,14	0,26	-1,66E-7	-1,31	1,55E-3	0,10	7,30 E+2	0,12
	KPBK5	0,15	2,45	-1,16	0,26	-1,70E-7	-1,32	1,56E-3	-0,10	7,27 E+2	0,12
	KPBK20	0,16	2,55	-1,21	0,27	-1,81E-7	-1,37	1,60E-3	-0,10	7,62 E+2	0,13
	KPBK40	0,17	2,69	-1,27	0,28	-1,98E-7	-1,43	1,84E-3	-0,11	8,07 E+2	0,13
	KPBK60	0,18	2,82	-1,34	0,30	-2,14E-7	-1,50	1,90E-3	0,11	8,75 E+2	0,14
	KPBK80	0,18	2,96	-1,40	0,31	-2,31E-7	-1,56	2,13E-3	0,11	9,23 E+2	0,15
	PBK100	0,19	3,09	-1,47	0,33	-2,47E-7	-1,62	2,27E-3	0,11	9,71 E+2	0,16

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela H.5 - Os coeficientes de S Eq.(H.4) obtida através da regressão numérica do JP-8 puro (K100), e o CBK e PBK, e as misturas com o K100 nas concentrações estudadas para uma faixa de temperaturas de 0,5-1500 K

Biokerosene	Biofuels	Parameters Calculated									
		a	b	c	d	e	f	g	h	m	rmse
CBK	K100	22,52	3,07E+2	-42,06E+2	-4,42E+3	-1,73E+2	167,6	136,85	1,43	256,85	2,24
	KCBK5	23,03	3,28E+2	54,96E+2	-1,88E+2	52,71E+2	166,9	136,84	1,56	261,64	2,45
	KCBK20	31,53	4,17E+2	33,57E+2	-3,45E+2	29,03E+2	23,46	0,31	0,09	336,33	2,97
	KCBK40	22,76	3,13E+2	-82,87E+2	-2,81E+2	-86,61E+2	163,20	0,13	0,08	274,71	6,90
	KCBK60	35,15	3,92E+2	-52,45E+2	-4,68E+2	-58,95E+2	-40,96	0,49	0,08	381,26	6,82
	KCBK80	35,87	3,94E+2	51,67E+2	-5,04E+2	44,68E+2	-61,92	0,57	0,08	395,73	9,16
	CBK100	43,43	4,46E+2	-32,55E+2	-6,55E+2	-41,68E+2	-198,40	0,72	0,07	464,60	10,72
PBK	K100	22,52	3,07E+2	-42,06E+2	-4,42E+3	-1,73E+2	167,60	136,85	1,43	256,85	2,23
	KPBK5	22,04	2,74E+2	95,89E+2	-1,72E+2	93,62E+2	186,60	115,52	1,31	254,10	2,80
	KPBK20	15,03	3,24E+2	63,47E+2	-2,08E+2	61,13E+2	272,90	-2,93	0,30	208,00	5,58
	KPBK40	36,52	4,14E+2	-67,76E+2	-4,82E+2	-74,42E+2	-70,43	0,48	0,08	389,75	6,12
	KPBK60	41,11	4,36E+2	84,66E+2	-5,78E+2	76,59E+2	-155,80	0,65	0,08	437,42	8,86
	KPBK80	50,98	4,90E+2	61,19E+2	-7,40E+2	50,72E+2	-327,30	0,99	0,08	527,27	11,45
	PBK100	55,70	5,13E+2	-1,06E+4	-8,50E+2	-1,1E+4	-418,90	1,16	0,08	576,24	14,24

Fonte: Elaborada pelo autor.

APÊNDICE I

REGRESSÃO NUMÉRICA PARA O C_P, H, G DO JP-8 E ADITIVOS

Os coeficientes B_0, B_1, B_2, B_3 e B_4, das equações I.1, I.2 e I.3 são obtidos por meio de regressão numérica para o calor específico molar a pressão constante, a entalpia e a Energia Livre de Gibbs do JP-8 e JP-8 mais os aditivos (FSII, AO, MDA e ALL), considerando válidas somente para temperaturas na faixa de 200 - 1000 K.

$$C_P = B_0 + B_1 T + B_2 T^2 + B_3 T^3 \quad . \tag{I.1}$$

As equações 11 e 12 para a Entalpia molar e para a Energia Livre de Gibbs foram calculadas analiticamente através da termodinâmica Maxwell, dada por $C_P = -T\,(\partial^2 G / \partial T_2)_P$ e $C_P = (\partial H / \partial T)_P$.

$$H = B_0 T + \frac{B_1 T^2}{2} + \frac{B_2 T^3}{3} + \frac{B_3 T^4}{4} \quad , \tag{I.2}$$

$$G = -B_0 \ln T - B_1 T + \frac{1}{2} B_2 T^2 + \frac{1}{3} B_3 T^3 \, . \tag{I.3}$$

Devido às condições dos combustíveis de aviação JP-8, quando introduzidos na câmara de combustão, a fase gasosa é aproximadamente semelhante ao gás ideal; este processo se dá em altas temperaturas e em quantidades controladas. Assim, instantaneamente, o gás combustível sofre uma grande expansão, reduzindo as interações entre as moléculas. As Tabelas I.1, I.2 e I.3 mostram os valores dos coeficientes B_0, B_1, B_2, B_3 e B_4, calculados por regressão numérica para as equações I.1, I.2 e I.3.

Tabela I.1- Os valores dos coeficientes B_0, B_1, B_2, B_3 e B_4 para a equação E.1, para os resultados do combustível de Aviação JP-8 e aditivos, que foram calculados método DFT

Parâmetros calculados					
$C_P = B_0 + B_1T + B_2T^2 + B_3T^3 + B_4T^4$					
	Intercept(B_0)	**B_1**	**B_2**	**B_3**	**B_4**
K100	3,14E-3	1,57E-4	8,01E-9	-6,70E-11	2,24E-14
KCBK5	3,13E-3	1,56E-4	8,00E-9	-6,70E-11	2,23E-14
KCBK20	3,13E-3	1,57E-4	8,00E-9	-6,71E-11	2,23E-14
KCBK40	3,14E-3	1,56E-4	8,01E-9	-6,71E-11	2,24E-14
KCBK60	3,13E-3	1,56E-4	8,01E-9	-6,71E-11	2,25E-14
KCBK80	3,14E-3	1,55E-4	8,01E-9	-6,70E-11	2,24E-14
CBK100	3,14E-3	1,57E-4	8,01E-9	-6,71E-11	2,24E-14

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela I.2 - Os valores dos coeficientes B_0, B_1, B_2, B_3 e B_4 para a equação E.2 para os resultados do combustível de Aviação JP-8 e aditivos, que foram calculados método DFT

Parâmetros calculados					
$H = B_0 T + (1/2)B_1T^2 + (1/3)B_2T^3 + (1/4)B_3T^4 + (1/5)B_4T^5$					
	Intercept(B_0)	**B_1**	**B_2**	**B_3**	**B_4**
K100	740,021	-0,043	4,792E-4	-1,661E-7	2,455E-11
KCBK5	739,606	-0,043	4,790E-4	-1,660E-7	2,454E-11
KCBK20	740,023	-0,043	4,793E-4	-1,661E-7	2,456E-11
KCBK40	740,412	-0,043	4,794E-4	-1,660E-7	2,455E-11
KCBK60	740,093	-0,043	4,793E-4	-1,661E-7	2,457E-11
KCBK80	740,021	-0,043	4,792E-4	-1,661E-7	2,456E-11
CBK100	740,324	-0,043	4,795E-4	-1,662E-7	2,458E-11

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela I.3 - Os valores dos coeficientes B_0, B_1, B_2, B_3 e B_4 para a equação I.3 para os resultados do combustível de Aviação JP-8 e aditivos, que foram calculados método DFT

Parâmetros calculados					
$G= (1/2)B_0 T^2+ (1/12)B_1T^3+ (1/36)B_2T^4+(1/80) B_3T^5+ (1/150)B_4T^6$					
	Intercept(B_0)	**B_1**	**B_2**	**B_3**	**B_4**
K100	711,396	-0,089	-7,615E-4	3,619E-7	-8,938E-11
KCBK5	711,024	-0,089	-7,609E-4	3,614E-7	-8,925E-11
KCBK20	711,399	-0,089	-7,616E-4	3,619E-7	-8,938E-11
KCBK40	711,396	-0,0891	-7,616E-4	3,619E-7	-8,938E-11
KCBK60	711,736	-0,089	-7,613E-4	3,615E-7	-8,926E-11
KCBK80	711,786	-0,089	-7,623E-4	3,616E-7	-8,925E-11
CBK100	711,756	-0,089	-7,613E-4	3,615E-7	-8,926E-11

Fonte: Elaborada pelo autor.

APÊNDICE J

ARTIGO PUBLICADO E ACEITO AO LONGO DO DOUTORADO

J.1. Título:

Sensors Using the Molecular Dynamics of Explosives in Carbon Nanotubes

Under External Uniform Electric Fields

Este artigo refere-se à primeira parte da pesquisa apresentada nesta proposta de tese de doutorado, e foi publicado no Journal of Nanoscience and Nanotechnology, cujo *Qualis* Capes atual é B1 para a área de engenharia III.

Copyright © 2019 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Journal of
Nanoscience and Nanotechnology
Vol. 19, 1–5, 2019
www.aspbs.com/jnn

Sensors Using the Molecular Dynamics of Explosives in Carbon Nanotubes Under External Uniform Electric Fields

Jorddy N. Cruz[1], Edimilson S Moraes[1], Rafael P. Pantoja[1], Tais S. S. Pereira[1], Gunar V. S. Mota[4], and Antonio M. J. C. Neto[1,2,3,*]

[1]Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials (LPCNT), Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-110 Belém, PA, Brazil
[2]Pos-Graduate Program in Engineering of Natural Resources of the Amazon, ITEC, Federal University of Pará, C. P. 2626, 66.050-540, Belém, PA, Brazil
[3]Pos-Graduation Program in Chemical Engineering, ITEC, Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-900 Belém, PA, Brazil
[4]Science Faculty, ICEN, Federal University of Pará, C. P. 479, 66075-900 Belém, PA, Brazil

Possessing a simulated sensor device to identify explosives is of extreme interest to the area of public security to fight against terrorism. In light of this, a carbon armchair nanotube was modeled under the action of an external, longitudinal and uniform electric field at an initial temperature of 1 mK simulation, causing the explosive molecules under analysis to rotate through the carbon nanotube, due to an evanescent effect generated from the action of an electric current and magnetic field induced in this system, and thus behaving as a selective temperature sensor and spinning radius for the molecules. For this, molecular dynamics was used to study the physicochemical properties of the molecules' interactions with a carbon nanotube. The following physical properties, as well as the kinetic, potential, and total energy were calculated for the 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), triacetone triperoxide (TATP), hexogen (RDX), hexamethylene triperoxide diamine (HMTD), octogen (HMX) and pentaerythritol tetranitrate (PETN) explosives: thermodynamic conditions such as temperature; entropy variation; and distance between the molecules' center of mass from an armchair type carbon nanotube.

Keywords: Explosives, Carbon Nanotube, Electric Field, Evanescence Effect, Molecular Dynamics.

1. INTRODUCTION

t is estimated that the number of deaths due to terrorism around the world has increased from 3,329 people in the ear 2000 to approximately 32,000 people in 2014 and ontinues to grow in several countries.[1] The practices of errorism cause various very strong psychological disorers to shake a country or our World,[2] as well as spreadng terror within society—causing great losses[3,4] with its lestruction of the public, private and cultural heritage of nankind.[5,6] New devices based on nanotechnology facilitate the fight against terrorism,[7] and their benefits could mprove the sensor method in protecting public places.[8,9] The number of these specific-molecule detecting systems s on the increase,[10] as the development of new materils and technologies gains momentum,[11] such as carbon nanotube (CNT) and other carbon-based nanostructures such as fullerene,[12,13] carbyne[14,15] and graphene.[16,17]

CNT is a cylindrical structure consisting of carbon atoms whose allotropic carbon structure properties offer applications as chemical, optical, biological, or mechanical sensors.[18,19] Lene Hau and his research group,[20] succeeded in imprisoning Rubidium atoms in a zigzag CNT due to the evanescent effect (EE) of attraction between the atom and CNT when a constant electric current is applied on its inside.[21,22] This EE occurs between the interactions of cold atoms.[23] With the advent of this new technology, atoms and molecules can be stored at temperatures approaching the level of 1 mK. In this work, a CNT of the armchair type with a size of 99.69 Å, and measuring 12.211 Å in diameter,[26] was selected.[24,25]

This was chosen because it possesses characteristics of an electric conductor,[26,27] thus producing more electric current induced by an external and constant electric

*Author to whom correspondence should be addressed.

J.2. Título:

DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase:

ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and methanol

Este artigo refere-se à segunda parte da pesquisa apresentada nesta proposta de tese de doutorado, e foi publicado no Theoretical Chemistry Accounts journal, cujo *Qualis* Capes atual é B1 para a área de engenharia III.

Theoretical Chemistry Accounts (2018) 137:127
https://doi.org/10.1007/s00214-018-2319-8

REGULAR ARTICLE

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

Igor L. G. Pereira[1] · Abel F. G. Neto[2,3] · Edmilson S. Moraes[2,3] · Brunna S. M. Sousa[1] · James Chen[4] · José F. S. Costa[3] · Antonio M. J. C. Neto[2,3]

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 temperatures 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 1920s, 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 use [15, 16].

In light of the above, the properties of gasoline additives have been studied extensively throughout the world. Oreshenkov 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
amchaves@ufpa.br

[1] Faculty of Chemistry, ICEN, Federal University of Pará, C. P. 479, Belém, PA 66075-110, Brazil

[2] Post Graduation Program of Natural Resources Engineering of Amazon – PRODERNA; ITEC, State University of Pará, 2626, Belém, PA 66.050-540, Brazil

[3] Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials – LPCN; ICEN, Federal University of Pará, C. P. 479, Belém, PA 66075-110, Brazil

[4] Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Kansas State University, Manhattan, KS, USA

Published online: 26 September 2018

REFERÊNCIAS BIBLIOGÁFICAS

[1] FREYA, G. W., LINKE, D. M., 2002. “Hydropower as a renewable and sustainable energy resource meeting global energy challenges in a reasonable way”, Energy Policy, Volume 30, Issue 14, pp. 1261-1265.

[2] BARTELS, L., 2012. “The WTO Legality of the Application of the EU’s Emission Trading System to Aviation”, The European Journal of International Law, Vol. 23, no. 2, pp. 429–467.

[3] MEHER, L.C., VIDYA, S. D., NAIK, S. N. 2006. “Technical aspects of biodiesel production by transesterification”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10, 248–268.

[4] EPE, 2008b. Estudos Associados ao Plano Decenal de Energia - PDE 2008/2017 - Oferta de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Metodologias para Previsões da Oferta e Demanda de Petróleo e Gás Natural. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, Ministério de Minas e Energia.

[5] MOTA, E. A. V., NETO A.F.G., MARQUES, F.C., MOTA, G.V.S., MARTINS, M.G., COSTA, F.P.L., BORGES, R.S., NETO, A.M.J.C., 2018. “TD-DFT analysis of Triphenylamine-functionalized graphene doped with transition metals for photocatalytic hydrogen production”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 18, p. 4987-4991.

[6] AIRES, J.C.N., NETO A.F.G., MANESCHY, C. E., HUDA, M. N., ANJOS, A. R., RIUL JUNIOR, A., SOUZA, J. F., NETO, A. M. J. C., 2017. “Molecular Dynamics of H_2 Storage in Carbon Nanotubes Under External Electric Field Effects: A Sensor Proposal”. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 17, p. 4858-4863.

[7] FAROOQUE, M., MARU, H. C., 2001. “Fuel Cells - The Clean and Efficient Power Generators”, Proceedings of the IEEE, Vol. 89, pp. 1819 – 1829.

[8] GOODGER, E., VERE, R., 1985. “Aviation Fuels Technology”, Macmillan, London.

[9] GUTIÉRREZ, C., GÓMEZ, F. I., SEGOVIA, J. G., BRIONES, A., 2013. “Simulation and optimization of a biojet fuel production process”, Computer Aided Chemical Engineering, v. 32, pp. 13-18.

[10] DEN HAAN, R., 2018. “Adapting the yeast consolidated bioprocessing paradigm for biorefineries”, Biofuel Research Journal v. 19, pp. 827-828.

[11] “European Directive 2008/101/CE”. Chapter 15, v. 029, pp. 213 – 231.

[12] BACHA, J., BARNES, F., FRANKLIN, M., GIBBS, L., HEMIGHAUS, G., HOGUE, N., LESNINI, D., LIND, J., MAYBURY, J., MORRIS, J., 2000. “Aviation Fuels Technical Review,” Chevron Products Company.

[13] BAILIS, R. E., BAKA, J. E., 2010. "Greenhouse Gas Emissions and Land Use Change from Jatropha Curcas-Based Jet Fuel in Brazil". Environmental Science & Technology. v. 44, pp. (22): 8684.

[14] NYGREN, E., ALEKLETT, K., HÖÖK, M., 2009. “Aviation fuel and future oil production scenarios”, Energy Policy,
v. 37, pp. 4003-4010.

[15] DUNN, R.O., 2001. “Alternative jet fuels from vegetable oils”. Trans ASAE, v. 44(6), pp. 1751–1757.

[16] DAGAUT P, GAIL S., 2007. “Kinetics of gas turbine liquid fuels combustion: jet A1 and biokerosene”. Proc ASME Turbo Expo, v. 2, pp. 93–101.

[17] KORRES, D.M, KARONIS, D, L., LINCK, M. B., GUPTA A. K., 2008. “Aviation fuel JP-5 on a biodiesel engine”, Fuel, v. 87, pp. 70–788.

[18] WAGUTU, A.W., CHABRA, S.C., THORUWA, C.L., THORUWA, T.F., MAHUNNAH. R.L.A., 2009, “Indigenous oil crops as a source for production of biodiesel in Kenya”, Bull Chem Soc Ethiop, v. 3–3: pp. 359–370.

[19] 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.

[20] “Biofuel Airbus A320 completes first successful test flight”. access octuber 2017. https://newatlas.com/biofuel-airbus-a320/17123/.

[21] HILKEVITCH, J., 2012,"Continental Airlines flight is first in U.S. to use biofuel". LA Times. access April 16.

[22] AL-LAL, A., LLAMAS, A., BOLONIO, D., SANZ-PÉREZ, F., LAPUERTA, M., CANOIRA, L., 2014,” Airplane materials compatibility with blends of fossil kerosene Jet A1 with biokerosenes from babassu, palm kernel and coconut oils”, Global NEST Journal, v. 16(6), pp. 1066-1075.

[23] FRÖHLICH, A., RICE, B., 2005. “Evaluation of Camelina sativa oil as a feedstock for biodiesel production”, Industrial Crops and Products, v. 21, pp. 25-31.

[24] BAILIS, R. E., BAKA, J. E. (2010). "Greenhouse Gas Emissions and Land Use Change from Jatropha Curcas-Based Jet Fuel in Brazil", Environmental Science & Technology. v. 44 (22), pp 8684–8691.

[25] SCHMITIGAL, J., TEBBE, J., 2011 "JP-8 and other Military Fuel". Briefing Charts, v. 22491, pp. 1-21.

[26] FARAH, M. A., Petróleo e seus derivados. LTC, 2012. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: http://www.anp.gov.br/ acessado em: 18 de agosto de 2016.

[27] CHANHEE, M., SEO H. D., SANG Y. Y., KYUNG C. K., 2017, "Hydro-Thermal Effects on ice formation of dissolved waterin aviation jet fuel". 13th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics", pp.799.

[28] KRYNITSKY, J. A., CRELLIN, J. W., and CARHART, H. W. 1950, "The Behavior of water in Jet fuel and the clogging of micronic filter at low temperatures". Naval Research Laboratoryl, N R L Report 3604.

[29] BAYNES, R.E., BROOKS, J.D., BUDSABA, K., SMITH C.E., RIVIERE J.E., 2001 "Mixture effects of JP-8 additives on the dermal disposition of jet fuel componentes". Toxicol Appl, Pharmacol. V. 15,175(3): pp.269-281.

[30] FREUDENBERGER, R., 2009, "Alcohol fuel - Making and using ethanol as a renewable fuel, Mother Earth News", New Society Publishers USA.

[31] MARKOWITZ, G., ROSNER, D., 2002 "Deceit and Denial", The Deadly Politics of Industrial Pollution, University of California Press, USA. Pages 446.

[32] AYRAULT, S., LE PAPE, P., EVRARD, O., PRIADI, C.R., QUANTIN, C., BONTÉ, P., ROY-BARMAN, M., 2014. "Remanence of lead pollution in an urban river system: a multi-scale temporal and spatial study in the Seine River basin", France. Environ Sci Pollut Res. v. 21: pp. 4134–4148.

[33] FISCHER, A., OEHM, C., SELLE, M., WERNER, P., 2005, "Biotic and Abiotic Transformations of Methyl tertiary Butyl Ether (MTBE)", Environ Sci Pollut Res., v. 12: pp. 381–386.

[34] PÁRAMO, R., ZOUINE, M., SOBRÓN, F., CASANOVA, C., 2004. "Oxygenated Gasoline Additives: Saturated Heat Capacities between (277 and 355)", K. J Chem Eng. v. 49, pp. 58-61.

[35] CHAMORRO, C.R., MARTÍN, M.C., VILLAMAÑÁN, M.A., SEGOVIA, J.J., 2004. "Characterization and modelling of a gasoline containing 1,1-dimethylethyl methyl ether (MTBE), diisopropyl ether (DIPE) or 1,1-dimethylpropyl methyl ether (TAME) as fuel oxygenate based on new isothermal binary vapour–liquid data", Fluid Phase Equilib. v. 220: pp.103–110.

[36] GONZALEZ-OLMOS, R., IGLESIAS, M., 2007, "Temperature influence on mixing properties of {ethyl tert-butyl ether (ETBE) + gasoline additives}", The Journal of Chemical Thermodynamics. v. 39: pp. 1557-1564.

[37] JACQUEMIN, D., PERPÈTE, E.A., CIOFINI, I., ADAM, C., 2008, "On the TD-DFT UV/vis spectra accuracy: the azoalkanes", Theor Chem Acc. v. 120: pp. 405–410.

[38] ELFASAKHANY A., 2015, "Investigations on the effects of ethanol–methanol–gasoline blends in a spark-ignition engine: Performance and emissions analysis. Eng Sci Tech Int J., v. 18: pp. 713-719.

[39] SQUILLACE, P., POPE, D., PRICE, C., 1995, "Occurrence of the Gasoline Additive MTBE in Shallow Ground Water in Urban and Agricultural Areas", U.S. Geologcial Survey Fact Sheet. 114-95.

[40] ZHANG, Y., YANG, W., 2000, "Perspective on Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy". In: Cramer C.J., Truhlar D.G. (eds) Theor Chem Acc. Springer, Berlin, Heidelberg. V. 103, pp.346-348.

[41] CROEZEN, H., KAMPMAN, B., 2009, "The impact of ethanol and ETBE blending on refinery operations and GHG-emissions", Energ Policy. v. 37: pp. 5226-5238.

[42] MENEZES, E.W., CATALUÑA, R., "Optimization of the ETBE (ethyl tert-butyl ether) production process". Fuel Process Technol. v. 89: pp. 1148-1152, (2008), DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.05.006.

[43] Global Terrorism Index 2014. "Measuring and Understanding the Impact of Terrorism".

[44] ALYSSA, L., MOHAN, I., ALEKSANDAR, J., 2002, "The relation between actual exposure to political violence and preparatory intervention for exposure to media coverage of terrorism". Curr. Opin. Psychiatry, v. 21(3), pp. 243-261.

[45] ARIN, A. P., DAVIDE, C., NICOLA, S.,2008, "The price of terror: The effects of terrorism on stock market returns and volatility". Econ. Lett. V.101(3), pp. 164-167.

[46] MARIO, L. E., DONGHYUN, P., JUNGSUK, K., ALAM, K., J. Policy Model 37, 1065 (2015).

[47] ALBERTO, A., JAVIER, G., 2008, "Terrorism and the world economy". Eur. Econ. Rev., v. 52, issue 1, pp. 1-27.

[48] ALESSANDRA, R., SERENA, G.,2017, “Monuments under attack: from protection to securitization”. (RSCAS) Working Papers. v. 32, pp. 78-82.

[49] ASHISH, M., NIKHIL, K., ERIC, L., BINGQING, W., PULICKEL, M. A., 2003, “Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes”. Nat. v. 424, pp. 171-174.

[50] SIMON, C., MOMAR, T., ALEXANDRE, C., SIMONATO, J. P.,2011, “Nanotechnologies and nerve gas sensors against chemical terrorism”. Actual. Chimique. v. 10, n. 15.

[51] DOWLING, A. P., 2004, “Development of nanotechnologies”. Mater. Today, v. 7, pp. 30-35.

[52] MELAM, P., RANGA, R., PUROHIT, K., 1976,” Self-similar piston problem in non-ideal gas”. Inter. J. Sci. and Eng. Res. v. 14, pp. 91-97.

[53] MICHAEL, H., 2002,” Nanoscience and technology: the next revolution in the Earth sciences”. Geochim. Cosmochim. v. 66, pp. 593-605.

[54] SINHA, N., J., MA, J. T., YEOW, W., 2006, “Carbon nanotube-based sensors”. J. Nanosci. and Nanotechnol. v. 6(3), 573-590.

[55] KANOUN, O., TRANKLER, H. R., 2004, “sensor technology advances and future trends”. IEEE Trans. Instrum. Meas. v. 53(6), pp. 1497-1501.

[56] YADAV, B. C., KUMAR, R., 2008, “Structure, properties and applications of fullerenes”. Int. J. Nanotechnol. Appli. v. 1, n. 15.

[57] THAKRAL, S., MEHTA, R. M., 2006, “Basic Principles of Nanotechnology”, Indian J. Pharm. Sci. v. 68, n.13.

[58] DENG, Y., CRANFORD, S. W., 2017, “Thermal conductivity of 1D carbyne chains”, Comput. Mater. Sci., v. 129, pp. 226-230.

[59] SINGH, E., MEYYAPPAN, M., NALWA, H. S., 2017, “Flexible graphene-based wearable gas and chemical sensors”, ACS Appl. Mater. Interfaces, v. 9(40), pp. 34544–34586.

[60] BECKE, A. D., 1993, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”, Journal of Chemical Physics, v. 98, n. 5648.

[61] LEE, C., YANG, W., PARR, R. G.,1988, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”. Physical Review B, v. 37, n. 785.

[62] JIMENEZ-IZAL, E., CHIATTI, F., CORNO, M., RIMOLA, A., GLYCINE, P., 2012, “Adsorption at Nonstoichiometric (010) Hydroxyapatite Surfaces: A B3LYP Study”. The Journal of Physical Chemistry C, v. 116, v. 27, p. 14561–14567.

[63] NETO, A. F. G., LOPES, F. S., CARVALHO, E. V., HUDA, M. N., NETO, A. M. J. C., MACHADO, N. T., “Thermodynamic analysis of fuels in gas phase: ethanol, gasoline and ethanol — gasoline predicted by DFT method”. J Mol Model (2015), v. 21: pp. 267-276.

[64] ICHINO, T., YOSHIOKA, Y., 2012, “Which oxidation state is preferable at S0 state in oxygen-eississuving complex, Mn4(II, III, IV, IV) or Mn4(III, III, III, IV)? A B3LYP study”. Chemical Physics Letters, v. 545, p. 107–111.

[65] FANTIN, P. A., BARBIERI, P. L., CANAL NETO, A., JORGE, F. E., 2007, “Augmented Gaussian basis sets of triple and quadruple zeta valence quality for the atoms H and from Li to Ar: Applications in HF, MP2, and DFT calculations of molecular dipole moment and dipole (hyper)polarizability”. Journal of Molecular Structure (Theochem), v. 810, pp. 103-111.

[66] HUANG, Y. W., LEE, S. L., 2012, “The B3LYP and BMK studies of CO adsorption on Pt (1 1 1): An insight through the chemical bonding analysis”. Chemical Physics Letters, v. 530, pp. 64–70.

[67] ATKINS, P. W. e FRIEDMAN, R. S., **Molecular Quantum Mechanics**, 3 Ed. New York.

[68] WOON, D. E. e DUNNING Jr., T. H., 1995,” Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon”. The Journal of Chemical Physics, v. 103, n.4572.

[69] PETERSSON, G. 2002. "Complete Basis Set Models for Chemical Reactivity: from the Helium Atom to Enzyme Kinetics". In Cioslowski, J. Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data. 22. Springer Netherlands. pp. 99–130.

[70] SIMMIE, J.M., SOMERS, K.P., 2015, Bench marking compound methods (CBS-QB3, CBS-APNO, G3, G4, W1BD) against the active thermochemical tables: a litmus test for cost-effective molecular formation enthalpies. J Phys Chem A. v. 119, pp. 7235–7246.

[71] OCHTERSKI, J. W., PETERSSON, G. A., MONTGOMERY JR., J. A., 1996, “A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms”. J. Chem. Phys. v. 104, n. 2598.

[72] HORWITZ, W., KAMPS L.R., BOYALER, V.W.,1980, Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents. J. Assoc. Off. Anal. Chem., v. 63, pp.1344-1354.

[73] SIMMIE, J. M., SOMERS, K. P. J., 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”, Phys. Chem. A, v. 119 (28), pp. 7235–7246.

[74] LIN, C. Y., HODGSON, J. L., NAMAZIAN, M., COOTE, M. L., 2009, “Comparison of G3 and G4 Theories for Radical Addition and Abstraction Reactions”, J. Phys. Chem. A, v. 113(15), pp. 3690-3697.

[75] GALVÃO, D. S., SOOS, Z. G., RAMASHESHA, S., ETEMAD, S. A., 1993, “parametric method 3 (PM3) study of transstilbene”. The Journal of Chemical Physics, v. 98, pp. 3016-3021.

[76] ABEL F. G. NETO, HUDA, M. N., MARQUES, F. C., BORGES, R. S., NETO, A. M. J. C., 2017, ”Thermodynamic DFT analysis of natural gas”, J Mol Model, v. 23, pp. 224-230.

[77] The Physics Factbook, An encyclopedia of scientific essays “Energy Density of Aviation Fuel” https://hypertextbook.com/facts/2003/EvelynGofman.shtml, on Sept. 23, 2017.

[78] Aircraft Fuels. Energy, Technology and the Environment. Ed. Attilio Bisio. Vol 1. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1995. pp.257-259.

[79] LLAMAS, A., MARTÍNEZA, M., AL-LALA, A., CANOIRA, L., LAPUERTA, M., 2012, “Biokerosene from coconut and palm kernel oils: Production and properties of their blends with fossil kerosene”. V. 102, pp.483–490.

[80] LEWIS, G. N.,1913, “Valence and tautomerim”. Journal of the American Chemical Society, v.35, pp. 1448–1455.

[81] LEWIS, G. N., 1916, “The atom and the molecule”. Journal American Chemical Society, v, 38, pp. 762–785.

[82] HEMIGHAUS G., BOVAL T, BACHA J., BARNES F., FRANKLIN M., GIBBS L, HOGUE N., JONES J., LESNINI D., LIND J., MORRIS J. 2006, Aviation Fuels Technical review (FTR-3), Chevron.

[83] SRIVASTAVA S. P., HANCSÓK, j., 2014, **Fuels and Fuels-Additives.** Hoboken, Wiler.

[84] ORESHENKOV, A.V., PRIVALENKO, A.N., BALAK, G.M., KRASNAYA, L.V., 2016, “Effect of antiknock additives on the chemical stability of automotive gasolines”. Chem Tech Fuels Oil+. v. 51, pp.572–580.

[85] GONZALEZ-OLMOS, R., IGLESIAS, M., MATTEDI. S., 2010, “Influence of temperature on thermodynamics of ethanol plus hydrocarbon gasoline additives”. Phys Chem Liq. v. 48, pp. 337-384,

[86] KIRGINA M.V., IVANCHINA E.D., DOLGANOV I.M., CHEKANTSEV N.V., KRAVTSOV A.V., Fu, F., 2014, “Computer program for optimizing compounding of high-octane gasoline”. Chem Tech Fuels Oil. v. 50, pp. 17-27.

[87] GREGERSON, L.N., SIEGEL, J.S., BALDRIDGE, K.K., 2000, “Ab Initio Computational Study of Environmentally Harmful Gasoline Additives: Methyl tert-Butyl Ether and Analogues”. J. Phys. Chem. A, v. 104, pp. 11106-11110.

[88] JACQUEMIN, D., PERPÈTE, E. A., CIOFINI, I., ADAMO, C., 2011, “Assessment of the ωB97 family for excited-state calculations”. Theor Chem Acc. v.128: pp. 127–136.

[89] TRUHLAR, L. H., 2007, “QM/MM: what have we learned, where are we, and where do we go from here? Theor”. Chem Acc. v. 117, pp. 185.

[90] BAHERS, T. L., PAUPORTÉ, T., LAINÉ, P. P., LABAT, F., ADAMO, C., CIOFINI, I., (2013) Modeling Dye-Sensitized Solar Cells: From Theory to Experiment. J. Phys. Chem. Lett. 4:1044-1050, DOI: 10.1021/jz400046p.

[91] QIN, X. M., XIE, H.J., YUE, L., LU, X.X., FANG, W.J., 2014, “A quantum chemistry study on thermochemical properties of high energy-density endothermic hydrocarbon fuel JP-10”. J Mol Model. v. 20, pp. 2183-2194.

[92] GARRIGUES, P., De VAZELHES R., EWALD M., JOUSSOT-DUBIEN J., SCHMITTER J.M., GUIOCHON G., 1983, “Identification of triaromatic azaarenes in crude oils by high-resolution spectrofluorometry in Shpol'skii matrixes”. Anal Chem, v. 55, pp. 138–140.

[93] SCHMITTER, J.M., GARRIGUES, P., IGNATIADIS, I., De VAZELHES, R., PERIN F., EWALD, M., ARPINO, P., 1984, “Occurrence of tetra-aromatic aza-arenes in petroleum”. Org Geochem. v. 6, pp. 579-586.

[94] STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., DOMMETT, G. H. B., KOHLHAAS, K. M., ZIMNEY, E., STACH, E. A., PINER, R. D., NGUYEN, S., RUOFF, R., 2006, “Graphene-based composite materials”. Nature. v. 442, 282–286.

[95] SINGH, R., SINGH, E., NALWA, H. S., 2017,” Inkjet printed nanomaterial based flexible radio frequency indentification (RFID) tad sensor for to internet of nano things” RSC Adv., v. 7 (77), pp. 48597– 48630.

[96] LIJIMA, S., 1991, “Synthesis of Carbon Nanotubes”. Nature. v. 354, pp. 56-58.

[97] HAMADA, N., SAWADA, S., OSHIYAMA, A., 1992, “New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules”. Phys. Rev. Lett. v. 68, n. 1579.

[98] CHANDRA, B., BHATTACHARJEE, J., PUREWAL, M., SON, Y.W., WU Y., HUANG, M., YAN, H., HEINZ, T.F., KIM, P., NEATON, J.B., HONE, J., 2009, “Molecular-scale quantum dots from carbon nanotube heterojunctions”. Nano lett. v. 9, pp. 1544-1548.

[99] EBBESEN, T. W., LEZEC, H., HIURA, H., BENNETT, J. W., GHAEMI, H. F., Thio, T., 1996, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes". Nat. v. 382, pp. 54-56.

[100] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., 1995, "Physics of carbon nanotubes". Carbon, v. 33, Issue 7, pp. 883-891.

[101] SINHA, S., BARJAMI, S., IANNACCHIONE, G., SCHWAB, A., MUENCH, G., 2005, "Off-Axis Thermal Properties of Carbon Nanotube Films". Nanopart, J., Res. v. 7, pp. 651–657.

[102] LIJIMA, S., 2002, "Carbon nanotubes: past, present, and future". Phys. Rev. B: Condens. Matter, v. 323, n. 1.

[103] KONG, J., FRANKLIN, N. R., ZHOU, C., CHAPLINE, M. G., PENG, S., K. Cho, Dai. H., 2000, "Nanotube molecular wires as chemical sensors". Sci. v. 287, n. 622.

[104] FUJIWARA, A., MATSUOKA, Y., SUEMATSU, H., OGAWA, N., MIYANO, K., KATAURA, H., MANIWA, Y., SUZUKI, S., ACHIBA, Y.,2001, "Photoconductivity in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes". Jpn J. Appl. Phys. v. 40, n. 1229.

[105] GONG, K., DONG, Y., XIONG, S., CHEN Y., MAO, L., 2004, "Novel electrochemical method for sensitive determination of homocysteine with carbon nanotube-based electrodes". Biosens. Bioelectron. v. 20, n. 253.

[106] LANDRY, M. P., ANDO, H., CHEN, A. Y., CAO, J., KOTTADIEL, V. I., CHIO, L., YANG, D., DONG, J., Lu, T. K., STRANO, M. S.,2017, "Single-molecule detection of protein efflux from microorganisms using fluorescent single-walled carbon nanotube sensor arrays". Nat. Nanotechnol. v. 12, pp. 368–377.

[107] BEOM-GON, C., SANG-HA, H., YOUNG-BIN P., 2016," Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube / Carbon Fiber / Polycarbonate Multiscale Hybrid Composites". Composites research. v. 29, No. 5, pp. 269-275.

[108] GOODSELL, A., RISTROPH, T., GOLOVCHENKO, J. A., HAU, L. V., 2010, "Field Ionization of Cold Atoms near the Wall of a Single Carbon Nanotube". Phys. Rev. Lett. v. 104, n. 133002.

[109] PETROV, P. G. MACHLUF, S. YOUNIS, S. MACALUSO, R. DAVID, T. HADAD, B. JAPHA, Y. KEIL, M. JOSELEVICH, E. FOLMAN, 2009, "Trapping cold atoms using surface-grown carbon nanotubes ". Phys. Rev. Lett. v. 79, n. 043403.

[110] KALMAN, O., KISS, T., FORTÁGH, J., DOMOKOS, P., 2012, "Quantum Galvanometer by Interfacing a Vibrating Nanowire and Cold Atoms" Nano Lett., v. 12, pp. 435–439.

[111] CHU, S., 1991, "Laser Manipulation of Atoms and Particles". Science. v. 253, pp. 861-866.

[112] PHILLIPS, W. D., 1998, "Nobel Lecture: Laser cooling and trapping of neutral atoms". Rev. Mod. Phys. v.70, n. 721.

[113] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., 1995, "Physics of carbon nanotubes". Carbon, v. 33, Issue 7, pp. 883-891.

[114] SINNOTT, S. B., ANDREWS, R., 2001, "Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications". Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., v. 26, pp. 145–249.

[115] HAMADA, N., SAWADA, S., OSHIYAMA, A., 1992, "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules". Phys. Rev. Lett. v. 68, n. 1579.

[116] REICH, S. THOMSEN, C. ORDEJÓN, P., 2002, "Electronic band structure of isolated and bundled carbon nanotubes". Phys. Rev B. v. 65, n. 155411.

[117] MINTMIRE, J. W., WHITE, C. T.,1998, "Universal Density of States for Carbon Nanotubes". Phys. Rev. Lett. v. 81, n. 2506.

[118] ANH, C.T., NGA, D.T., THAO, T.T., THANH, N.V., VIET, N.A., 2011, "Traping cold atoms by a carbon nanotubes". Mod. Phys. Lett. B. v. 25, n. 979.

[119] SANTOS, E. C., NETO, A., MANESCHY, C. E., RAMALHO, T. C., NETO, A. M. J. C., 2015, "A molecular dynamics of cold neutral atoms captured by carbon nanotube under electric field and thermal effect as a selective atoms sensor". J. Chen, J. Nanosci. Nanotechnol. v. 15, n.1.

[120] WANG, C., HUANG H., BUNES, B.R., 2016, "Trace Detection of RDX, HMX and PETN Explosives Using a Fluorescence Spot Sensor". Sci. Rep. v. 6, n. 25015.

[121] ÖSTMARK, H., WALLIN, S., ANG, H.G., 2012, "Vapor Pressure of Explosives: A Critical Review Propellants, Explos.". Pyrotech. v. 37, pp. 12–23.

[122] BROOME C.V., 1998 "Toxicological Profile for JP-5 and JP-8", Agency for toxic Substance and Disease Registry.

[123] ILDIZ G.O., Akyuz S., 2012, "Conformational analysis and vibrational study of sulfanilamide. Vib Spectrosc v. 58: pp. 12–18.

[124] Gaussian 09W, Revision A.1, FRISCH, M.J., TRUCS, 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., Kitão, 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., MILANN, J.M., KLENE. M,, KNOX, J.E., COSS, J.B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERTS, R., STRATMANN, R.E., YAZYEV, O., AUSTIN, A.J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKY, J.W., MARTIN, R.L., MOROKUNA, K., ZAKRZEWSKI, V.G., VOTH, G.A., SAVALDOR, P., DANNENBERG, J.J., DAPPRICH, S., DANIELS, A.D., FARKAS, Ö., FORESMAN, J.B., ORTIZ, J.V., CIOSLOWSKY, J., FOX, D.J., 2009, Gaussian, Inc., Wallingford CT.

[125] DEBRA, F., WILLIAM, C.O., ROBERT, B., GEOFFREY, L., MARCEL, M., GRAEME, P., 2012, "Investigations of primary and secondary amine carbamate stability by H NMR spectroscopy for post combustion capture of carbondioxide". J. Chem. Thermodyn., v. 54: pp. 183–191.

[126] RIOS S.M., BARQUÍN M., NUDELMAN N.S., 2014, "Characterization of oil complex hydrocarbon mixtures by HSQC-NMR spectroscopy and PCA". J Phys Org Chem, v. 27: pp. 352–357.

[127] FILIMONOV V.D., POLESHCHUK O.K., KRASNOKUTSKAYA E.A., FRENKING G., 2011, "DFT investigation of the thermodynamics and mechanism of electrophilic chlorination and iodination of arenes". J. Mol. Model., v. 17: pp.2759–2771.

[128] FILIMONOV V.D., POLESHCHUK O.K., KRASNOKUTSKAYA E.A., FRENKING G., 2011, "DFT investigation of the thermodynamics and mechanism of electrophilic chlorination and iodination of arenes". J Mol Model, v. 17: pp.2759–2771.

[129] HONNET, S., SESHADRI, K., NIEMANN, U., PETERS, N., 2009, "A surrogate fuel for querosene". Proceedings of the Combustion Institute, vol.32, Is. 1, pag.485-492.

[130] DEBRA F, WILLIAM C.O., ROBERT B., GEOFFREY L., MARCEL M., GRAEME P., 2012, "Investigations of primary and secondary amine carbamate stability by H NMR spectroscopy for post combustion capture of carbondioxide". JChem Thermodyn, v. 54: pp. 183–191.

[131] RIOS S.M., BARQUÍN M., NUDELMAN N.S., 2014, "Characterizationof oil complex hydrocarbon mixtures by HSQC-NMR spectroscopy and PCA". J. Phys. Org. Chem., v. 27: pp. 352–357.

[132] JACQUEMIN, D., PERPÈTE, E.A., CIOFINI, I., ADAMO, C., 2011, "Assessment of the ωB97 family for excited-state calculations". Theor. Chem. Acc., v. 128: pp. 127–136.

[133] Kim Y.J., SOHN C.H., HONG M., LEE S.Y., 2014, "An analysis of fuel– oxidizer mixing and combustion induced by swirl coaxial jet injector with a model of gas–gas injection". Aerosp Sci Technol, v.37: pp. 37– 47.

[134] LASEMAN W.G., 1986, "Water contamination by gasoline permeating a polybutylene pipe". J Water Works Ass. V. 78: pp. 39-43.

[135] BORGHOFF.S. J., YOUTSEY, N. L., SWENBERG, J. A., 1992, "A comparison of European High-Test gasoline and PS-6 unleaded gasoline in their abilities to induce α2u-globulin nephropathy and renal cell proliferation". Toxicology Letters. Toxicology Letters, v. 63, pp. 21-33.

[136] NETO A.M.J.C., 2008, "Carbon nanotube and iron circle as molecular motor under temperature effect". J. Comput. Theor. Nanos., v. 5: pp. 314-316.

[137] NETO A.M.J.C., PONTES A.N., MOTA G.V.S., 2008, "Oscillating semicircle and carbon nanotube as molecular motor under temperature effect". J. Comput. Theor. Nanos., v. 5, pp. 602-614.

[138] HOHENBERG P., KOHN W., 1964, "Inhomogeneous Electron Gas". Phys Rev v. 136: pp. B864.

[139] KOHN W., SHAM L.J., 1965, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". Phys Rev v. 140: pp. A1133.

[140] SOMERS K.P., SIMMIE J.M., 2015, "Benchmarking Compound Methods (CBS-QB3, CBSAPNO, G3, G4, W1BD) against the Active Thermochemical Tables: Formation Enthalpies of Radicals". J. Phys. Chem. A. v. 119: pp. 8922–8933.

[141] PICKARD, I.V., POKON, E.K., LIPTAK, M.D., SHIELDS G.C., 2005, "Comparison of CBSQB3, CBS-APNO, G2, and G3 thermochemical predictions with

experiment for formation of ionic clusters of hydronium and hydroxide ions complexed with water". J. Chem. Phys., v. 122. pp. 024302.

[142] FERNÁNDEZ-RAMOS, A., ELLINGSON B.A., MEANA-PAÑEDA, R., MARQUES J.M.C., 2007, "Truhlar DG Symmetry numbers and chemical reaction rates". Theor. Chem. Account., v.118: pp. 813– 826.

[143] MARTINEZ, H. P., GRANT, C. D., REYNOLDS, J. G., TROGLER, W. C., 2012, "Silica Anchored Fluorescent Organosilicon Polymers for Explosives Separation and Detection ", J. Mater. Chem. v. 22, pp. 2908-2914.

[144] ZHAO G., LU, M., 2013, "Crystal structures, infrared spectra, thermal stabilities and burning properties of RDX derivatives: A computational study" Comput. Theor. Chem. v. 1018, pp. 13-18.

[145] SARAVANAN, N. P., VENUGOPALAN, S., SANTHOSH, N., P., KAVITA, B., PRABU, H. G., 2006, "Voltammetric determination of nitroaromatic and nitramine explosives contamination in soil". *Talanta, v.* 69, pp. 656.

[146] HANWELL, M. D., CURTIS, D. E., LONIE, D. C , VANDERMEERSCH, T. , ZUREK, E. , HUTCHISON,G. R., 2012, "Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform."J. Chem. inform., v. 4, pp.17.

[147] NETO, A. F. G. F. S. LOPES, E. V. CARVALHO, M. N. HUDA, A. M. J. C. NETO, and N. T. MACHADO, 2015, "Thermodynamic analysis of fuels in gas phase: ethanol, gasoline and ethanol—gasoline predicted by DFT method". J. Mol. Model. v.21, pp. 267.

[148] DEL NERO, J., NETO, A.M.J.C., 2007, "Carbon Nanotubes as Gun and Molecular Motor". J. Comput. Theor. Nanos. v. 4, pp. 606-610.

[149] NETO, A.M.J.C., 2007, "Carbon Nanotube and Iron Circle as Molecular Motor Controlled by Visible Light" Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, v. 4, pp. 745-748.

[150] MCQUARRIE, D. A., SIMON, J. D., 1999, "Molecular thermodynamics". Sausalito, Calif. University Science Books.

[151] 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.

[152] NIST, National Institute of Standards and Technology/ U.S. Department of Commerce, https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/ on September 23, 2017.

[153] PETCU, A., CARLANESCU, R., BERBENTE, C., 2014, "Recent Advances in Mechanical, Straight and Blended Camelina Oil Properties", pp. 160-167.

[154] Standard specification for aviation turbine fuels. Standard ASTM D165509a. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 2009.

[155] MCQUARRIE, D.A., SIMON J.D., 1999, "Molecular thermodynamics". University Science Books.

[156] YAWS, C. L., 2009, "Handbook of Thermodynamic Properties for Hydrocarbons and Chemi Cals", Knovel.

[157] BECKETT C.W., 1947 "The thermodynamic properties and molecular structure of cyclohexane, methylcyclohexane, ethylcyclohexane, and seven dimethylcyclohexanes", J. Am. Chem. Soc. v. 69, pp. 2488-2495.

[158] PITZER K.S., 1943, "The thermodynamics and molecular structure of benzene and its methyl derivatives". J. Am. Chem. Soc. v. 65, pp. 803-829.

[159] FINKE H.L., 1956, "Cycloheptane, cyclooctane, and 1,3,5-cycloheptatriene. Low-temperature thermal properties, vapor pressure, and derived chemical thermodynamic properties". J. Am. Chem. Soc., v. 78, pp. 5469-5476.

[160] SCOTT, D.W., 1974, "Correlation of the chemical thermodynamic properties of alkane hydrocarbons". J. Chem. Phys. v. 60, pp. 3144-3165.

[161] MESSERLY, J.F., 1965, "Low-temperature thermodynamic properties of n-propyl- and n-butyl-benzene", J. Phys. Chem., v. 69, pp. 4304-4310.

[162] FRENKEL, M., KABO, G., MASH, J., ROGANOV, G. M., 1994, "Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State".

[163] STULL, D.R., 1969, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds"., New York, Wiley.

[164] LINSTROM P.J., MALLARD, W.G., 2001, "NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69", National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, (http://webbook.nist.gov).

[165] Asian Clean Fuels Association. 2015, “MTBE Frequently Asked Questions”. www.epa.gov/mtbe/faq.htm. Acess June.

[166] Wikipedia contributors, Aviation biofuel, The Free Encyclopedia, 2017, https://en.wikipedia.org/w/index.php? title=Aviation_biofuel&oldid=856961403, acess September 2017.

[167] DÖPELHEUER, A.: 2002, “Anwendungsorientierte Verfahren zur Bestimmung von CO, HC und Russ aus Luftfahrttriebwerken”, Forschungsbericht 2002-10, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Institut für Antriebstechnik, Köln, Germany,

[168] HAILE, J.M., 1997, **Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods**. Clemson, South Carolina, john Wiley & Sons Inc.

[169] ALDER, B. J., WAINWRIGHT, T. E., 1959, "Studies in molecular dynamics. i. general method". The J. Chem. Phys., V. 31, pp. 459-466.

[170] Rapaport, D. C., 1996. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. Cambridge University Press, New York, NY, USA.

[171] MORROW, T. I., MAGINN, E. J., 2002, “Molecular Dynamics Study of the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate”. J. Phys. Chem. B, v. 106 (49), pp 12807–12813

[172] LENNARD-JONES, J. E., 1924. Cohesion. Proceedings of the Physical Society, A 106, 461–482.

[173] HAJIGEORGIOU, P. G., 2010, "An extended Lennard-Jones potential energy function for diatomic molecules: Application to ground electronic states", J. Mol. Spectr., v. 1, pp. 101-110.

[174] PARDO, E., TRAIN, C., GONTARD, G., BOUBEKEUR, K., FABELO, O., LIU, H., DKHIL, B., LLORET F., NAKAGAWA. K., TOKORO, H., OHKOSHI, S., VERDAGUER, M., 2011, “High Proton Conduction in a Chiral Ferromagnetic Metal–Organic Quartz-like Framework”, J. Am. Chem. Soc., v. 133 (39), pp. 15328–15331.

[175] SICHEL, J.M., WHITEHEAD, M.A., 1968, "Semi-empirical all valence electrons SCF-MOCNDO theory", Theo.l Chem. Acc., v. 11, pp. 220-238.

[176] STEWART, J.J.P., 1989, “Optimization of parameters for semiempirical methods II”. Journal of Computational Chemistry, v. 10, p. 221-264.

[177] BURKE, K., 2007, **The ABC of DFT**”, Department of Chemistry, University of California, Irvine,.

[178] SAKURAI, J.J., 2010, “Advanced Quantum Mechanics”, Ed. Addison Wesley, California, 2nd edition.

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

[180] ATKINS, P., D. E. PAULA, J., FRIEDNAN. R., 2009 “Quanta, Matter, and Change, A molecular approach to physical chemistry”, Ed. W. H. Freeman and Company, New York.

[181] Pauli, W., **Exclusion principle and quantum mechanics**, Nobel Lecture, 1946.

[182] J. A. POPLE, R. KRISHNAN, H. B. SCHLEGEL, J. S. BINKLEY, 1978, "Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces", Int. J. Quant. Chem..

[183] SYMON, K.R., 1961, **Mechanics**, 2nd edition, Ed. Addison-Wesley.

[184] EISBERG, R.M., RESNICK, R., 1979, **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**., Rio de Janeiro, Ed. Elsevier.

[185] HOHENBERG, P., KOHN, W., 1964, "Inhomogeneous Electron Gas", Physical Review, 136, 864-871.

[186] THOMAS, L.H. The calculation of atomic fields, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23, pag. 542–548, 1927.

[187] FERMI, E., 1927, “Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo”, Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, 6, 602–607.

[188] KOHN, W., BECKE, A. D., PARR, R. G., 1996, “Density Functional Theory of Electronic Structure”, J. Phys. Chem., v. 100 (31), pp.12974–12980.

[189] MORGON, N. H., CUSTODIO, R. 1994, “Teoria do Funcional de Densidade”, Departamento de Físico-Química - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, São Paulo.

[190] KOHN, W., SHAM, L.J., 1965, "Self-Consistent equations including exchange and correlation effects", Phys. Rev., v. 140, pp. A1133-A1138.