



**PROPRIEDADES TÉRMICAS DO (BIO)BUTANOL E A
FOTOCATÁLISE DO GRAFENO COM TRIFENILAMINA
DOPADO COM METAIS PARA GERAÇÃO DE H₂: ABORDAGEM
VIA TEORIA FUNCIONAL DE DENSIDADE.**

Marcelo Gonçalves Martins

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

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

Belém

Novembro de 2018

**PROPRIEDADES TÉRMICAS DO (BIO)BUTANOL E A
FOTOCATÁLISE DO GRAFENO COM TRIFENILAMINA
DOPADO COM METAIS PARA GERAÇÃO DE H₂: ABORDAGEM
VIA TEORIA FUNCIONAL DE DENSIDADE.**

Marcelo Gonçalves Martins

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

Aprovada por:

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

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

Prof. Dr. Jerson Rogério Pinheiro Vaz, D.Eng
(UFPA - Membro Interno)

Prof. Dr. Marcos Benedito Caldas Costa
(UFPA - Membro Externo)

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

BELÉM, PA - BRASIL

Novembro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

M379p

Martins, Marcelo Gonçalves Martins.

Propriedades Térmicas do (Bio)Butanol e a Fotocatálise do Grafeno com Trifenilamina Dopado com Metais para Geração de H₂: Abordagem Via Teoria Funcional de Densidade / Marcelo Gonçalves Martins Martins. — 2019.

xxiii 52f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto Neto

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais na Amazônia, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. Trifenilamina; Grafeno; Dopagem; Produção de Hidrogênio fotocatalítico.. 2. DFT; Espectro de Absorção UV-Vis; Espectro DOS; Energia de gap. . 3. Isômeros do butanol, propriedades Termodinâmicas. I. Título.

CDD 621.042

Dedico este tese aos meus pais (Vilma Martins e Claudionor Martins) e a minha amada família (Taís Martins e Estêvão Martins).

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus. O originador e doador da vida, e criador de todas as coisas, que nos deixou essa infinidade de maravilhas criadas neste mundo para que pudéssemos desvendar e contemplar!

Agradeço aos meus queridos e amados pais: Claudionor Martins (in memoriam) e Vilma Maria, aos quais devo maior parte dos ensinamentos de vida e pessoa, aos quais serei eternamente grato. Muito obrigado!

Agradeço ao irmão Cristiano Martins pela parceria e companheirismo durante parte deste trabalho.

Agradeço a minha esposa e companheira Taís Martins, a quem pude recorrer e obter força, carinho, afeto e incentivo nesta grande jornada que foi o período do doutoramento. Sou muito grato a você.

Ao Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, por quem tenho enorme gratidão, e a quem dedico este trabalho. Por ser uma pessoa que me oportunizou neste trabalho. Obrigado pela orientação, pela grande contribuição que foi este trabalho. Agradeço pelo incentivo, apoio, parceria e amizade. Muito obrigado, Prof. Maia!

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

A todos os integrantes e ex-integrantes do Laboratório de Preparação e Computação de Nanomateriais (LPCN), os quais de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

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

Agradeço a SEDUC-PA, pelo apoio financeiro e pela liberação de sala para que eu pudesse ter maior dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

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

PROPRIEDADES TÉRMICAS DO (BIO)BUTANOL E A FOTOCATÁLISE DO GRAFENO COM TRIFENILAMINA DOPADO COM METAIS PARA GERAÇÃO DE H₂: ABORDAGEM VIA TEORIA FUNCIONAL DE DENSIDADE

Marcelo Gonçalves Martins

Novembro/2019

Orientador: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Área de Concentração: Transformação de Recursos Naturais

Neste estudo inestigou-se teoricamente as propriedades ópticas e as estruturas eletrônicas da G-TPA dopada com metais de transição, utilizando água como solvente, a fim de avaliar a eficiência na produção de hidrogênio fotocatalítico, para isso, utilizou-se a DFT, aplicada no software Gaussian 09W, utilizando-se o funcional B3LYP para todas as estruturas, e a base 6-31g(d) para os átomos H, C e N, e a base LANL2DZ, aplicando o método de potenciais efetivos do núcleo, para os metais de transição (Ni, Pt, Pd, Fe, Os). Através da DOS de cada estrutura observou-se um aumento de estados acessíveis na camada de valência, além da diminuição do gap para todas as dopagens e para a estrutura com dois e três radicais da Trifenilamina. Através do espectro de absorção UV-vis, observa-se que houve uma melhora de absorção na faixa de 490 nm até 615 nm. Outra análise realizada, no sentido de geração de energia, foi avaliação do potencial termodinâmico das propriedades do butanol, como combustível complementar ou substituto dos combustíveis convencionais. Para isso, utilizou-se novamente o software Gaussian09W aliada ao DFT, porém combinado aos funcionais, híbrido B3LYP com o conjunto de bases 6-311++G(d,p) e 6-31+G(d), G3 e G4, além dos compostos CBS/QB3. Realizou-se as simulações e encontrou-se as propriedades termodinâmicas, tais como: o calor específico molar a pressão constante, a entalpia de formação e a entropia. Todas as propriedades foram obtidas entre as temperaturas 100K - 1500K e pressão constante de 1atm, além disso foram obtida as entalpias de combustão dos isômeros do butanol, ainda foram propostas várias misturas ternárias onde foi possível comparar as variações de entalpia entre os combustíveis: gasolina, etanol e n-butanol.

Palavras-Chave: Trifenilamina; Grafeno; Dopagem; Produção de Hidrogênio fotocatalítico; DFT; Espectro de Absorção UV-Vis; Espectro DOS; Energia de *gap*; Isômeros do butanol, propriedades Termodinâmicas.

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

THERMAL PROPERTIES OF (BIO) BUTANOL AND THE PHOTOCATALYSIS OF DIFFERENT TRIFENYLAMINE GRAFFIN WITH METALS FOR H₂ GENERATION: APPROACH VIA THE FUNCTIONAL DENSITY THEORY

Marcelo Gonçalves Martins

November/2019

Advisor: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Research Area: Transformation of Natural Resources

In this study, the optical properties and electronic structures of the transition metal-doped G-TPA using water as solvent were theoretically investigated in order to evaluate the efficiency in the production of photocatalytic hydrogen. In the Gaussian 09W software, using the B3LYP functional for all structures, and the base 6-31g (d) for the H, C and N atoms, and the LANL2DZ base, applying the effective potentials method for the transition metals (Ni, Pt, Pd, Fe, Os). Through the DOS of each structure an increase of accessible states in the valence layer was observed, as well as the decrease of the gap for all doping and for the structure with two and three radicals of triphenylamine. Through the UV-vis absorption spectrum, there was an improvement in absorption in the range of 490 nm to 615 nm. Another analysis carried out in the sense of energy generation was the evaluation of the thermodynamic potential of the butanol properties as complementary fuel or substitute for conventional fuels. For this, the Gaussian09W allied to the DFT was used again, but combined with the functional ones, hybrid B3LYP with the base set 6-311 ++ G (d, p) and 6-31 + G (d), G3 and G4, in addition to the CBS / QB3 compounds. The simulations were carried out and the thermodynamic properties were found, such as: the specific molar heat at constant pressure, the enthalpy of formation and the entropy. All the properties were obtained between the temperatures 100K - 1500K and constant pressure of 1atm, in addition the enthalpies of combustion of the butanol isomers were obtained, several ternary mixtures were also proposed where it was possible to compare the enthalpy variations between the fuels: gasoline, ethanol and n-butanol.

Keywords: Triphenylamine; Graphene; Doping; Production of photocatalytic hydrogen; DFT; UV-Vis Absorption Spectrum; Spectrum DOS; Gap energy; Isomers of butanol, thermodynamic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema de fotocatalise heterogênea. (a) absorção do fóton de energia $h\nu$ e criação dos sítios oxidantes e redutores. (b) Zoom do fotocatalisador mostrando a formação do par e^-/h^+ devido à absorção do fóton.	02
Figura 2.1 – Estrutura de Trifenilamina (TPA).....	08
Figura 2.2 – Estrutura de Trifenilamina funcionalizada com grafeno. a) com um radical Trifenilamina. b) Com dois radicais Trifenilamina. c) Com três radicais Trifenilamina.....	09
Figura 2.3 – Tabela periódica.....	09
Figura 2.4 – Estrutura de Trifenilamina funcionalizada com grafeno dopada com metais de transição, com “M” representando o local da dopagem: a) Para um dopante. b) Para dois dopantes. c) Para três dopantes.....	10
Figura 2.5 – Estrutura do etanol.....	11
Figura 2.6 – (a) n-butanol; (b) i-butanol; (c) 2-butanol e (d) t-butanol.....	13
Figura 4.1 – DOS das estruturas sem dopagem: a) Espectro completo (no destaque a região do HOMO e do LUMO). b) ampliação mostrando os orbitais HOMO e LUMO.....	21
Figura 4.2 – Comparação do espectro UV-Vis de absorção para a molécula de G-TPA contendo um, dois e três radicais TPA.....	22
Figura 4.3 – DOS sem dopagem, comparado com dopagens com Pt, Fe, Pd, Ni e Os: a) Espectro completo (no destaque a região do HOMO e do LUMO). b) Zoom mostrando os orbitais HOMO e LUMO.....	23
Figura 4.4 – Espectro de absorção sem dopagem, comparado com os das estruturas com uma dopagem.....	25
Figura 4.5 – HOMO e LUMO da estrutura sem dopante e das estruturas com dois dopantes.....	26
Figura 4.6 – Espectro de absorção da estrutura sem dopagem e das estruturas com dois dopantes.....	27
Figura 4.7 – HOMO-1, HOMO e LUMO da estrutura sem dopante, e das estruturas dopadas com Ni.....	28
Figura 4.8 – Comparação do espectro de absorção das estruturas sem dopante e das dopadas com Ni.....	29
Figura 4.9 – C_p e os valores experimentais dos isômeros do butanol e o teórico em função da temperatura (Figura 4.9: (a) n-butanol, (b) i-butanol, (c) 2-butanol e (d) t-butanol).....	31
Figura 4.10 – Erros teóricos de C_p em relação ao valores experimentais dos isômeros do butanol em função da temperatura (Figura 13: (a) n-butanol, (b) i-butanol, (c) 2-butanol e (d) t-butanol).....	32
Figura 4.11 – C_p dos isômeros do butanol em função da temperatura para o funcional B3LYP/6-311++g(d,p).....	33

Figura 4.12 – Entropia dos isômeros de butanol.....	33
Figura 4.13 – Comparação entre as entalpia de combustão dos isômeros do butanol sob as metodologias utilizadas.....	35
Figura 4.14: (a) variação de entalpia da gasolina e etanol em função do teor percentual de n-butanol. (b) variação percentual da entalpia em função do teor percentual de n-butanol.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Principais componentes da gasolina regular americana	12
Tabela 4.1 – Gap das estruturas sem dopagem.....	22
Tabela 4.2 – <i>Gap</i> da G-TPA com dois radicais e das dopagens com Pt, Fe, Os, Ni, Pd, obtidos do DOS.....	24
Tabela 4.3 – Valores de Gap para as dopagens mistas.....	26
Tabela 4.4 – Valores de Gap para as dopagens de Ni.....	29
Tabela 4.5 – Valores experimentais dispostos na literatura para a entropia.....	34
Tabela 4.6 – Valores experimentais dispostos na literatura para a entalpia de combustão.....	35
Tabela 4.7 – Erro percentual da entalpia de combustão em relação aos valores experimentais dispostos na Tabela 3 dos isômeros do butanol.....	36

LISTA DE ABREVIACOES

ANP	Agencia Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível
BC	Banda de conduo
BV	Banda de valência
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DOS	Densidade de estados (Density of States)
ECP	Potencial efetivo do núcleo (Effective Core Potentials)
G-TPA	Grafeno-Trifenilamina
HOMO	Orbital Molecular Mais Alto Ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	Orbital Molecular Mais Baixo Ocupado (Lowest Occupied Molecular Orbital)
TPA	Trifenilamina
UV-VIS	Espectroscopia no Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1. Introdução.....	- 01 -
1.1 Contexto Geral	01
1.2 Motivação.....	04
1.3 Objetivos	05
1.3.1 Objetivo Geral	05
1.3.2 Objetivo Específico	05
1.4 Organização do Trabalho	06
2. Revisão da Literatura	- 4 -
2.1 Grafeno.....	07
2.2 Trifenilamina.....	08
2.3 Trifenilamina funcionalizada com grafeno	08
2.4 Metais de transição.....	09
2.5 Trifenilamina funcionalizada com grafeno e dopada com metais de transição.....	10
2.6 Combustíveis convencionais	10
2.7 Butanol	12
3. Metodologia da pesquisa.....	- 15 -
3.1 Software Utilizados	15
3.1.1 Software HyperChem 8.0.....	15
3.1.2 Software GaussView 5.0.....	15
3.1.3 Software Gaussian 09W	15
3.1.4 Software Gauss Sum 2.2.5	16
3.1.5 Software Origin.....	16
3.2 Procedimento utilizados no cálculo do trifenilamina com grafeno e dopagem com metais de transição.....	16
3.2.1 Aplicação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	16
3.2.2 Potencial Efetivo do Núcleo (Effective Core Potentials ou ECP).....	17
3.3 Metodologia aplicada ao Butanol.....	18
4. Resultados e discussões	- 21 -
4.1 Trifenilamina com Grafeno	21
4.1.1 Influência do número de radicais TPA (DOS e Espectro de absorção)	21
4.1.2 Efeito da dopagem e comparação entre dopantes.	23
4.1.2.1 DOS e Espectro de absorção das estruturas com uma única dopagem	23
4.1.2.2 DOS e espectro de absorção das estruturas com dopagens mistas	26
4.1.2.3 DOS e espectro de absorção das estruturas com dopagens múltiplas de Ni.....	28
4.2 Resultados do Butanol.....	30

4.2.1 Valores teóricos e experimentais do C_p	30
4.2.2 Entropia dos Isômeros do Butanol em Função da Temperatura.....	33
4.2.3 Entalpia de combustão dos Isômeros do Butanol.....	34
4.2.4 Variação de Entalpia Molar Etanol-Gasolina-n-Butanol	36
5. Conclusões e Sugestões.....	- 37 -
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	40
6. Referência Bibliográfica	- 37 -
APÊNDICES.....	- 41 -
PRODUÇÕES CIENTÍFICAS DURANTE O DOUTORADO	50
APÊNDICE A – Artigos Completos Publicados em periódicos	50
APÊNDICE B – Artigo submetido	52

1. Introdução

1.1 CONTEXTO GERAL

A obtenção de um meio de energia que seja viável economicamente, sustentável para o planeta e que tenha a capacidade de substituir os combustíveis derivados de materiais não renováveis^{1,2}, se torna necessário para garantir um ambiente mais limpo e saudável.

No entanto há necessidades em pesquisas que viabilizem o uso de fontes alternativas de energia, como é o caso da produção² e armazenamento^{3,4} de hidrogênio, células combustíveis⁴, biocombustíveis^{5,6}. Os biocombustíveis mostram-se como boas alternativas, principalmente para o setor de transporte⁶⁻⁹.

Será abordado neste trabalho duas modalidades de energia em grande potencial para suprir o setor de transporte, uma advinda da geração de gás hidrogênio e outra por meio dos isômeros do butanol.

O gás hidrogênio o qual possui diversos atrativos que o tornam uma fonte de energia para o futuro. Ele é o elemento mais abundante do universo (constituindo cerca de 75% de sua massa), possui uma grande densidade de energia por unidade de massa (sendo superior a da gasolina, por exemplo), possui produção flexível, podendo ser obtido de diferentes fontes de matéria prima e processos de produção e, dependendo do método de obtenção, ele é não tóxico e não poluente, sendo uma fonte de energia renovável^{10,11}.

Os principais métodos para a obtenção de gás hidrogênio são através do Gás Natural¹², da Gaseificação de Biomassa¹³ e da eletrólise da água¹⁴. O método de eletrólise da água é o mais eficiente no caráter renovável, já que não libera poluentes, possuindo como entrave o fato de não fornecer uma grande quantidade de energia, e de possuir um alto custo para sua realização¹⁵. Porém para compensar os altos custos na produção de hidrogênio na eletrólise da água, vem crescendo uma técnica denominada de fotocatalise heterogênea¹⁶⁻¹⁹ (Figura 1a), pois utiliza a energia solar como fomentador da reação, onde um elétron da banda de valência (BV) passa para a banda de condução (BC) causando a formação do par elétron (e-)/buraco (h+) no fotocatalisador (Figura 1c), o que gera a criação de sítios oxidantes e redutores (Figura 1b), capazes de reduzir uma molécula de água, por exemplo.

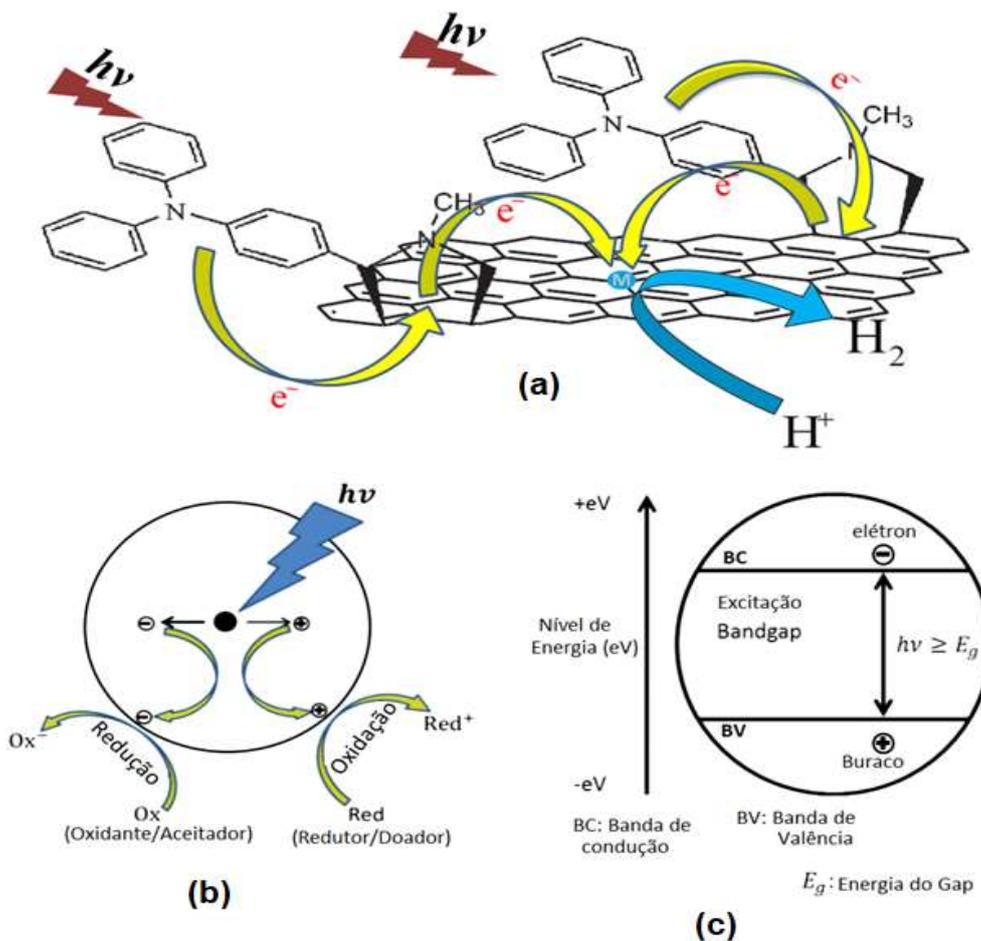


Figura 1.1 – (a) Esquema de fotocatalise heterogênea. (b) absorção do fóton de energia $h\nu$ e criação dos sítios oxidantes e redutores. (c) Zoom do fotocatalisador mostrando a formação do par e^-/h^+ devido à absorção do fóton.

Fonte : Elaborada pelo autor

Somando a esses conhecimentos o fato dos metais de transição serem amplamente utilizados como catalizadores²⁰⁻²⁴, mostram-se promissores o estudo da dopagem²⁰ da estrutura de G-TPA, com dois radicais trifenilamina, com outros metais de transição²¹, de maneira a se tornar ainda mais eficiente a produção de hidrogênio por essa estrutura, seja pela diminuição do custo do dopante ou pelo aumento da absorção na região visível, e consequente emissão de fotoelétrons e produção de hidrogênio.

Por outro lado, os testes com novos combustíveis envolvendo misturas de biocombustíveis com combustíveis convencionais²¹, como etanol-gasolina,^{22,23} butanol-gasolina²⁴, butanol-diesel²⁵, butanol-biodiesel²⁶, diesel-biodiesel²⁷, querosene-bioquerosene^{28,29} vem se tornando cada vez mais frequentes nos últimos anos, nos setores de transporte, abrangendo aplicações nas áreas da aviação²⁹, da navegação marítima³⁰ e no meio automotivo²².

A frota de veículos em todo planeta já ultrapassa 1 bilhão de automoveis³¹ implicando numa elevada demanda muito no consumo de combustível, além da grande emissão de gases poluentes para a atmosfera³². Este fato tem incentivado a comunidade científica a buscar fontes de energia que sejam viáveis economicamente, sustentáveis para o planeta e que tenham a capacidade de substituir os combustíveis derivados de materiais não renováveis³³.

Entre os biocombustíveis, destacamos o etanol, combustível alternativo de uso comum que pode ser produzido por meio da fermentação de açúcar por leveduras³⁴. O etanol possui bom potencial para a redução dos níveis de emissões de gases poluentes provenientes de motores de combustão interna, pois contém menores teores de carbono e enxofre e mais oxigênio que os tradicionais combustíveis fósseis³⁵.

Assim como o etanol, o butanol tem despertado interesse no setor de transporte, e um dos pontos positivos quanto ao seu uso como combustível alternativo³⁶, consiste no fato de o mesmo apresentar grande similaridade às propriedades da gasolina³⁷. O butanol pertence a uma categoria de álcool que recebeu recentemente uma atenção renovada como alternativa potencial aos combustíveis do petróleo, pois pode ser produzido por fermentação da biomassa, de algas, de milho e de materiais vegetais que contêm celulose²⁵.

Existem quatro tipos de isômeros de butanol; Butanol normal, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (n-butanol)³⁷⁻³⁹, butanol secundário $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ (2-butanol), isobutanol $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHOH}$ (i-butanol)⁴⁰⁻⁴³ e o butanol terciário $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (t-butanol)^{44,45}. Cada estrutura de butanol tem a fórmula equivalente. Apesar da sua semelhança, eles possuem propriedades únicas de solubilidade³².

Atualmente, o Brasil utiliza 100% do etanol em motor de combustão interna e até 27% em mistura com a gasolina⁴⁶, no entanto o decreto federal 9.308/2018 em trânsito que permitirá elevar o teor da mistura para 30% até 2022, e em seguida para 40% até 2030⁴⁷, afim de cumprir o acordo de Paris⁴⁸ em fortalecer a resposta global à ameaça de mudança de clima e de reforçar a capacidade dos países para lidar com impactos decorrentes dessa mudança.

Portanto, o presente estudo tem o propósito realizar predições, utilizando-se dos métodos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e do ensemble canônico^{49,50}, onde foi proposto um modelo teórico para descrever o processo de produção de gás hidrogênio (H_2) por meio da fotocatalise em estruturas de grafeno, bem como investigar as

propriedades termodinâmicas dos isômeros do butanol e das misturas no n-butanol com gasolina-etanol.

Para o G-TPA, todos os resultados foram obtidos utilizando dois métodos da DFT (com e sem dependência do tempo)⁵¹⁻⁵⁵, com o intuito avaliar a DOS das e a UV-VIS das estruturas. Tais procedimentos foram essenciais nas seleções: do melhor dopante, número de dopantes e o número de radicais para produção de H₂. Por outro lado para o butanol utilizou-se vários métodos da DFT, no qual para o cálculo de calor específico molar a pressão constante e entropia, o nível de teoria baseado no método B3lyp/6-311++g(d,p), se mostrou como o mais recomendado neste estudo considerando um estado de equilíbrio químico (sem reação química), porém para a obtenção da entalpia de combustão todos os seis níveis de teoria pautados nos métodos: B3lyp/6-31+g(d), B3lyp/6-311++g(d,p), CBS-QB3, G3, G4 e a média entre G3 e G4 (G3/G4)^{51,56,57} mostraram-se ter grande potencial na descrição de seus resultados quando comparados a literatura.

Os resultados obtidos se mostram relevantes, pois possibilitam o melhor entendimento a respeito das propriedades desses combustíveis, podendo auxiliar na otimização do uso, transporte e armazenamento dos mesmos. Vale ressaltar que para a descrição dos gases para os combustíveis provenientes do butanol, os componentes majoritários na composição de cada foram modelados isoladamente de acordo com o modelo do gás poliatômico monomolecular. Logo, para obter as propriedades referentes à mistura, foram calculadas as médias ponderadas das propriedades de cada componente, o que é considerada uma boa aproximação para gases leves⁵⁸.

1.2 MOTIVAÇÃO

O aumento da frota automotiva anual vem levantando preocupações quanto a emissão de gases nocivos a saúde, no entanto a busca por fontes alternativas de energia (fotocatálise e butanol) isto vislumbrou-me mergulhar em uma pesquisa a fim de contribuir com a sociedade atual com o intuito de diminuir a dependência de fontes energéticas provenientes de combustíveis fósseis e que seja menos agressivo ao meio ambiente.

Junto ao grupo de pesquisa LPCN (Laboratório de Preparação Computacional de Nanomateriais) da UFPA, coordenado pelo professor Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, buscou-se desde o início realizar uma pesquisa baseada na temática energia e meio ambiente, utilizando-se para isto o fundamento da mecânica molecular, então seguiu-se

em buscar de se fazer algo baseado na teoria dos orbitais moleculares, visando a teoria eletrônica ou então, nas propriedades termodinâmicas de combustíveis.

A primeira etapa deste trabalho nasceu com a perspectiva de se buscar uma metodologia baseada em química computacional utilizando a teoria funcional de densidade (DFT) que fosse capaz de reproduzir os trabalhos experimentais relatados em [59-61], em [59] o autor utilizou folhas de grafeno funcionalizado com trifetilamina imersa em álcool e ainda realizou dopagem com metais de transição e avaliou a produção de H₂. Já os trabalhos [60,61], os autores realizaram uma vasta coleta de trabalhos experimentais utilizando o grafeno e outros radicais a base de carbono, investigando a eficiência quanto aos potenciais fotovoltaicos destes materiais.

Na segunda parte desta pesquisa, buscou-se focar em propriedades termodinâmicas de combustíveis por ser uma temática já bastante utilizadas em trabalhos do grupo de pesquisa, porém optou-se pelo o butanol, por apresentar quatro isômeros, os quais eram relativamente simples de se obter as suas estruturas moleculares junto aos softwares disponíveis no LPCN. Outra motivação para o estudo do mesmo, destaca-se o fato de tratarmos de um biocombustível com propriedades similares a gasolina e a possibilidade efetuarmos extrapolações por meios de simulações, combinando-o junto a gasolina e ao etanol.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Desenvolver um estudo com o propósito realizar predições, utilizando-se dos métodos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e do ensemble canônico [49,50], onde foi proposto um modelo teórico para descrever o processo de produção de Gás hidrogênio (H₂) por meio da fotocatalise em estruturas de grafeno, bem como investigar as propriedades termodinâmicas dos isômeros do butanol e das misturas no n-butanol com gasolina-etanol.

1.3.2 Objetivos Específicos

a) Verificar a influência do número de radicais de trifetilamina (TEA) e a ação dos elementos de Pt, Fe, Ni, Pd e Os como dopantes na estrutura de G-TEA. na estrutura de G-TEA;

- b) analisar o efeito de dopantes mistos (Ni-Fe, Ni-Os, Ni-Pd e Ni-Pt) e a influência do número de átomos de dopantes (1Ni, 2Ni e 3Ni) na estrutura do G-TPA;
- c) obter o calor específicos molar e a entropia molar dos isômeros do butanol a pressão constante e avaliar o método mais preciso quando comparado a literatura;
- d) calcular a entalpia de combustão para os isômeros do butanol e avaliar a metodologia mais precisa com base em seus erros relativos;
- e) Investigar os efeitos da variação de entalpia do n-butanol na faixa $298,15\text{K} < T < 600\text{K}$ (aproximadamente a variação de temperatura desses dois combustíveis durante a etapa de injeção) [51] quando misturados ao etanol e gasolina.

1.4 – ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho é estruturado com Capítulo 1 versando sobre a introdução, onde mostrará os objetivos e organização estrutural do trabalho. Já o Capítulo 2, será feita a revisão bibliográfica, onde será destacado a maior parte da fundamentação teórica do trabalho, serão definidos os elementos fundamentais como o grafeno, os metais de transição, a trifenilamina, a dopagem os combustíveis (butanol, etano e gasolina), as propriedades termodinâmicas que serão trabalhadas e a modelagem molecular. O Capítulo 3, desenvolver-se-ão os materiais e métodos, onde serão descritas as simulações do para o Grafeno-trifenilamina dopado aos metais de transição, além das simulações para a produção do butanol afim de seu obter suas propriedades termodinâmicas. No Capítulo 4, será abordado os resultados e discussões sobre o processo de dopagem do Grafeno-Trifenilamina para a produção de gás hidrogênio, bem como a obtenção das propriedades termodinâmicas do butanol e avaliação de sua mistura com etanol e ou gasolina. Por fim o Capítulo 5, onde será apresentado as conclusões referentes ao trabalho.

2. Revisão da Literatura

2.1 Grafeno

O grafeno, alótropo do carbono em duas dimensões, foi obtido experimentalmente em 2004 [62] por um grupo de físicos da Universidade de Manchester, EUA, liderado por Andre Geim e Kostya Novoselov. Seis anos mais tarde, em 2010, Geim e Novoselov foram agraciados com o prêmio Nobel em física por esta descoberta. Eles extraíram uma monocamada de átomos de carbono do grafite usando uma técnica chamada clivagem micromecânica [63]. Esta técnica consiste na clivagem da camada superior de um cristal de grafite, que em seguida é transferida para a superfície de outro substrato. O sucesso desta técnica se deve ao fato de que no grafite, as camadas de carbono são ligadas fracamente por forças de van der Waals. Com esta técnica eles foram capazes de produzir cristais de grafeno grandes (até 100 μ m) e de alta qualidade. [62,63]

Muitos esforços têm sido empregado na tentativa de “abrir o gap” do grafeno. Uma das propostas neste sentido é realizar cortes no grafeno com intuito de explorar o efeito de borda ou confinamento, construindo o que é conhecido como nanofitas de grafeno [64]. Aplicação de campo elétrico em bicamadas de grafeno consegue controlar a concentração de portadores de carga em cada camada, gerando um gap entre a BV e BC [65]. Vários outros trabalhos realizados com esse propósito são detalhados nas referências [66-69]. Uma maneira bastante interessante de manipular as propriedades eletrônicas do grafeno é sua funcionalização por outros materiais. Esta funcionalização se baseia na capacidade que algumas moléculas orgânicas têm de se auto organizarem sobre uma superfície formando mono ou bicamadas. Apesar do grafeno ser um material essencialmente 2D e de existir um número muito grande de moléculas orgânicas propostas para se modificar as propriedades do substrato. [66,67] Dentre as várias moléculas, com diferentes formas geométrica, tamanhos e grupos funcionais em suas extremidades, utilizadas na formação das Monocamadas Auto-Construídas (do inglês Self - Assembled Monolayers - SAMs) ou Bicamadas, encontram-se os ácidos fosfônicos. Estes são bem conhecidos por formarem SAMs sobre uma variedade de substratos. [70 - 72]

Parte desta pesquisa foi motivada tendo como base os trabalhos realizados por LI, CHEN, *et al*⁵⁹ e SINGH e NALWA^{60,61}. No trabalho de LI, CHEN, *et al*⁵⁹, os autores realizaram experimentos utilizando naonofolhas de grafeno funcionalizado com trifetilamina e dopado com platina imerso em meio aquoso, com o intuito de avaliar a

eficiência na produção de H₂ fotocatalítico quando exposta a radiação na faixa visível. Já SINGH e NALWA^{60,61}, os autores descreveram uma coletânea de trabalhos enfatizando diversos tipos de radicais (poli(3-hexiltiofeno), poli(3,4-etilenodioxitiofeno), poliestirenosulfonato, entre outros) e heteroátomos (Si, TiO₂, MoO₃, ZnO, Ag, entre outros) interligados à rede do grafeno permitindo obter um comparativo entre as densidades de correntes geradas por meio das células fotovoltaicas orgânicas.

Baseados nos trabalhos descritos anteriormente elaborou-se um procedimento que permitisse simular um procedimento similar para a geração de H₂ fotocatalítico utilizando o grafeno-funcionalizado pelo radical trifetilamina e a inserção dos heteroátomos: Fe, Ni, Pt, Pd e Os na rede de grafeno.

A seguir será apresentado um breve conceito sobre os compostos e elementos químicos utilizados neste trabalho e sua função na junção com o grafeno.

2.2 Trifenilamina

É um composto químico orgânico e nitrogenado, derivado do amoníaco (NH₃), que resulta da substituição total dos átomos de hidrogênio da molécula de NH₃ por radicais Fenil (Figura 2.1).

A Trifenilamina e seus derivados possuem fortes características doadoras de elétrons, sendo amplamente utilizados na construção de materiais buraco-transporte (do inglês *Hole-transport Materials* ou *HTM*)⁷³.

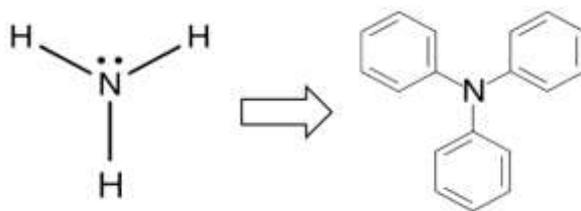


Figura 2.1 – Estrutura de Trifenilamina (TPA).

Fonte: Autor.

2.3 Trifenilamina funcionalizada com grafeno

A Trifenilamina funcionalizada com grafeno (Figura 2.2) é um composto que surgiu com a finalidade de combinar as propriedades de doação de elétrons (utilizando nesse caso a captação de luz como agente de liberação)^{74,75} e de HTM da Trifenilamina,

A escolha de dopagem de estruturas com metais de transição é feita devida as propriedades destes metais serem amplamente utilizados como catalisadores pelos seus variados estados de oxidação.

2.5 Trifenilamina funcionalizada com grafeno e dopada com metais de transição

A Trifenilamina funcionalizada com grafeno dopada com metais de transição, com dois radicais Trifenilamina (Figura 2.4), combina a propriedade da G-TPA de conversão de energia solar através da liberação de elétrons para a placa de grafeno, com a propriedade dos metais de transição, que atraem os elétrons liberados da TPA para o grafeno. Essa propriedade é aplicada para a produção de hidrogênio fotocatalítico quando esse sistema é imerso em água, pois a estrutura age nesse caso como um fotocatalisador, com os metais de transição agindo como um centro de reação, diminuindo o sobrepotencial para a produção de gás hidrogênio.

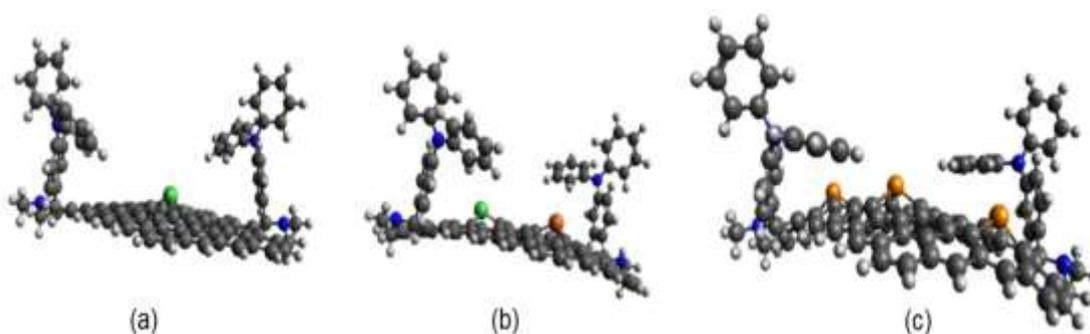


Figura 2.4 – Estrutura de Trifenilamina funcionalizada com grafeno dopada com metais de transição, com “M” representando o local da dopagem: a) Para um dopante. b) Para dois dopantes. c) Para três dopantes.

Fonte: Autor

2.6 Combustíveis convencionais

Os combustíveis mais comuns de serem encontrados em postos de abastecimentos atualmente para veículos automotores são o etanol, a gasolina e o diesel, porém destacaremos apenas o Etanol e a gasolina.

O Etanol, também conhecido como álcool etílico, constitui-se por dois átomos de carbono, cinco átomos de hidrogênio e uma hidroxila (C_2H_5OH)⁷⁷, apresenta fórmula estrutural como mostrado na Figura 2.5, é uma substância orgânica obtida da fermentação de açúcares, posterior destilação de carboidratos presentes em vegetais tais como milho,

beterraba, mandioca. O etanol é também matéria prima industrial, largamente utilizada na fabricação de perfumes, materiais de limpeza, solventes, tintas, bebidas alcoólicas entre outros^{77,78}.

A utilização do etanol como aditivo à gasolina está estabelecida por lei, sendo atualmente este percentual em torno de 27% com tolerâncias de $\pm 1\%$. Além de ser usado como combustível, na sua forma pura ou misturado à gasolina. É importante destacar a diferença entre o etanol hidratado, é o etanol combustível vendido nos postos, enquanto o etanol anidro é utilizado misturado à gasolina. O etanol hidratado possui em sua composição 95% de etanol e 5% de água, enquanto o etanol anidro possui em média 99,6% de etanol e 0,4% de água⁴⁶.

O etanol tem várias vantagens em relação a gasolina quando adicionado a mesma, tais como, o aumento da octanagem da gasolina, caso venha apresentar valor inicial do número de octanas baixa, e a redução da poluição ambiental, provocada pelas emissões dos gases como NOx e CO. Porém, a ausência de qualidades lubrificantes, dar ao álcool etílico uma grande desvantagem, acabando por provocar problemas como desgaste das peças/ do motor e no sistema de escape, devido à corrosão que resíduos da sua queima provocam⁷⁹.

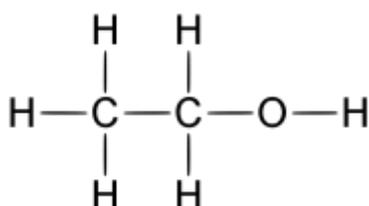


Figura 2.5 – Estrutura do etanol.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Já a gasolina é um combustível derivado do petróleo resultado de complexos processos químicos, é constituída por mais de 500 moléculas diferentes, porém tem sua base gerada por hidrocarbonetos saturados entre 4 a 14 átomos de carbono⁸⁰ que se agrupam em quatro classes distintas sendo estas: as parafinas, as olefinas, os naftalenos e aromáticos, também possui compostos contendo nitrogênio, metais, enxofre e oxigênios⁸⁰⁻⁸³.

No Brasil podem-se encontrar diferentes tipos de gasolina nos postos de combustíveis. Porém, os diferenciais estão na octanagem e nas misturas realizadas. Vale

ressaltar que há um controle de qualidade nas gasolinas comercializadas as quais são regulamentada pela portaria 40 da ANP⁴⁶, nela estão especificadas as propriedades físico-químicas utilizadas no padrão de qualidade das gasolinas (A e C)⁴⁶.

Em países como os EUA, costuma-se utilizar um tipo diferenciado de gasolina, com alto teor de pureza e sem mistura de etanol, ou seja, a normativa é bem diferenciada do que as praticadas aqui no Brasil, A Tabela 2.1, mostra as principais componentes da gasolina do tipo regular estabelecidas pelas normas americanas⁸⁴.

Tabela 2.1 – Principais componentes da gasolina regular americana⁸⁴.

Componentes de peso percentual da gasolina regular	
2-Metilbutano	7.88
M-xileno
2,2,4-Trimetilpentano
Tolueno	5.92
2-Metipentano
N-butano	3.85
1,2,4-Trinetilbenzeno	2.83
N-pentano	7.27
2,3,4-Trimetilpentano
2,3,3-Trimetilpentano
3-Metilpentano
O-xileno
Etilbenzeno	2.70
Benzeno	1.35
P-xileno
2,3-Dimetilbutano
N-hexano	3.50
1-Metil-3-Etilbenzeno	1.84
1-Metil-4-Etilbenzeno
3-Metilhexano
2-Metilhexano	1.25

2.7 Butanol

O Butanol é um álcool formado com quatro carbonos em sua estrutura acompanhado pelo grupo funcional hidroxila (OH). Ele pode ser produzido na forma de quatro isômeros: n-butanol, i-butanol, 2-butanol e t-butanol, de igual peso molecular (74,1216 g/mol), possui fórmula (C₄H₁₀O), porém com diferenças na estrutura das moléculas (linear ou ramificada) e posição do grupo hidroxila, que afetam diretamente suas propriedades⁸⁵. As estruturas dos isômeros são mostradas na Figura 2.6.

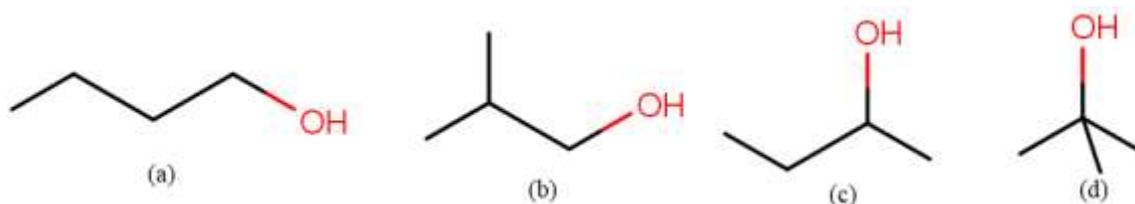


Figura 2.6 – (a) n-butanol; (b) i-butanol; (c) 2-butanol e (d) t-butanol.

Fonte: O autor

Todas as formas isoméricas consistem de uma porção apolar hidrofóbica (grupo alquil) e uma extremidade apolar hidrofílica, dentro do grupo hidroxila. O percentual na estrutura do butanol é de 21,6%, em massa. Dentre os isômeros, o n-butanol e o i-butanol têm sido os mais extensivamente estudados na literatura para aplicação como combustível⁴⁶.

A descoberta do processo de obtenção do butanol data de 1861 quando Louis Pasteur descobriu uma bactéria capaz de produzir o butanol por fermentação microbiana. Em 1911 Fernbach produziu o butanol utilizando uma cultura isolada, a partir da fermentação de resíduos de biomassa de batata. Entre 1912 e 1914, Chaim Weizmann isolou um microorganismo que ele nomeou como BY e hoje é conhecido como *Clostridium acetobutylicum*, capaz de fermentar o amido (substrato) à acetona, butanol e etanol, com maior rendimento de butanol comparado às culturas de Fernbach. Em 1915 a empresa British Admiralty assumiu a pesquisa iniciada por Weizmann e realizou testes em larga escala em um aparato improvisado, mas sem fornecer as condições apropriadas dos testes em laboratório. A experiência falhou pela falta de esterilidade em todo o sistema. Mais tarde, a empresa British Acetonas Ltd. comprometeu-se em replicar as condições bacteriológicas de laboratório em uma escala comercial usando milho como substrato, produzindo o butanol e a acetona entre abril de 1916 a novembro de 1919^{87,88}.

Estudos realizados por RAJAN *et al*⁸⁹, determinaram o diagrama de fases de misturas ternárias álcool-água-gasolina para diferentes tipos de álcoois (metanol, etanol, 1- propanol, 1-butanol) em temperaturas variando entre 2 e 40 °C. Os resultados indicaram que o grau de miscibilidade do álcool em água, bem como a composição da fase aquosa resultante da mistura, é fortemente dependente do tipo (natureza) do álcool e da temperatura. O metanol e o etanol mostraram maior miscibilidade em água, enquanto o 1-propanol e o 1-butanol em gasolina.

Em estudo similar, KYRIAKIDES *et al*⁹⁰, investigaram o comportamento de misturas ternárias água-etanol-gasolina destinados ao uso em motores de ignição por centelha. Experimentos indicaram que, em temperatura ambiente, até 6% em volume de água no etanol não comprometem a qualidade da mistura e não ocasiona perda de potência do motor em relação a uma gasolina pura, o que significaria um menor custo com o uso dessas misturas hidratadas. Os autores concluem, porém, que estudos adicionais são necessários para avaliar a influência corrosiva da água na mistura, quando utilizada em longos prazos.

Os autores NETO, LOPES *et al*⁵¹, realizaram um estudo teórico via DFT para calcular as propriedades termodinâmica de compostos moleculares principais, na fase gasosa, de combustível como a gasolina, etanol e mistura etanol-gasolina em equilíbrio térmico entre as temperaturas 0,5K a 1500K. Onde foram realizadas simulações de uma composição de gasolina misturado com etanol para um estudo aprofundado da energia térmica, entalpia, energia livre de Gibbs, entropia, capacidade de aquecimento a pressão constante em relação à temperatura, a fim de estudar a influência do etanol como aditivo à gasolina. foram utilizados diversos níveis de teoria com o intuito de avaliar o valor mais próximos das literaturas. Além disso, foi analisado pelos autores a influência do etanol através das alterações nas frações percentuais de energia química liberada na reação de combustão e as variações nas propriedades térmicas para as temperaturas de autoignição dos combustíveis. Verificaram também como o etanol reduz a energia química liberada pela combustão da gasolina e como, a baixas temperaturas, os combustíveis da fase gasosa em equilíbrio térmico têm comportamento termodinâmico similar. Os resultados teóricos foram comparados com dados experimentais, quando disponíveis, e mostraram concordância.

A segunda etapa deste trabalho foi motivada pelos trabalhos dispostos aqui nas secções 2.2 e 2.3, utilizou-se também de um método teórico baseado na DFT pautado nos funcionais B3lyp/6-31+g(d), B3lyp/6-311++g(d,p), CBS-QB3, G3, G4 e a média entre G3 e G4 (G3/G4)) para se obter as propriedades termodinâmicas dos isômeros do butanol afim de se comparar com os valores dispostos nas literaturas, ainda foi possível realizar metodologias capazes de prever a variação de entalpia do n-butanol quando misturado ao etanol e a gasolina.

3. Metodologia da pesquisa

Nesta seção será apresentada a metodologia em três momentos: a seção 3.1 para enfatizar a produção de H₂ por meio do processo de fotocatalise usando a trifetilamina ligada a rede de grafeno e dopada com metais, a seção 3.2 para a descrição do procedimento utilizado no cálculo da trifetilamina com grafeno e dopagem com metais de transição e por fim a seção 3.3 onde se fará a descrição metodológica a respeito das propriedades termodinâmicas obtidas para os isômeros do butanol e misturas junto ao etanol e gasolina.

3.1 Softwares Utilizados

3.1.1 Software *HyperChem 8.0*

Este programa foi utilizado para o desenvolvimento inicial da estrutura da molécula, tanto da trifetilamina com grafeno quanto do butanol. Ele possui ferramentas como: adição de átomos, de ligações químicas, rotação e translação da estrutura, entre outras, que permitiram fazer o “desenho” inicial da estrutura através de pequenas otimizações, com ele foi obtido a configuração de menor energia sobre a geometria da molécula.

3.1.2 Software *GaussView 5.0*

Este programa é utilizado para se construir estruturas moleculares, e foi utilizado para se fazer pequenas correções nas estruturas construídas no software *HyperChem*, além de converter o arquivo gerando um script com as respectivas posições dos átomos na estrutura, de maneira que este possa ser utilizado no programa *Gaussian 9W* para que sejam efetuados os cálculos referentes a estrutura.

3.1.3 Software *Gaussian 09W*

Foi utilizado para fazer uma otimização mais completa e aprofundada da geometria da molécula, através da qual se obtêm a configuração mais estável de energia e o DOS de cada estrutura. Utilizando essa geometria, um novo cálculo foi realizado para estudar as propriedades de absorção de radiação das estruturas através da espectroscopia de absorção de raios ultravioleta e visível, promovendo excitações nos elétrons da estrutura.

Todos estes cálculos foram executados utilizando o funcional B3lyp para as estruturas, com a base 6-31g(d) aplicada aos átomos Hidrogênio, Carbono e Nitrogênio, e a base LANL2DZ aplicada nas dopagens com metais de transição.

3.1.4 Software GaussSum 2.2.5

Este *software* foi utilizado para a visualização do espectro DOS das estruturas, onde as bandas do Orbital Molecular Mais Alto Ocupado (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital* ou HOMO) e do Orbital Molecular Mais Baixo Ocupado (do inglês *Lowest Occupied Molecular Orbital* ou LUMO) puderam ser localizadas e visualizadas isoladamente, obtendo-se a energia de gap de cada estrutura. Ele foi utilizado também para a visualização dos espectros de absorção UV-Vis de cada estrutura, onde a ação de cada um dos dopantes na estrutura foi comparada através da análise de suas absorções em cada faixa do espectro

3.1.5 Software Origin

Software utilizado para plotar gráficos com os dados de saída do programa Gaussian, podendo fazer a comparação entre as propriedades das estruturas estudadas. Por exemplo, informações gráficas a respeito do DOS em função da energia, ou do espectro de excitação e absorção da molécula em função do comprimento de onda.

3.2 Procedimento utilizados no cálculo do trifenilamina com grafeno e dopagem com metais de transição

3.2.1 Aplicação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade, dependente e independente do tempo^{2,50,92-95}, aplicada no *software Gaussian 09W*, foi utilizada para se obter a otimização da geometria e o espectro de absorção da estrutura, respectivamente. As propriedades da estrutura são obtidas através da resolução das equações de Kohn- Sham independente do tempo,

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}), \quad (3.1)$$

sendo nesse caso o Potencial de Kohn-Sham dado por

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}), \quad (3.2)$$

e dependente do tempo

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}, t) = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}[n](\vec{r}, t) \right\} \psi_i(\vec{r}, t) = E_i\psi_i(\rho(\vec{r}, t)), \quad (3.3)$$

com o potencial de kohn-Sham dado por

$$v_{KS}[n](\vec{r}, t) = v_{ext}(\vec{r}, t) + v_{Hartree}[n](\vec{r}, t) + v_{XC}[n](\vec{r}, t), \quad (3.4)$$

que constituem as bases dessa teoria, permitindo-nos encontrar a densidade de carga do sistema, e com esta obter as propriedades deste. Mas para isso, é necessário estabelecer um funcional que efetue uma aproximação para o potencial de troca-correlação do sistema (v_{XC}) que contém todos os efeitos complexos de um sistema de muitos corpos, além do estabelecimento de um conjunto de funções de base que expandam o orbital molecular do sistema, tornando mais simples a resolução das equações. Nesse trabalho, foi utilizado o funcional híbrido para sistemas restritos B3lyp^{96,97} para toda a estrutura, e o conjunto de funções de base 6-31g(d)^{51,56,57} para os átomos de Hidrogênio, Carbono e Nitrogênio. O conjunto de bases LANL2DZ, juntamente com o método de ECP, foi aplicado aos metais de transição, para estabelecer a correção dos efeitos relativísticos ocasionados pela presença desses metais na estrutura⁹⁸⁻¹⁰¹.

3.2.2 Potencial Efetivo do Núcleo (*Effective Core Potentials* ou ECP)

O método de DFT, como foi mencionado anteriormente, se utiliza da distribuição de carga de toda a molécula para obter propriedades da mesma. Mas, as propriedades estudadas da molécula (como absorção de radiação ultravioleta) se dão devido aos elétrons mais externos, pois estes necessitam de uma energia menor para sair do nível de energia em que se encontram, diferente dos elétrons mais internos que estão mais fortemente ligados ao núcleo. Por isso não é necessário que se leve em consideração todos os elétrons na hora de se efetuar o cálculo, apenas os elétrons mais externos. Levando em conta esse raciocínio e que se criou o método de ECP^{99,100}.

O método de ECP se aplica no programa *Gaussian 09W*, através de determinados comandos na hora de elaboração do *script* que contém os comandos do cálculo a ser efetuado para a molécula. Esse método desconsidera na hora do cálculo os elétrons mais internos do núcleo estabelecendo pseudo-potenciais para estes, o que, por exemplo, facilita o cálculo de estruturas que contenham metais pesados (como os metais de transição), além de fazer com que se tenha uma economia de memória e de *CPU* para o

computador, e de tempo para a conclusão do cálculo. No trabalho em questão foi utilizada a base LANL2DZ⁹⁸ e o comando “*pseudo=read*”, para se estabelecer o método de ECP e os pseudopotenciais, sendo estes aplicados aos metais de transição presentes na molécula.

3.3 Metodologia aplicada ao Butanol

A estrutura molecular dos isômeros do butanol (n-butanol, 2-butanol, i-butanol, t-butanol) foram desenhados com o software HyperChem 8.0¹⁰². Em seguida, com o mesmo software, realizamos a análise conformacional para cada molécula individualmente, neste cálculo os ângulos de torção e ligação, juntamente com o comprimento das ligações atômicas foram perturbados aleatoriamente a fim de verificar, com base nesse modelo clássico, a conformação de menor energia para cada molécula¹⁰³. Posteriormente, com o software Gaussian 09W⁵⁵ cada molécula foi otimizada utilizando o funcional B3lyp^{96,104,105} com os conjuntos de bases 6-311++g(d,p) e 6-31+g(d)^{51,56,57}. Procedeu-se de forma análoga para os métodos compostos G3, G4^{106,107} e o CBS-QB3¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ que, de acordo com SIMMIE e SOMERS^{106,107} mostraram que há boa precisão no cálculo da entalpia padrão de formação para hidrocarbonetos, e também foram capazes de demonstrar que as médias entre os dados calculados a partir de G3 e G4 (G3/G4) para hidrocarbonetos tem boa precisão ao ser comparado a valores experimentais. Os cálculos de frequência vibracional confirmaram os pontos de mínimo global das respectivas superfícies de energia potencial das moléculas, isto é, a ausência de frequência imaginária^{2,3,51,56,57,108}.

As simulações realizadas neste estudo descrevem as propriedades termoquímicas de quatro isômeros do butanol, sendo estes: n-butanol, i-butanol, 2-butanol e t-butanol. As condições de pressão e temperatura no qual os cálculos foram executados são similares às da etapa de injeção de combustível em motores de combustão interna, onde, para os combustíveis investigados, o processo de injeção geralmente é realizado a pressões de aproximadamente 1 atm e temperatura na faixa de 298,15K a 600K, os combustíveis durante essa etapa se encontram em equilíbrio químico^{51,108}.

Após a otimização das geometrias moleculares, realizou-se o cálculo de frequências vibracionais para cada espécie química, que permitiram obter a entalpia molar (*H*) e a entropia molar (*S*). Essas propriedades foram calculadas para diferentes temperaturas na faixa de 100K a 1500K, utilizando cada um dos funcionais e conjuntos de base já mencionados. Também avaliamos qual o melhor método para descrever as

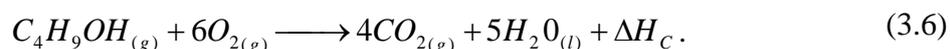
propriedades termodinâmicas das misturas realizadas ao comparar nossos resultados com os valores experimentais disponíveis na literatura.

Além das propriedades destacadas, foi possível calcular o calor específico molar a pressão constante (C_P) por meio da diferenciação numérica da entalpia em relação a temperatura absoluta, como mostrado na equação (3.5).

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P . \quad (3.5)$$

Esta propriedade possui grande relevância, pois tem influência na descrição sobre o aquecimento dos combustíveis, além de estar relacionado com propriedades mecânicas como a razão dos calores específicos (ou coeficiente de Poisson), que tem muitas aplicações no estudo dos combustíveis, especialmente sobre o seu armazenamento e condução⁴⁶.

Além dessas propriedades, obtivemos a entalpia de combustão de cada isômero, utilizando a entalpia de formação calculada pelas metodologias apresentadas na temperatura de 298,15K e os valores experimentais, disponíveis na literatura¹⁰⁹, da entalpia de formação das moléculas de O_2 , CO_2 e H_2O . Para a obter a entalpia de combustão ($\Delta_c H$) calculou-se a diferença entre a entalpia dos produtos da reação e a entalpia dos reagentes. Para isso utilizamos a reação de combustão completa observada na Equação 3.6:



Embora o ar contenha nitrogênio molecular (N_2), este componente foi desprezado na reação de combustão (Eq. 2) por não influenciar significativamente nos resultados obtidos, pois N_2 é um gás inerte nas reações de combustão de combustíveis^{51,56,57}. Para a condensação de água, a seguinte entalpia de condensação (ΔH_c) foi usada: $\Delta H_c = -40,66$ kJ/mol⁵¹.

Para prever as propriedades termodinâmicas da gasolina, a escolha das moléculas consideradas foi baseada nos trabalhos de BURRI, CROCKETT *et al*⁸⁴, onde foram encontrados os elementos majoritários da gasolina regular utilizada nos EUA, conforme pode ser visto na Tabela 1. Para essa mesma composição, os autores NETO, LOPES, MORAES^{51,107}, realizaram um estudo sobre o uso da DFT na predição termodinâmica da mistura gasolina-etanol.

Como proposta deste trabalho foram realizadas predições termodinâmicas sobre as seguintes misturas: n-butanol-gasolina, n-butanol-etanol e n-butanol-gasolina-etanol,

sempre analisando o comportamento da variação de entalpia dessas misturas entre as faixas de temperatura de 298,15K a 600K a pressão de 1 atm, a qual é a faixa de trabalho da câmara de combustão. Sendo H a entalpia molar na temperatura de interesse:

$$\Delta H_{298,15K}^{600K} = H(600K) - H(298,15K). \quad (7)$$

Onde ΔH equivale a variação de entalpia entre as faixas de temperaturas mencionadas acima.

4. Resultados e discussões

Os resultados serão desenvolvidos em duas etapas: a primeira versará sobre a trifilamina com grafeno utilizando-se a metodologia Time Dependent-Density Functional Theory (TD-DFT) e a segunda sobre o butanol e mistura com etanol e gasolina utilizando-se o método DFT.

4.1 Trifenilamina com Grafeno

4.1.1 Influência do número de radicais TPA (DOS e Espectro de absorção)

Pela Figura 4.1, observa-se que o número de estados eletrônicos acessíveis para o orbital de valência é inalterado para as três estruturas, indicado pela mesma altura das gaussianas que representam esse orbital (HOMO). Observa-se também que a faixa de energia permitida para esse orbital, permanece aproximadamente inalterada, indicada pela mesma largura das gaussianas que representam esse orbital.

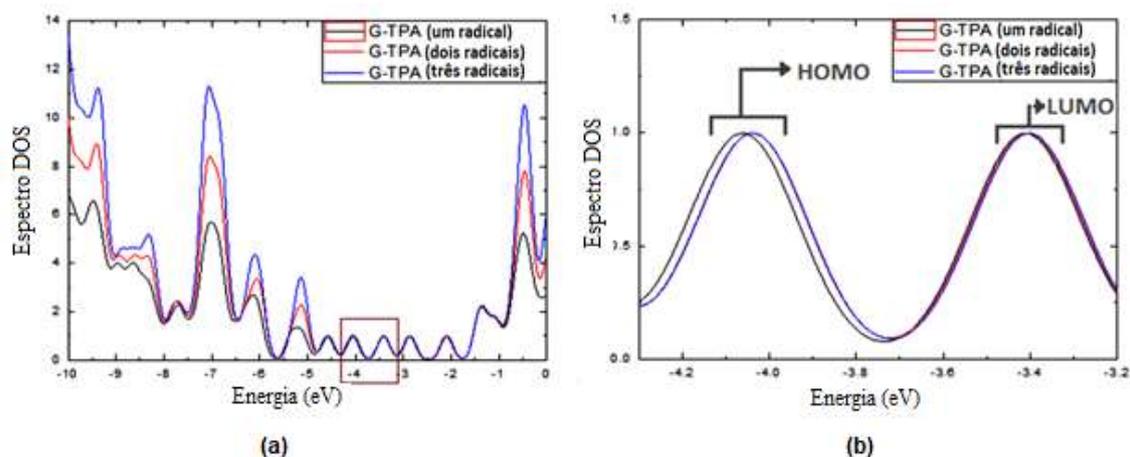


Figura 4.1 – DOS das estruturas sem dopagem: a) Espectro completo (no destaque a região do HOMO e do LUMO). b) ampliação mostrando os orbitais HOMO e LUMO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela Tabela 4.1 obtida do DOS, observa-se que o *gap* da estrutura com 1 radical é maior, quando comparada com as estruturas com 2 e 3 radicais. Comparando-se as estruturas com 2 e 3 radicais, observa-se que esse *gap* permanece inalterado. Sendo assim, observa-se que é necessária uma energia menor para que os elétrons efetuem uma transição da banda de valência para a banda de condução para as estruturas com dois e com três radicais.

Tabela 4.1 – Gap das estruturas sem dopagem.

Nº de radicais TPA	1 radical	2 radicais	3 radicais
Gap (eV)	0,65	0,63	0,63

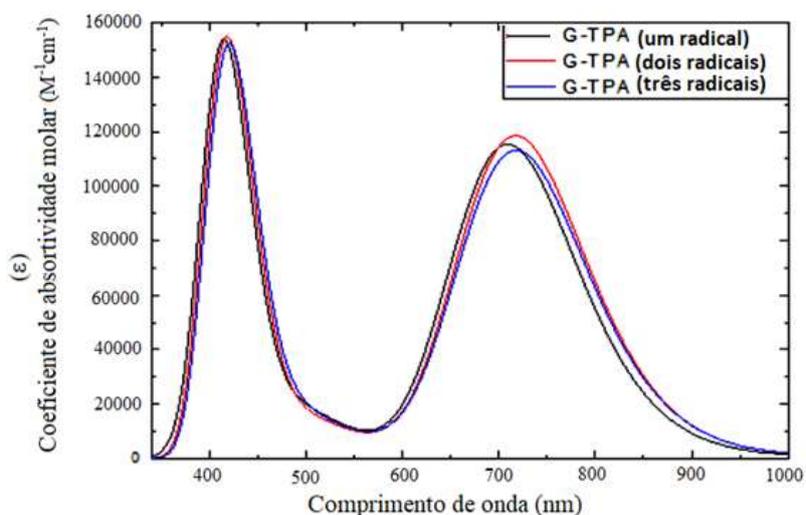


Figura 4.2 – Comparação do espectro UV-Vis de absorção para a molécula de G-TPA contendo um, dois e três radicais TPA.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos espectros da Figura 4.2, observa-se que as moléculas tiveram dois picos de absorção, com aproximadamente os mesmos comprimentos de onda e os mesmos valores de absorção. Para a G-TPA com um radical, houve um pico em 415 nm, correspondendo a $\epsilon = 153871 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e outro em 709 nm, correspondendo a $\epsilon = 115403 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Para a G-TPA com dois radicais, houve um pico em 418 nm, correspondendo a $\epsilon = 154845 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e outro em 718 nm, correspondendo a $\epsilon = 118544 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Para a G-TPA com três radicais, houve um pico em 421 nm, correspondendo a $\epsilon = 152534 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e outro em 718 nm, correspondendo a $\epsilon = 113171 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Logo, para o objetivo da pesquisa (de propor novos fotocatalisadores), todas as três estruturas podem ser utilizadas sem nenhuma perda de eficiência da escolha de uma ou outra, já que a radiação solar é mais intensa na faixa do espectro de 469 nm a 645 nm, e todas possuíram praticamente a mesma absorção nessa região, sem a ocorrência de nenhum pico.

Então, levando-se em consideração o espectro de absorção, o DOS e o custo computacional, a estrutura com dois radicais mostra-se mais eficiente para o processo de

produção de hidrogênio fotocatalítico. Pois as três não possuem diferença em relação à absorção, e apesar de as estruturas com dois e três radicais possuírem o mesmo *gap*, a estrutura com dois radicais é menor, possuindo uma quantidade de átomos menor, o que gera uma economia de memória e de processamento de dados, gerando um custo computacional menor na hora da efetuação do cálculo.

4.1.2 Efeito da dopagem e comparação entre dopantes

4.1.2.1 DOS e Espectro de absorção das estruturas com uma única dopagem

Pela Figura 4.3b do espectro DOS, que mostra os orbitais HOMO e LUMO de cada estrutura no espectro DOS, observa-se que para as estruturas dopadas com Ni, Pt e Pd, houve um aumento tanto em largura como em amplitude da gaussiana que representa o HOMO, e isso indica que ocorreu um aumento na faixa de energia e no número de orbitais disponíveis para serem ocupados por elétrons na camada de valência. Como são esses os elétrons transferidos para a molécula de água causando a produção de H₂, isso aumenta a produção de hidrogênio fotocatalítico.

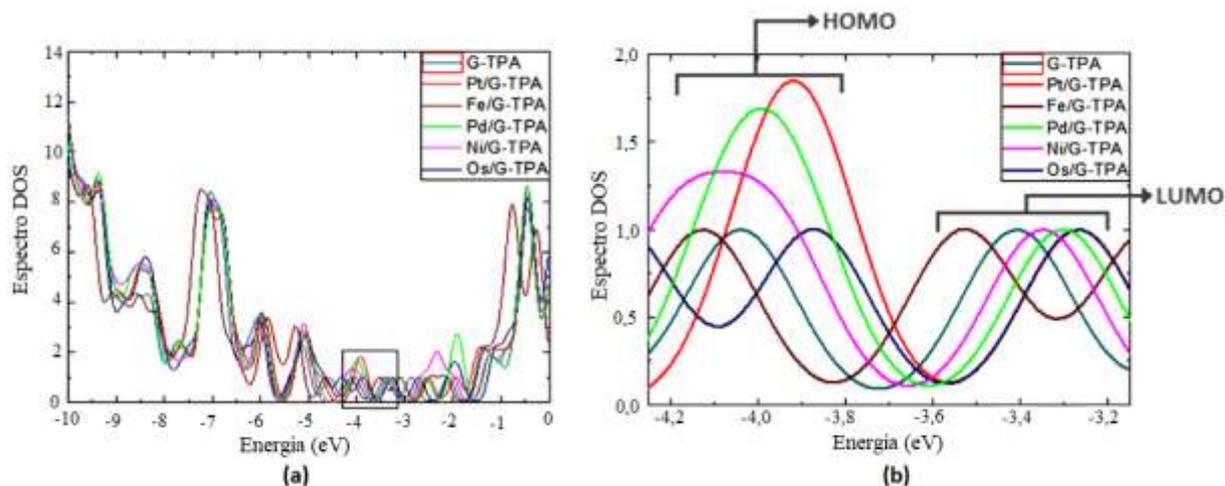


Figura 4.3 – DOS sem dopagem, comparado com dopagens com Pt, Fe, Pd, Ni e Os: a) Espectro completo (no destaque a região do HOMO e do LUMO). b) Zoom mostrando os orbitais HOMO e LUMO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base nos resultados do DOS de cada estrutura, obteve-se a Tabela 4.2 com os valores de *gap*, que mostram que as estruturas com dopagem reduziram o *gap*, o que implica que a energia necessária para a formação do par elétron/buraco é menor, e

consequentemente a produção de hidrogênio fotocatalítico através da redução das moléculas de água do solvente é maior. Dentre estes, o menor valor obtido foi para as dopagens com Ferro ou Ósmio, sendo de 0,60 eV para ambas, igual a Pt.

Tabela 4.2 – *Gap* da G-TPA com dois radicais e das dopagens com Pt, Fe, Os, Ni, Pd, obtidos do DOS.

Estrutura	G-TPA	Pt/G-TPA	Fe/G-TPA	Os/G-TPA	Ni/G-TPA	Pd/G-TPA
<i>Gap</i> (eV)	0,63	0,60	0,60	0,60	0,62	0,62

Pelos espectros da Figura 4.4, nota-se que a dopagem com Pt apresentou quatro picos de absorção: um em 437 nm correspondendo a $\epsilon = 38801 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, outro em 508 nm correspondendo a $\epsilon = 39916 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, outro em 620 nm correspondendo $\epsilon = 55213 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e o último em 1083 nm correspondendo a $\epsilon = 36072 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se uma diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 475 nm, e de 640 nm a 888 nm, e um aumento da absorção nas regiões de 475 nm a 640 nm e de 888 nm a 1200 nm.

Para a dopagem com Fe, houve dois picos de absorção: um em 462 nm correspondendo a $\epsilon = 63186 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e outro em 705 nm correspondendo a $\epsilon = 57992 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se uma diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 460 nm, e de 625 nm a 818 nm, e um pequeno aumento da absorção nas regiões de 460 nm a 625 nm e de 818 nm a 1200 nm.

Para a dopagem com Pd, houve três picos de absorção: um em 505 nm correspondendo a $\epsilon = 41170 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, outro em 596 nm correspondendo a $\epsilon = 47680 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e um terceiro em 982 nm correspondendo a $\epsilon = 43788 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se uma diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 476 nm e de 629 nm a 859 nm, e um aumento da absorção nas regiões de 476 nm a 629 nm e de 859 nm a 1200 nm.

Para a dopagem com Ni, houve três picos de absorção: um em 502 nm correspondendo a $\epsilon = 36146 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, outro em 582 nm correspondendo a $\epsilon = 44798 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e um terceiro em 910 nm correspondendo a $\epsilon = 52643 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se uma diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 478 nm e de 624 nm a 833 nm, e um aumento da absorção nas regiões de 478 nm a 624 nm e de 833 nm a 1200 nm.

Para a dopagem com Os, houve três picos de absorção: um em 547 nm correspondendo a $\epsilon = 42943 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, outro em 761 nm correspondendo a $\epsilon = 67459 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e um terceiro em 1107 nm correspondendo a $\epsilon = 22954 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se uma diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 483 nm e de 617 nm a 808 nm, e um aumento da absorção nas regiões de 483 nm a 617 nm e de 808 nm a 1200 nm.

Logo, para o objetivo da pesquisa (de propor novos fotocatalisadores), os melhores resultados foram para as estruturas dopadas com Pt, Os, Ni e Pd, já que a radiação solar é mais intensa na faixa do espectro de 469 nm a 645 nm, e as estruturas com estas dopagens apresentaram uma alta absorção nessa região, se comparadas com a estrutura sem dopagem. Além do mais, todas estas apresentaram um ou dois picos de absorção nessa região.

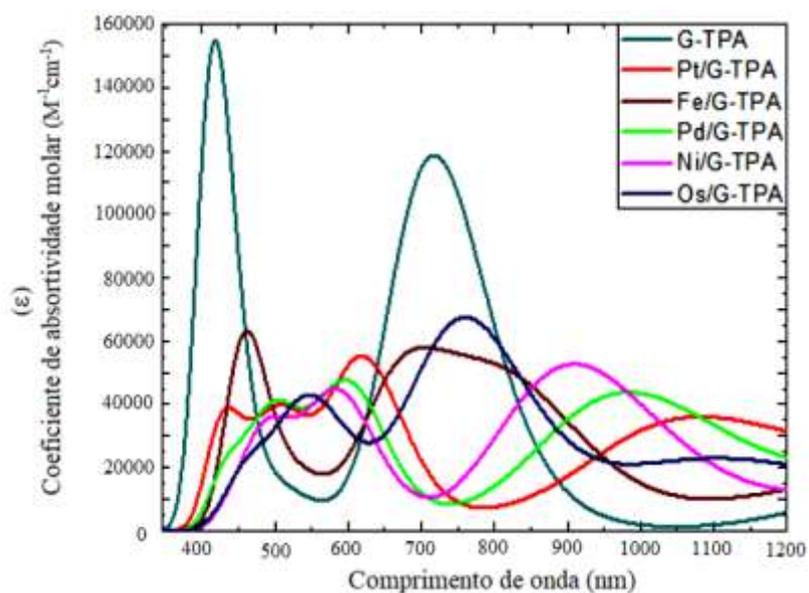


Figura 4.4 – Espectro de absorção sem dopagem, comparado com os das estruturas com uma dopagem.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Então, levando-se em consideração o espectro de absorção e o DOS, a estrutura dopada com Ni mostra-se mais eficiente para o processo de produção de hidrogênio fotocatalítico. Pois apesar de as estruturas dopadas com Pt, Pd e Ni possuírem ótimos resultados para o *gap*, para a densidade eletrônica e para a absorção de radiação na região do visível, o Níquel é um material bem mais barato que a Platina e o Paládio, o que torna o custo comercial do fotocatalisador mais baixo, tornando mais eficiente a produção de hidrogênio.

4.1.2.2 DOS e espectro de absorção das estruturas com dopagens mistas

Pela Figura 4.5, que mostra os orbitais HOMO e LUMO no espectro DOS, observa-se que para as estruturas com dopagens mistas não houve um aumento considerável no número de estados disponíveis do orbital HOMO, apenas um emaranhamento dos orbitais HOMO e HOMO-1, indicando um possível aumento na faixa de energia para a camada de valência, para todos os dopantes, e um aumento no número de estados acessíveis para os elétrons de valência, no caso das dopagens com Ni e Pd, e Ni e Pt.

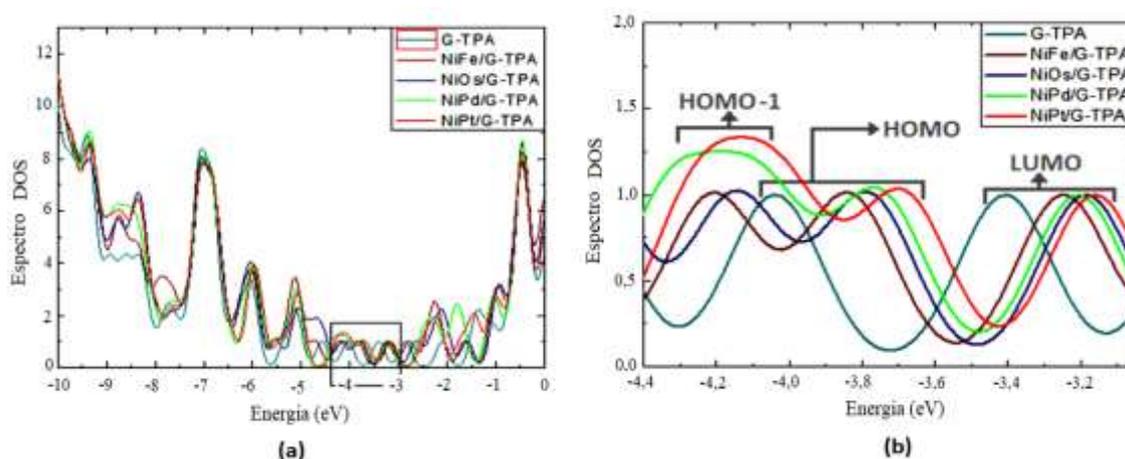


Figura 4.5 – HOMO e LUMO da estrutura sem dopante e das estruturas com dois dopantes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base no DOS de cada estrutura com dopagem mista, obteve-se a Tabela 4.3 com os valores de gap, que mostram que as estruturas com esse tipo de dopagem, assim como as com dopagem simples, reduziram o gap, onde este é ainda menor do que os das estruturas com dopagem simples, com exceção da dopagem com Ni e Os, para a qual este é igual aos das dopagens com Pt, Fe ou Os, os melhores resultados obtidos para este tipo de dopagem. Dentre estes, o menor valor obtido foi para a dopagem mista com um átomo de Níquel e um de Platina, sendo este de 0,53 eV.

Tabela 4.3 – Valores de Gap para as dopagens mistas.

Estrutura	G-TPA	NiPt/G-TPA	NiPd/G-TPA	NiFe/G-TPA	NiOs/G-TPA
Gap (eV)	0,63	0,53	0,55	0,59	0,60

Pela Figura 4.6, se observa que para a dopagem mista com Ni e Fe houve um pico de absorção em 700 nm correspondendo a $\epsilon = 87644 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se que houve a “extinção” do primeiro pico da molécula sem dopagem, além da diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 514 nm, e de 652 nm a 888 nm, e um pequeno aumento da absorção nas regiões de 514 nm a 652 nm, e de 888 nm a 1200 nm.

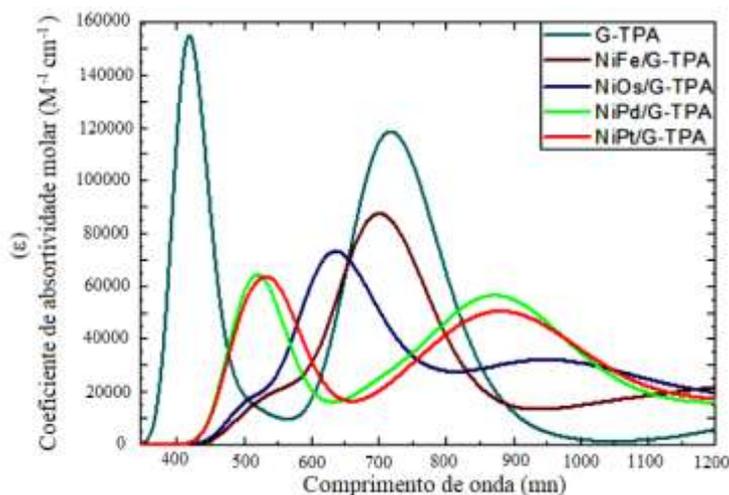


Figura 4.6 – Espectro de absorção da estrutura sem dopagem e das estruturas com dois dopantes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o Ni e o Os, se observa que houve dois picos, um em 636 nm correspondendo a $\epsilon = 73270 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e outro em 949 nm correspondendo a $\epsilon = 32211 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se que houve um deslocamento para a direita dos dois picos da molécula sem dopagem, além da diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 506 nm, e de 654 nm a 853 nm, e um bom aumento da absorção nas regiões de 506 nm a 654 nm, e de 853 nm a 1200 nm.

Para o Ni e o Pd, se observa que houve dois picos: um em 520 nm correspondendo a $\epsilon = 64331 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e outro em 871 nm correspondendo a $\epsilon = 56606 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se que houve deslocamento para a direita dos dois picos da molécula sem dopagem, além da diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 476 nm, e de 604 nm a 818 nm, e um bom aumento da absorção nas regiões de 476 nm a 604 nm (com um pico de absorção em 520 nm) e de 818 nm a 1200 nm.

Para o Ni e a Pt, se observa que houve dois picos: um em 532 nm correspondendo a $\epsilon = 63693 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e outro em 882 nm correspondendo a $\epsilon = 50644 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se que houve deslocamento para a direita dos dois picos da molécula sem dopagem, além da diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 477 nm, e de 613 nm a 824 nm, e um bom aumento da absorção nas regiões de 477 nm a 613 nm (com um pico de absorção em 532 nm) e de 824 nm a 1200 nm.

Portanto, se observa que todos os dopantes aumentaram a absorção de radiação na região visível, sendo os resultados mais expressivos para as dopagens com Ni e Pd, ou Ni e Pt, que obtiveram picos de absorção na região onde a radiação solar é mais intensa (próximo de 550 nm).

4.1.2.3 DOS e espectro de absorção das estruturas com dopagens múltiplas de Ni

Pela Figura 4.7, se observa que ao se aumentar o número de dopantes de um mesmo metal, ocorre um emaranhamento dos orbitais HOMO⁻¹ e HOMO, o que no caso da estrutura com 2 dopagens de Ni representa um possível aumento no número de estados acessíveis aos elétrons na camada de valência (em comparação a G-TPA) e na faixa de energia disponível para esses elétrons. No caso da estrutura com 3 dopagens de Ni, ocorre um possível aumento no número de estados acessíveis aos elétrons na camada de valência (em comparação a G-TPA e a Ni/G-TPA) e na faixa de energia disponível para esses elétrons.

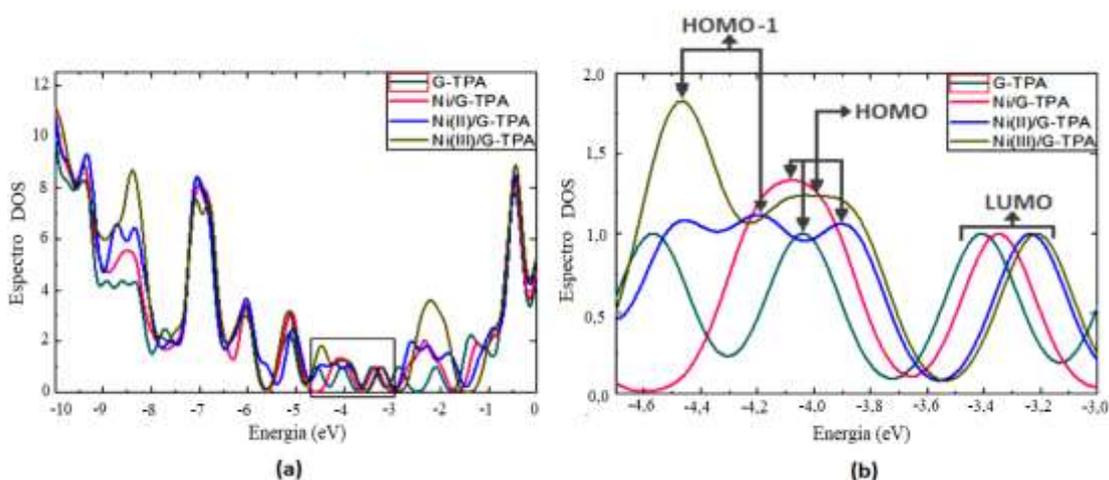


Figura 4.7 – HOMO-1, HOMO e LUMO da estrutura sem dopante, e das estruturas dopadas com Ni.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos valores da Tabela 4.4, se observa que ao aumentar o número de dopantes de um mesmo metal, o gap de energia aumenta, e sendo assim fica mais difícil para os elétrons passarem da banda de valência para a banda de condução, pois a energia necessária é maior.

Tabela 4.4 – Valores de Gap para as dopagens de Ni.

Estrutura	G-TPA	Ni/G-TPA	Ni(II)/G-TPA	Ni(III)/G-TPA
Gap (eV)	0,63	0,62	0,64	0,64

Pela Figura 4.8, se observa que para a estrutura com duas dopagens de Ni houve dois picos: um em 614 nm correspondendo a $\epsilon = 82517 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e outro em 895 nm correspondendo a $\epsilon = 49271 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se que houve deslocamento para a direita dos dois picos da molécula sem dopagem, além da diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 503 nm, e de 653 nm a 830 nm, e um bom aumento da absorção nas regiões de 503 nm a 653 nm (com um pico de absorção em 614 nm) e de 830 nm a 1200 nm.

Para a estrutura com três dopagens de Ni houve apenas um pico em 736 nm correspondendo a $\epsilon = 57234 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Comparando com o espectro da G-TPA com dois radicais, observa-se que houve a possível “extinção” do primeiro pico, além de grande atenuação na intensidade do segundo pico. Houve a diminuição da absorção nas regiões de 350 nm a 844 nm e um aumento na região de 844 nm a 1200 nm.

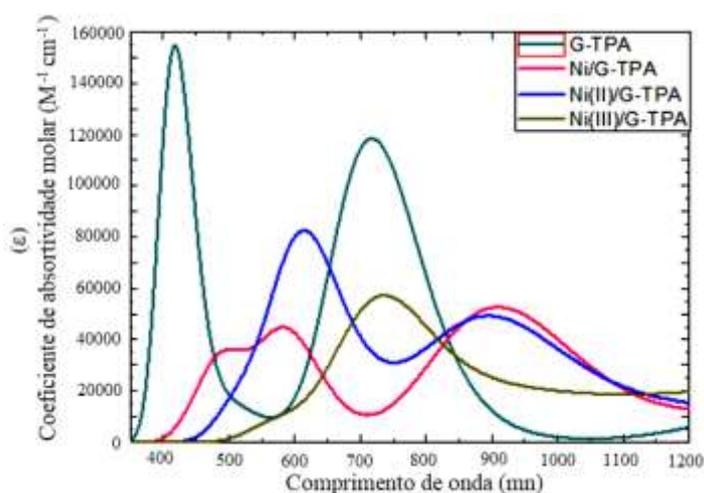


Figura 4.8 – Comparação do espectro de absorção das estruturas sem dopante e das dopadas com Ni.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Portanto, se observa que apenas as estruturas com 1 e 2 dopantes aumentaram a absorção de radiação na região visível, quando três dopantes são colocados, ocorre a possível “extinção” de um dos picos da estrutura sem dopante além da redução considerável na sua absorção. Comparando as estruturas com 1 e 2 dopantes, observa-se que a estrutura com 2 teve um melhor desempenho, já que apesar das duas estruturas obterem picos de absorção na região onde a radiação solar é mais intensa (próximo de 550 nm), a estrutura com dois dopantes possui um pico com intensidade bem maior.

4.2 Resultados do Butanol

Como proposta deste trabalho, também far-se-á a descrição e discussão dos resultados das propriedades termodinâmicas dos isômeros do butanol em função da temperatura absoluta, obtidas através das simulações. Contudo, a fim de verificar qual método da DFT (dentre os escolhidos com base na literatura) é mais adequado para a predição termodinâmica desses isômeros. Para isso serão apresentados os seus valores de C_p para várias temperaturas. Tais valores teóricos foram confrontados com os seus respectivos dados experimentais disponibilizados no banco de dados NIST¹⁰⁸.

4.2.1 Valores teóricos e experimentais do C_p

A propriedade C_p foi obtida pela derivada numérica da entalpia em função da temperatura absoluta como mencionado na Equação 1. Utilizou-se este recurso para o funcional B3lyp (com os conjuntos de bases 6-311++g(d,p) e 6-31+g(d)), para G3 e G4, e também para o CBS-QB3. Os resultados obtidos para cada funcional foram comparados aos valores experimentais disponíveis na literatura, como pode ser observado na Figura 4.9 para os quatro isômeros do butanol.

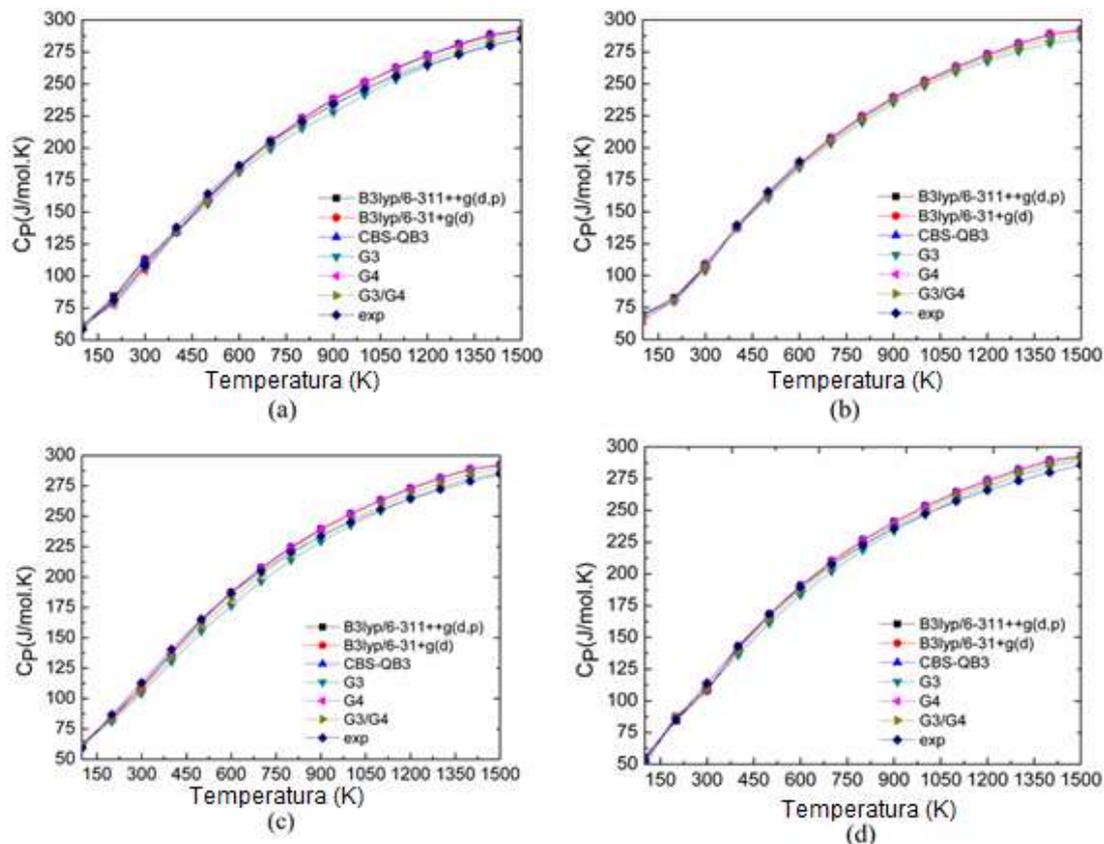


Figura 4.9 – C_p e os valores experimentais dos isômeros do butanol e o teórico em função da temperatura (Figura 4.9: (a) n-butanol, (b) i-butanol, (c) 2-butanol e (d) t-butanol).

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Com base na Figura 4.9, podemos observar que alcançamos boa concordância entre os valores do C_p teóricos e experimentais disponíveis no National Institute of Standards and Technology (NIST)¹⁰⁸.

Para avaliar a melhor metodologia para obter o C_p entre a faixa de temperatura 298.15K e 600K, calculou-se o erro relativo aos resultados experimentais. Vale ressaltar que essa faixa de temperatura corresponde, aproximadamente, a da etapa de injeção do combustível na câmara de combustão, bem como as temperaturas em que combustíveis como a gasolina regular (G100) e o etanol (E100), apresentam melhor desempenho a queima.

Com base nos resultados exibidos na Figura 4.10, é possível verificar que todos os métodos apresentam erro percentual menor que 10% para essa faixa de temperatura.

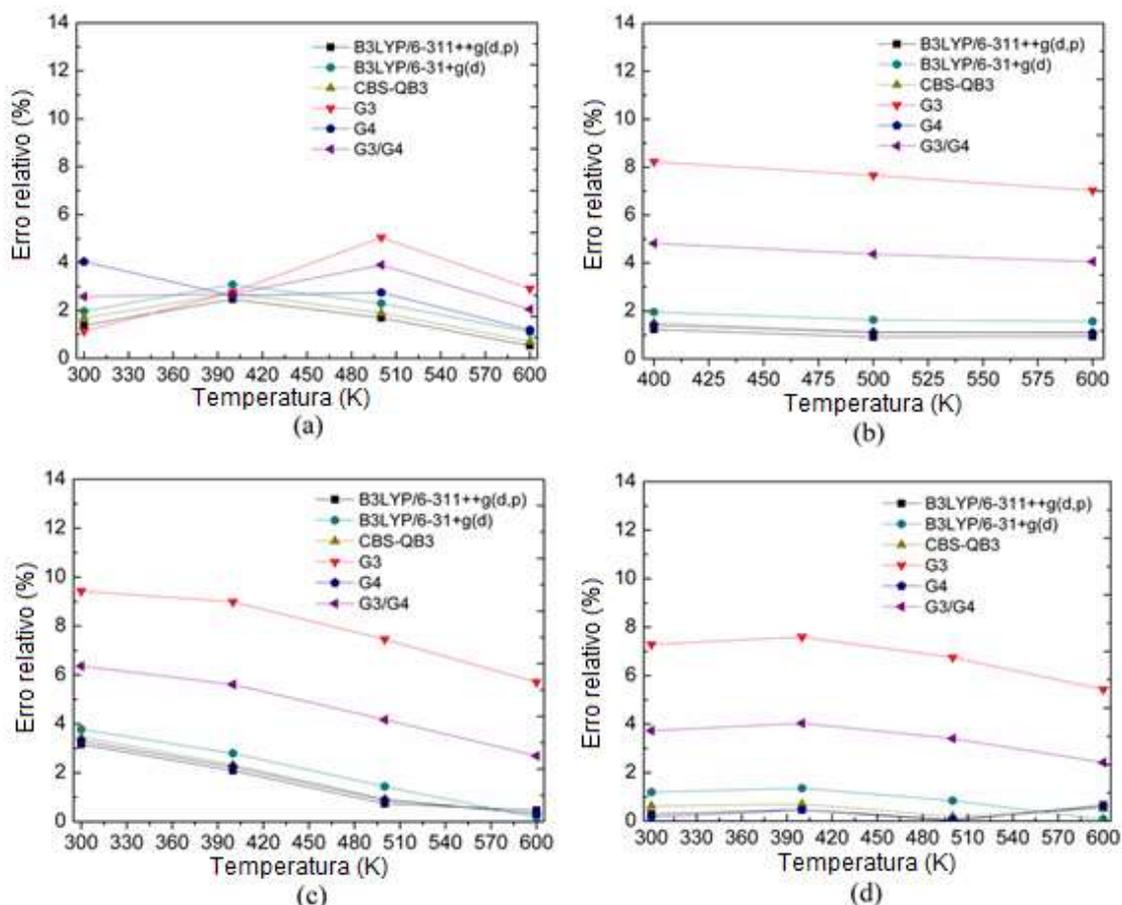


Figura 4.10 – Erros teóricos de C_p em relação ao valores experimentais dos isômeros do butanol em função da temperatura (Figura 13: (a) n-butanol, (b) i-butanol, (c) 2-butanol e (d) t-butanol).

Fonte: Elaborada pelo autor.

O nível teoria B3lyp/6-311++g(d,p) sugere o menor erro entre todas as metodologias utilizadas. Isso foi observado para todos os quatro isômeros do butanol, apresentando erros de no máximo 4%, neste caso para o n-butanol, quando este se encontra a temperatura de 298,15K. Com isso, foi estabelecido que este método representaria os isômeros dos butanóis para futuras previsões e comparações de suas propriedades termodinâmicas.

Uma vez verificado o melhor resultado teórico e o funcional mais adequado para predição das propriedades termodinâmica dos isômeros do butanol, tem-se a Figura 4.11, a qual, resume o comportamento de C_p em função da temperatura para todos os isômeros do butanol.

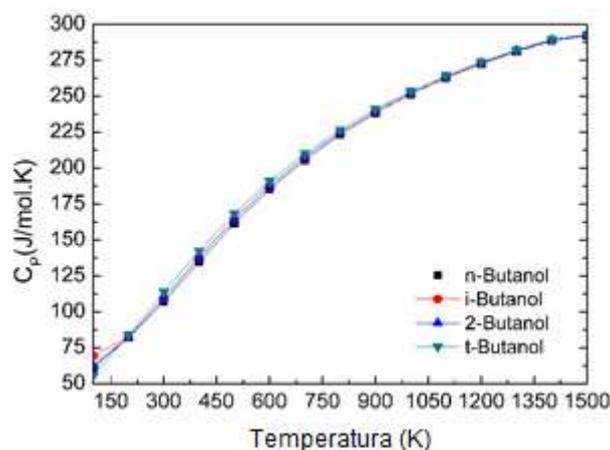


Figura 4.11 – C_p dos isômeros do butanol em função da temperatura para o funcional B3LYP/6-311++g(d,p).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pois como se pode constatar na Figura 4.11, todos os isômeros apresentam valores muito próximos entre si para cada faixa de temperatura. Isso nos permite optarmos pelo n-butanol por apresentar uma menor rota química em sua produção o que o torna mais atraente economicamente, sem afetar tanto sua propriedade como combustível⁴⁶.

4.2.2 Entropia dos Isômeros do Butanol em Função da Temperatura

O funcional B3lyp com o conjunto de bases 6-311++g(d,p) foi escolhido para os cálculos das propriedades termodinâmicas de cada isômero do butanol, pois foi com esse método que obtivemos o menor erro ao comparar os resultados teóricos e experimentais de C_p . Fizemos uma projeção dos valores de entropia variando a temperatura de 100 a 1500K. Contudo, o comparativo entre os valores teóricos e experimentais foram realizados somente para a temperatura de 298.15K, pois somente para essa temperatura há o valor experimental disponível na literatura (Figura 4.12)¹⁰⁸.

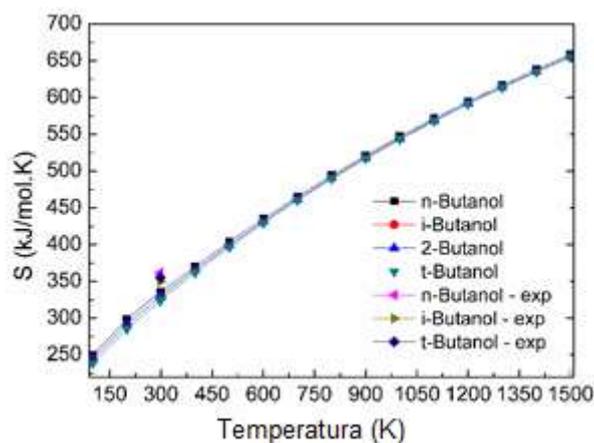


Figura 4.12 – Entropia dos isômeros de butanol.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

A Tabela 4.5, descreve a margem de erro em relação ao valor experimental da entropia. Pode-se observar que os isômeros também apresentam pouca diferença quanto aos seus valores de entropia para diferentes temperaturas.

Tabela 4.5 – Valores experimentais dispostos na literatura para a entropia.

Fuel	S (J/mol.K)	Referências
n-Butanol	361.98	[105]
i-Butanol	350	[105]
2-Butanol	355.57	[105]
t-Butanol	-	-

Além disso, os dados teóricos foram comparados aos pontos experimentais disponibilizados na literatura para a temperatura ambiente, de modo que o erro percentual para essa temperatura esteve entre 5,86% a 7,38%, mostrando o menor desvio entre estes métodos para a base B3lyp/6-311++g(d,p) para o i-butanol. Além disso, a entropia aumentou proporcionalmente com o grau de liberdade de vibração entre estas moléculas:

$$S_{n\text{-Butanol}} > S_{i\text{-Butanol}} > S_{2\text{-Butanol}} > S_{t\text{-Butanol}} .$$

4.2.3 Entalpia de Combustão dos Isômeros do Butanol

A entalpia de combustão ($\Delta_c H$) foi obtida a partir da diferença entre a entalpia dos produtos e dos reagentes na temperatura de 298.15 K, de acordo com a Equação (2). Os valores para $\Delta_c H$ foram obtidos a partir dos cálculos executados com B3lyp/6-311++g(d,p), B3lyp/6-31+g(d), G3, G4 e CBS-QB3, os resultados obtidos estão na Figura 4.13.

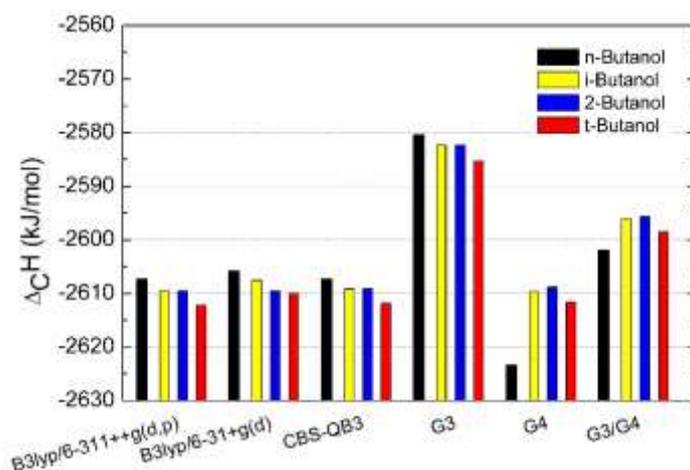


Figura 4.13 – Comparação entre as entalpia de combustão dos isômeros do butanol sob as metodologias utilizadas.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Assim, pode-se observar que os seis métodos apresentaram boa precisão na predição da entalpia de combustão para os quatro isômeros, estando seus erros relativos percentuais, entre 1,20% - 3,58%. Assim, para essa propriedade pode-se recomendar qualquer um dos seis métodos para predição. Contudo, os melhores resultados para os isômeros n-butanol e i-butanol puderam ser obtidos pelo método G3, enquanto que para os isômeros 2-butanol e t-butanol o melhor resultado correspondeu ao B3lyp/6-311++g(d,p) porque ela permite que os saltos quânticos atinjam camadas mais externas dos orbitais moleculares do que as outras bases e conjunto de bases desta Tabela 4.6, processo que ocorre duante a queima do butanóis na câmara de combustão.

A Tabela 4.6 apresenta os valores experimentais da $\Delta_c H$ dos isomeros do butanol que foram utilizados para obter os erros relativos da $\Delta_c H$ que estão exibidos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores experimentais dispostos na literatura para a entalpia de combustão.

Fuel	$\Delta_c H$ (kJ/mol)	Referências
n-Butanol	-2676.18	[46,106-108]
i-Butanol	-2669.6	[40-42,46]
2-Butanol	-2660.6	[46]
t-Butanol	-2644	[45]

Tabela 4.7 – Erro percentual da entalpia de combustão em relação aos valores experimentais dispostos na Tabela 4.6 dos isômeros do butanol.

n-Butanol		i-Butanol		2-Butanol		t-Butanol	
Funcional	Er (%)						
G4	1.97	G4	2.24	B3lyp/6-311++g(d,p)	1.92	B3lyp/6-311++g(d,p)	1.2
B3lyp/6-311++g(d,p)	2.57	B3lyp/6-311++g(d,p)	2.25	B3lyp/ 6-311+g(d)	1.92	CBS-QB3	1.21
CBS-QB3	2.57	CBS-QB3	2.26	CBS-QB3	1.93	G4	1.22
B3lyp/6-311+g(d)	2.63	B3lyp/6-311+g(d)	2.32	G4	1.94	B3lyp/6-311+g(d)	1.29
G3/G4	2.78	G3/G4	2.75	G3/G4	2.44	G3/G4	1.72
G3	3.58	G3	3.27	G3	2.94	G3	2.22

4.2.4 Variação de Entalpia Molar do Etanol – Gasolina – n-Butanol

A variação de entalpia está relacionada com o calor liberado ou absorvido em um processo físico ou químico. Nesta seção será realizado uma combinação entre os valores médios ponderados dos resultados da variação de entalpia do n-butanol em misturas com etanol e ou gasolina regular entre as temperaturas de 298.15K e 600K dados pela equação (3).

Esta propriedade está sob condições semelhantes à etapa de injeção direta de combustível na câmara de combustão. Em nosso estudo, temos misturas gasosas de n-butanol com etanol-gasolina em diferentes proporções a pressão constante de 1 atm.

Além das observações indicadas acima por G100 e E100, também utilizaremos G10E (Mistura com 90% de gasolina + 10% de etanol), G20E (Mistura com 80% de gasolina + 20% etanol), G30E (Mistura com 70% de gasolina + 30% etanol), G40E (Mistura com 60% de gasolina + 40% etanol), G50E (Mistura com 50% de gasolina + 50% etanol), G60E (Mistura com 40% de gasolina + 60% etanol), G70E (Mistura com 30% de gasolina + 70% etanol), G80E (Mistura com 20% de gasolina + 80% etanol) e G90E (Mistura com 10% de gasolina + 90% etanol), para indicar as misturas.

Propusemos aqui, avaliar a variação de entalpia dos combustíveis G100, E100, G10E, G20E, G30E, G40E, G50E, G60E, G70E, G80E e G90E em função da adição de n-butanol. Os resultados estão expostos nas Figuras 4.14 (a) e (b).

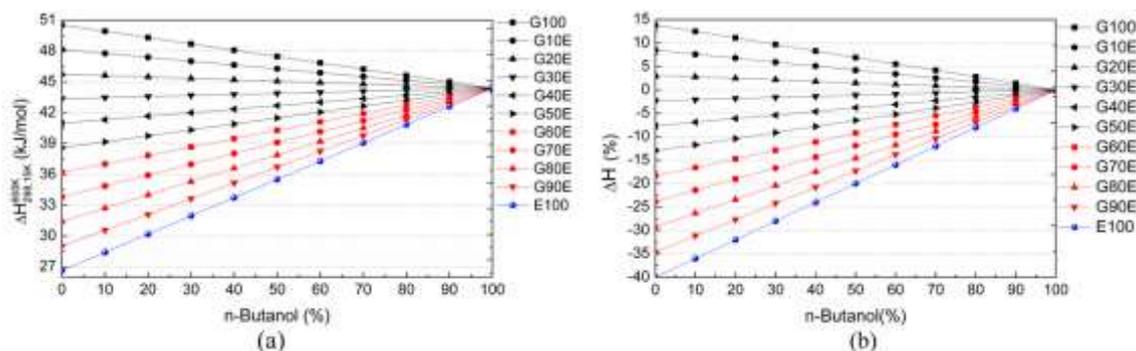


Figura 4.14: (a) variação de entalpia da gasolina e etanol em função do teor percentual de n-butanol. (b) variação percentual da entalpia em função do teor percentual de n-butanol.

As Figuras 17.a e 17.b demonstram que o n-butanol sem qualquer mistura, apresenta uma variação de entalpia superior aos combustíveis E100, G90E, G80E, G70E, G60E, G50E, G40E, G30E. Este resultado torna o n-butanol um combustível muito atraente do ponto de vista energético e ambiental, pois trata-se de um combustível renovável.

Os combustíveis G100, G10E e G20E sem adição de n-butanol, apresentam percentualmente um $\Delta H(\%)$ superior ao n-butanol em 13.8%, 8.5% e 3.1%, respectivamente. Vale destacar que ao misturar G10E com 60% de n-butanol, obtemos uma variação de entalpia muito próxima da mistura G20E sem adição de n-butanol. Obteve-se outro resultado semelhante, para o combustível G100 misturado a 40% de n-butanol, neste caso, temos praticamente a mesma variação de entalpia do G10E sem adição de n-butanol. Isso demonstra que a adição de n-butanol na gasolina-etanol reduz o percentual do combustível fóssil o que pode garantir diminuição da emissão de gases tóxicos para o meio ambiente⁵³.

5. Conclusões e Sugestões

Através dos resultados obtidos no sentido de produção de energia, tanto na geração de Hidrogênio e proposta de butanol como novo combustível. No caso de geração de Hidrogênio, propõe-se a estrutura de G-TPA com dois radicais TPA como melhor escolha para ser utilizada em um estudo teórico sobre a produção de hidrogênio fotocatalítico, pois apesar de possuir o mesmo valor de gap da estrutura com 3 radicais TPA, sua estrutura é menor, o que gera uma economia no tempo e no custo computacional para a execução dos cálculos referentes as propriedades das estruturas.

Através dos resultados obtidos, observa-se que, quando comparadas com a estrutura sem dopagem, todas as dopagens (simples e mistas) podem ser utilizadas na produção de hidrogênio fotocatalítico, pois todas elas tornaram o processo de produção de hidrogênio mais eficiente, seja pelo aumento de estados acessíveis ou da faixa de energia da camada de valência, pela redução do gap ou pelo aumento de absorção de radiação solar na região visível, que são parâmetros fundamentais na análise da produção de hidrogênio fotocatalítico pela estrutura.

Quando comparadas entre si, em relação à camada de valência, observa-se que os melhores resultados foram para as estruturas dopadas com Ni, Pd ou Pt, pois elas aumentaram os estados disponíveis e a faixa de energia para a camada de valência, diferente das estruturas dopadas com Fe ou Os, ou com dopagem mistas, que não apresentaram variações expressivas em relação a estrutura sem dopagem nesse aspecto, ocorrendo apenas um entrelaçamento dos orbitais HOMO-1 e HOMO para as dopagens mistas. Como o mesmo resultado foi obtido para o aumento no número de um mesmo dopante, se conclui que o aumento no número de dopantes diminui o número de estados acessíveis à camada de valência. Esses resultados mostram que nesse aspecto, a maior parte das estruturas com dopagem simples é mais eficiente do que as estruturas com dois ou 3 dopantes.

Em relação ao gap, observa-se que as estruturas com dopagens mistas mostram-se superior para a produção de hidrogênio, pois o maior gap dentre as estruturas com dopagem mista é o menor gap para as estruturas com dopagem simples (60 eV, para Pt, Fe, Os ou Ni e Os) , indicando que é mais fácil excitar os elétrons para a banda de condução na estrutura com dopagem mista, pois requerem menos energia. No caso do aumento do número de um mesmo dopante, houve um aumento na energia de gap. Dentre todas as estruturas, os melhores resultados foram para as dopagens com Ni e Pt ou Ni e Pd, onde os gaps são de 0.53 eV e 0.55 eV, respectivamente.

Com relação à absorção de radiação na região do visível, os melhores resultados foram para as estruturas dopadas com Pt, Pd, Ni, Os, Ni e Pt ou Ni e Pd, pois além de possuírem alta absorção na região do visível, essas dopagens obtiveram picos de absorção próximo a 550 nm (região do espectro onde a maior parte da radiação solar está localizada), destacando-se as dopagens com Os, Ni e Pt ou Ni e Pd, com picos em 547 nm, 532 nm e 520 nm, respectivamente.

Analisando o número de um mesmo dopante na estrutura, se nota que até 2 dopantes, os resultados ainda permaneceram bons, mas quando esse número aumentou,

os resultados pioraram, indicando que possivelmente o tamanho da folha de grafeno utilizado seja pequeno para uma quantidade superior a dois dopantes de um mesmo metal.

Levando em conta todos os resultados acima, os resultados mais promissores são para as dopagens com Ni, Pd, Pt, Ni e Pt ou Ni e Pd, pois tornaram mais eficiente a produção de hidrogênio fotocatalítico em todos os aspectos, destacando-se o fato do Ni ser um material de baixo custo, o que torna o processo ainda mais interessante.

Quanto as propriedades termodinâmicas dos isômeros dos butanois, pode-se notar nos resultados que o C_p foi obtido com sucesso em todas as metodologias propostas (B3lyp/6-311++g(d,p), B3lyp /6-311+g(d), CBS-QB3, G3, G4, G3/G4), porém o nível de teoria B3lyp/6-311++g(d,p) foi o que obteve resultados mais próximos aos valores experimentais. Por isso que utilizou-se para obter as demais propriedades termodinâmicas que foram apresentadas.

A entropia molar de cada isomero foi calculado com B3lyp /6-311++g(d,p) na faixa de temperatura de 100K a 1500K. Porém, estabeleceu-se um comparativo com o valor experimental somente para a temperatura de 298,15K. O erro obtido foi de aproximadamente 7,22% para o n-butanol, 5,86%, para o i-butanol e 7,86% para o 2-butanol.

Para obter a entalpia de combustão dos isomeros utilizou-se B3lyp/6-311++g(d,p), B3lyp/6-311+g(d), CBS-QB3, G3, G4 e a média aritmetica entre os valores de G3 e G4 (G3/G4). O método B3lyp/6-311++g(d,p) apresentou um erro relativo aos valores experimentais de 2.57% para o n-butanol, 2.25% para o i-butanol, 1.92% para o 2-butanol e 1,2% para o t-butanol.

Utilizamos como modelo o n-butanol que além de apresentar valor de C_p semelhante aos demais isomeros possui rota de sintese mais simples e é economicamente mais viavel que os demais isômeros. O n-butanol foi acrescentado na mistura de etanol-gasolina na faixa de temperatura da câmara de combustão interna (298.15K e 600K) e pressão de 1 atm.

Destaca-se que ao misturar 60% de n-butanol com G10E, obtemos uma variação de entalpia muito próxima ao da mistura G20E sem adição de n-butanol. Obteve-se outro resultado semelhante, para o combustível G100 misturado a 40% de n-butanol, neste caso, temos praticamente a mesma variação de entalpia do G10E sem adição de n-butanol.

Ao compararmos o G30E e G40E com o n-butanol, notamos algumas desvantagem, tais como: o fato de ambos apresentarem um maior percentual de combustível fóssil o que acarreta uma maior produção de gases poluentes, além de

possuírem menor variação de entalpia na faixa de temperatura da câmara de combustão que o n-butanol, ou seja, é menos energético que o n-butanol. Vale ressaltar que tanto o G30E quanto G40E estão na meta proposta pelo governo brasileiro para os próximos 4 anos e 14 anos por meio de um decreto presidencial de diminuição de emissão de gases poluentes. Logo, deixa-se como sugestão ao governo brasileiro investir nesta proposta com o intuito de alcançar suas metas de emissão com menor impacto ambiental, pois o butanol é um biocombustível mais interessante na indústria automobilística do que o etanol, pois é mais energético e similar ao da gasolina, além de gerar uma combustão mais limpa quando comparado aos combustíveis fósseis. Deve-se realizar mais pesquisas para diminuir o preço da produção e por rota menos agressiva a agropecuária, como o biobutanol, por exemplo, produzido pela fermentação da biomassa.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar a produção do H_2 por meio do gap utilizando maiores números de radicais trifetilamina na estrutura do grafeno e maiores números de dopantes.
- Avaliar a produção de H_2 por meio do gap diversos planos de grafeno interligados.
- Fazer um estudo da variação de entalpia na faixa de temperatura da câmara de combustão junto a mistura do n-butanol-diesel via DFT.
- Fazer um estudo da variação de entalpia na faixa de temperatura da câmara de combustão junto a mistura do n-butanol-biodiesel via DFT.

6. Referências

- [1] GARCIA, V., PONGRÁCZ E., MUURINEN E., KEISKI, R. “Pervaporation of Dichloromethane from Multicomponent Aqueous Systems Containing *n*-butanol and Sodium Chloride”, *Journal of Membrane Science*, v.326, pp. 92-102, 2009.
- [2] 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, AMJC . “TD-DFT Analysis of Triphenylamine-Functionalized Graphene Doped With Transition Metals for Photocatalytic Hydrogen Production”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 18, pp. 4987-4991, 2018.
- [3] 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. “Molecular Dynamics of H₂ Storage in Carbon Nanotubes Under External Electric Field Effects: A Sensor Proposal”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 17, pp. 4858-4863, 2017.
- [4] FAROOQUE, M., MARU, H. C. “*Fuel Cells - The Clean and Efficient Power Generators*”, Proceedings of the IEEE, v. 89, n. 12, 2001.
- [5] GOODGER, E., VERE, R., *Aviation Fuels Technology*, Macmillan, London, 1985.
- [6] INDEX MUNDI, <<http://www.indexmundi.com>>, acessado em 07/01/2016.
- [7] SOUZA, M. M. V. M. *Tecnologia do Hidrogênio*, Rio de Janeiro. Editora Synergia: FAPERJ, 2009.
- [8] SANTOS, F. M., SANTOS, F. A. O combustível “hidrogênio”. RE - Educação, Ciência e Tecnologia, n. 31, pp. 252-270, 2005.
- [9] BIOFUELS INTERNATIONAL, <<http://www.biofuels-news.com>>. acesso em 05/06/2017.
- [10] CRABTREE, G. W., DRESSELHAUS, M. S., . BUCHANAN, M. “*The Hydrogen Economy*”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.162, pp. 381–391, 2015.
- [11] SERPONE, N., EMELINE, A. V. “Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis”, *International Journal of Photoenergy*, v.4, pp. 91-131, 2002.
- [12] GUO, X., FANG, G., LI, G., FAN H., YU L., MA, C., WU, X., DENG, D., WEI, M., TAN, D., SI, R., ZHANG, S., LI, J., SUN, L., TANG, Z., PAN, X., BAO, X., “Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen”, *Science*, v. 344, pp. 616-619, 2014.
- [13] PARTHASARATHY, P., NARAYANAN, K. S.. “Hydrogen Production from Steam Gasification of Biomass: Influence of Process Parameters on Hydrogen Yield – A review”, *Renewable Energy*, v. 66, pp. 570-579, 2014.
- [14] HAN, Z., EISENBERG, R. “Fuel from Water: The Photochemical Generation of Hydrogen from Water”, *Accounts of Chemical Research*, v. 47, pp. 2537-2544, 2014.

- [15] NI, M., LEUNG, M. K. H., LEUNG D. Y. C., SUMATHY, K.. “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production”, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 11, pp. 401-425, 2007.
- [16] SERPONE, N., EMELINE, A. V.. “Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis”, *International Journal of Photoenergy*, v. 4, pp 91-131, 2002.
- [17] LIAO, C. H., HUANG, C. W., WU, J. C. S.. “Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting”, *Catalysts*, v. 2, pp. 490-516, 2012.
- [18] NI, M., LEUNG, M. K. H., LEUNG, D.Y.C., SUMATHY, K. “A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.11, pp. 401-425, 2007.
- [19] MATSUOKA, M., KITANO, M., TAKEUCHI, M., TSUJIMARU, K., ANPO, M., THOMAS, J.M. “Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production”, *Catalysis Today*, v. 122, pp. 51-61, 2007.
- [20] MIN, S., LU,G. “Dye-cosensitized graphene/Pt photocatalyst for high efficient visible light hydrogen evolution”, *Int. J. Hydrogen Energy*, v.37, pp. 10564-10574, 2012.
- [21] KUDO, A., SEKIZAWA, M. “Photocatalytic H₂ Evolution Under Visible Light Irradiation on Ni-Doped ZnS Photocatalyst ”, *Chemical Communications*, v.15, pp. 1371-1372, 2000.
- [22] SAKTHIVEL, S., SHANKAR, M. V., PALANICHAMY, M., ARABINDOO, B., BAHNEMANN, D.W., MURUGESAN, V. “Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst”, *Water Research*, v.38, pp. 3001-3008, 2004.
- [23] YU, J. G., XIANG, Q. J., ZHOU, M. H. “Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-Dopped titania nanorods and first-principles study for electronic strutures” *Applied Catalysis B: Environmental*, v.90, pp. 595-602, 2009.
- [24] LIU, W., HUANG, J. “Electro-oxidation of formic acid on carbon supported Pt-Os catalyst ”, *Journal of Power Sources*, v. 189, pp. 1012-1015, 2009.
- [25] DOĞAN, O. “The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions”, *Fuel*, v. 90, pp. 2467 – 2472, 2011.
- [26] ZHENG, Z., WANG, X., ZHONG, X., HU, B., LIU, H., YAO, M., et al. “Experimental study on the combustion and emissions fueling biodiesel/n-butanol, biodiesel/ethanol and biodiesel/2,5-dimethylfuran on a diesel engine”, *Energy*, v. 115, pp. 539 – 549, 2016.

- [27] BENJUMEA, P., AGUDELO, J., AGUDELO, A. “Basic Properties of Palm Oil Biodiesel–Diesel Blends”, *Fuel*, v. 87, pp. 2069 – 2075, 2008.
- [28] MUSTAFA, K.F., ABDULLAH, S., ABDULLAH, M.Z., SOPIAN, K., ISMAIL, A.K. “Experimental investigation of the performance of a liquid fuel-fired porous burner operating on kerosene-vegetable cooking oil (VCO) blends for micro-cogeneration of thermoelectric power”. *Energy*, v. 74, pp. 505 – 516, 2015.
- [29] YILMAZ, N., ATMANLI, A. “Sustainable alternative fuels in aviation”, *Energy*, v. 74, pp. 1378 – 1386, 2015.
- [30] MOHD NOOR, C.W., NOOR, M.M., MAMAT, R. “Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.94, pp. 127 – 142, 2018.
- [31] OICA, <<http://www.oica.net/category/production-statistics/2017-statistics/>>. Acess 2/5/2018
- [32] BARRIENTOS, J.E., ANDERSON, J.E., MARICQ, M.M., BOEHMAN, L.A. “Particulate matter indices using fuel smoke point for vehicle emissions with gasoline, ethanol blends, and butanol blends”, *Combustion and Flame*, v.167, pp. 308 – 319, 2016.
- [33] TUTAK, W., LUKÁCS, K., SZWAJA, S., BERECZKY, A. “Alcohol–diesel fuel combustion in the compression ignition engine”, *Fuel*, v.154, pp.196 – 206, 2015.
- [34] CORDEIRO DE MELO, T.C., MACHADO, G.B., BELCHIOR, C.R.P., COLAÇO, M.J., BARROS, J.E.M., OLIVEIRA, E.J. “Hydrous ethanol–gasoline blends – combustion and emission investigations on a flex-fuel engine”, *Fuel*, v.97, pp. 796 – 804, 2012.
- [35] PARK, C., CHOI, Y., KIM, C., OH, S., LIM, G., MORIYOSHI, Y. “Performance and Exhaust Emission Characteristics of a Spark Ignition Engine Using Ethanol and Ethanol-Reformed Gas”, *Fuel*, v.89, pp. 2118 –2125, 2010.
- [36] HARVEY, B.G., MEYLEMANS, H.A. “The Role of Butanol in the Development of Sustainable Fuel Technologies”, *Emerging Technologies*, v. 86, pp. 2 – 9, 2010.
- [37] CHEN, G., SHEN, Y., ZHANG, Q., YAO, M., ZHENG, Z., LIU, H. “Experimental Study on Combustion and Emission Characteristics of a Diesel Engine Fueled With 2, 5-Dimethylfuran–Diesel, n-Butanol–Diesel and Gasoline–Diesel Blends”, *Energy*, v. 54, pp. 333 – 342, 2013.
- [38] SIMÕES, J. M, *Produção de Butanol a partir de Etanol Utilizando Óxidos Mistos de Mg e Al*, Dissertação de Msc, UFSM, Rio grande do Sul, RS, Brasil, 2016.
- [39] ELFASAKHANY, A. “Experimental Investigation on SI Engine Using Gasoline and a Hybrid Isobutanol/Gasoline Fuel ”, *Energy Conversion and Management*, v. 95, pp. 398–405, 2015.

- [40] ALASFOUR, F. “The Effect of Using 30% Iso-butanol-Gasoline Blend on Hydrocarbon Emissions From a Spark-Ignition Engine”, *Energy Sources*, v. 21, pp. 379 – 394, 1999.
- [41] ALASFOUR, F. “NO_x Emission From a Spark Ignition Engine Using 30% iso-Butanol–Gasoline Blend: Part 1 — Preheating Inlet Air”, *Applied Thermal Engineering*, v. 18, pp. 245 – 256, 1998.
- [42] ALASFOUR, F. “NO_x Emission From a Spark Ignition Engine Using 30% iso-Butanol–Gasoline Blend: Part 2 — Ignition Timing”, *Applied Thermal Engineering*, v. 18, pp. 609 – 618, 1998.
- [43] IRIMESCU, A., “Performance and fuel conversion efficiency of a spark ignition engine fueled with isobutanol”, *Applied Energy*, v. 96, pp. 477 – 483, 2012.
- [44] PULI, D., KUMAR, P.R. “Performance and emission characteristics of tertiary butyl alcohol gasoline blends on a spark ignition engine”, *Biofuels*, v. 6, pp. 71–78, 2015.
- [45] SERT, Y., SINGER, L. M., FINDLATER, M., DOĞAN, H., ÇIRAK, Ç. “Vibrational frequency analysis, FT-IR, DFT and M06-2X studies on tert-Butyl N-(thiophen-2yl)carbamate” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 128, pp. 46 – 53, 2014.
- [46] BRANDÃO, L. F. P. *Estudo do 1-Butanol e 2-Metil-1-Propanol em Misturas com a Gasolina e o Diesel: Uma Análise Sob a Perspectiva da Especificação Brasileira*, Tese de Dsc, UNB, Distrito Federal, DF, Brasil, 2017.
- [47] FOLHA DE SÃO PAULO <<https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2018/03/decreto-pode-elevar-para-ate-40-percentual-de-etanol-na-gasolina.shtml>>. Acessado em 10/10/2018.
- [48] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>>, acessado em 10/10/2018.
- [49] TSIPIS, C. A., GKARBOUNIS, D. N. “Sequential Metalation of Benzene: Electronic, Bonding, Magnetotropic and Spectroscopic Properties of Coinage Metalated Benzenes Studied by DFT”, *Journal of Molecular Modeling*, v. 21, pp. 153-171, 2015.
- [50] DELCHEV, V. B. “Computational (DFT and TD DFT) Study of the Electron Structure of the Tautomers/Conformers of Uridine and Deoxyuridine and the Processes of Intramolecular Proton Transfers”, *Journal of Molecular Modeling*, v. 16, pp. 749–757, 2010.
- [51] 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”, *Journal of Molecular Modeling*, v. 21, pp. 267, 2015.

[52] NEESE, F. “Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling”, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 253, pp. 526-563, 2009.

[53] ALECU, I. M., ZHENG, J., PAPAIAK, E., YU, TRUHLAR, D. G. “Biofuel Combustion. Energetics and Kinetics of Hydrogen Abstraction from Carbon-1 in n-Butanol by the Hydroperoxyl Radical Calculated by Coupled Cluster and Density Functional Theories and Multistructural Variational Transition-State Theory with Multidimensional Tunneling”, *Journal Physical Chemistry A*, v. 116, pp. 12206 – 12213, 2012.

[54] PETERSILKA, M., GOSSMANN, U. J., GROSS, E. K. U. “Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory”, *Physical Review Letters*, v. 76, pp. 1212, 1996.

[55] Gaussian 09W, REVISION, A.I., FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., J CHEESEMAN, R., SCALMANI, G., BARONE, V., MENNUCCI, B., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., CARICATO, M., LI, X., HRATCHIAN, H. P., IZMAYLOV, A. F., BLOINO, J., ZHENG, G., SONNENBERG, J. L., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., VREVEN, T., MONTGOMERY, J. A., JR., PERALTA, J. E., OGLIARO, F., BEARPARK, M., HEYD, J. J., BROTHERS, E., KUDIN, K. N., STAROVEROV, V. N., KOBAYASHI, R., NORMAND, J., RAGHAVACHARI, K., RENDELL, A., BURANT, J. C., IYENGAR, S. S., TOMASI, J., COSSI, M., REGA, N., MILLAM, J. M., KLENE, M., KNOX, J. E., CROSS, J. B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J., GOMPERS, R., STRATMANN, R. E., YAZYEV, O., AUSTIN, A. J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J. W., MARTIN, R. L., MOROKUMA, K., ZAKRZEWSKI, V. G., VOTH, G. A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J. J., DAPPRICH, S., DANIELS, A. D., FARKAS, Ö., FORESMAN, J. B., ORTIZ, J. V., CIOSLOWSKI, J., FOX, D. J. *GAUSSIAN INC.*, WALLINGFORD 2009.

[56] NETO, A.F.G; MUHAMMAD N. HUDA; FRANCISCO C. MARQUES; ROSIVALDO S. BORGES; ANTONIO M. J. C. NETO. *Thermodynamic DFT analysis of natural gas*. *J Mol Model* (2017) 23:224.

[57] NETO, A.F.G., MARQUES, F.C., AMADOR, A.T., FERREIRA, A.D.S., NETO A.M.J.C. “DFT and Canonical Ensemble Investigations on the Thermodynamic Properties of Syngas and Natural Gas/Syngas Mixtures”, *Journal Renewable Energy*, v. 130, pp. 495-509, 2019.

[58] TURNS, S. R. *An introduction to combustion: Concepts and applications*. 3^oed. New York, McGraw-Hill. 2011.

[59] LI, Z., CHEN, Y., DU, Y., WANG, X., YANG, P., ZHENG, J. “Triphenylamine-Functionalized Graphene Decorated with Pt Nanoparticles and its Application in Photocatalytic Hydrogen Production”, *International Journal Hydrogen Energy*, v. 37, pp. 4880 – 4888, 2012.

- [60] SINGH, E., NALWA, H.S. “Graphene-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells: A Review”, *Journal Nanoscience. Nanotechnology*, v. 15, pp. 6237 – 6278, 2015.
- [61] SINGH, E., NALWA, H.S. “Graphene-Based Dye-Sensitized Solar Cells: A Review” *Science of Advanced Materials*, v.9, pp. 1863 – 1912, 2015.
- [62] KATSNELSON, M. I. “Graphene: carbon in two dimensions”, *Materials today*, v. 10, pp. 20 – 27, 2007.
- [63] NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V., FIRSOV, A. A. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, v. 306, pp. 666-669, 2004.
- [64] HAN, M.Y., ÖZYILMAZ, B., ZHANG, Y., KIM, P. “Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons”, *Physical Review Letters*, v. 98, pp. 206805, 2007.
- [65] OHTA, T., BOSTWICK, A., SEYLLER, T., HORN, K., ROTENBERG, E. “Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene”, *Science*, v. 313, pp. 951 - 954, 2006.
- [66] COLETTI, C., RIEDL, C., LEE, D.S., KRAUSS, B., PATTHEY, L., VON KLITZING, K., SMET, J. H., STARKE, U. “Charge Neutrality and Band-Gap Tuning of Epitaxial Graphene on SiC by Molecular Doping”. *Physical Review B*, v. 81, pp. 235401, 2010.
- [67] LEE, B., CHEN, Y., DUERR, F., MASTROGIOVANNI, D., GARFUNKEL, E., ANDREI, E. Y., PODZOROV, V. “Modification of Electronic Properties of Graphene with Self-Assembled Monolayers”, *Nano Letters*, v. 10, pp. 2427–2432, 2010.
- [68] PEREIRA, V. M., CASTRO NETO, A. H., PERES, N. M. R. “Tight-Binding Approach to Uniaxial Strain in Graphene”, *Physical Review B*, v. 80, pp. 45401, 2009.
- [69] ELIAS, D. C., NAIR, R. R., MOHIUDDIN, T. M. G., MOROZOV, S.V., BLAKE, P., HALSALL, M. P., FERRARI, A. C., BOUKHVALOV, D. W., KATSNELSON, M. I., GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. “Control of Graphene’s Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane”, *Science*, v. 323, pp. 610 - 613, 2009.
- [70] FONTES, G. N., NEVES, B. R. A. “Effects of Substrate Polarity and Chain Length on Conformational and Thermal Properties of Phosphonic Acid Self - Assembled Bilayers” *Langmuir*, v. 21, pp. 11113 – 11118, 2005.
- [71] WOODWARD, J. T., ULMAN, A., SCHWARTZ, D. K. “Self-Assembled Monolayer Growth of Octadecylphosphonic Acid on Mica” *Langmuir*, v. 12, pp. 3626 – 3629, 1996.
- [72] FONTES, G. N., MALACHIAS, A., MAGALHAES-PANIAGO, R., NEVES, B. R. A. “Structural investigations of octadecylphosphonic acid multilayers”, *Langmuir*, v. 19, pp. 3345 – 3349, 2003.

- [73] SHI, W., FAN, S., HUANG, F., YANG, W., LIU, R., CAO, Y. “Synthesis of novel triphenylamine-based conjugated polyelectrolytes and their application as hole-transport layers in polymeric light-emitting diodes”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, pp. 2387 – 2394, 2006.
- [74] PINZÓN, J. R., GASCA, D. C., SANKARANARAYANAN, S. G., BOTTARI, G., TORRES, T., GULDI, D. M., ECHEGOYEN, L. “Photoinduced charge transfer and electrochemical properties of triphenylamine Ih-Sc₃N@C₈₀donor-acceptor conjugates”, *Journal of the American Chemical Society*, v.131, pp. 7727 – 7734, 2009.
- [75] ZHAO, H., YUAN, W. Z., TANG, L., SUN, J. Z., XU, H., QIN, A., MAO, Y., JIN, J.K., TANG, B.Z. “Hybrids of triphenylamine-functionalized polyacetylenes and multiwalled carbon nanotubes: high solubility, strong donor-acceptor interaction, and excellent photoconductivity”, *Macromolecules*, v. 41, pp. 8566 – 8574, 2008.
- [76] GOLDBOOK. *Transition elemento*. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/T06456.html>>. Acesso em 07/01/2017.
- [77] NEJAME, S. “Butanol as a Fuel – View From the Field, Promotum”, Presentation to NREL, 2010.
- [78] MASCAL, M. “Chemicals From Biobutanol: Technologies and Markets”, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*. v. 6, pp. 483 – 493, 2012.
- [79] FAGUNDES, J. L. S. *Avaliação energética do uso de álcoois combustíveis em motores de combustão interna*. Dissertação de Msc, UFMS, Mato Grosso do Sul, MS, Brasil, 2016.
- [80] SILVA, I. M. N. S. *Análise de combustíveis comerciais para automóveis*. Dissertação de Msc, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2011.
- [81] HIRSHFELD, D.S., KOLB, J.A., ANDERSON, J.E., STUDZINSKI, W., FRUSTI, J. “Refining economics of U.S. Gasoline: Octane Ratings and Etanol Content”, *Environmental Science Technology*, v. 48, pp. 11064 –11071, 2014.
- [82] WALLNER, T., MIERS, S.A., MCCONNELL, S. “A Comparison of Ethanol and Butanol as Oxygenates Using a Direct-Injection, Spark-Ignition Engine”, *Jornal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 131, pp. 32802, 2009
- [83] YUSRI, I. M., MAMATA, R., NAJAFI, G., RAZMAN, A., OMAR, I. A., AZMI, W. H., ISHAK, W. F. W., SHAIFUL, A. I. M. “Alcohol Based Automotive Fuels From First Four Alcohol Family in Compression and Spark Ignition Engine: A Review on Engine Performance and Exhaust Emissions”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, pp. 169 –181, 2017.
- [84] BURRI, J., CROCKETT, R., HANY, R., RENTSCH, D. “Gasoline Composition Determined by H NMR Spectroscopy”, *Fuel*, v. 83 (2004) 187–193.

- [85] KUMAR, S., CHO, J. H., PARK, J., MOON, I. “Advances in Diesel-Alcohol Blends and Their Effects on the Performance and Emissions of Diesel Engines”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.22, pp. 46 – 72, 2013.
- [86] KÓTAI, L., SZÉPVÖLGYI, J., SZILÁGYI, M., ZHIBIN, L., BAIQUAN, C., SHARMA, V., SHARMA, P. K. *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques*, Ed. Fang, Z., InTech, 2013.
- [87] MINTEER S.; *Alcoholic Fuels*, Florida, CRC Press, Taylor & Francis; 2006.
- [88] LETCHER, T. M., HEYWARD, C., WOOTTON, S., SHUTTLEWORTH B. “Ternary Phase Diagrams for Gasoline – Water – Alcohol Mixtures”, *Fuel*, v. 65, pp. 891 – 894, 1986.
- [89] RAJAN, S., SANIEE, F. F. “Water – Ethanol – Gasoline Blends as Spark Ignition Engine Fuels”, *Fuel*, v. 62, pp. 117 – 121, 1983.
- [90] KYRIAKIDES, A., DIMAS, V., LYMPEROPOULOU, E., KARONIS, D., LOIS, E. “Evaluation of Gasoline – Ethanol – Water Ternary Mixtures Used as a Fuel for an Otto Engine”, *Fuel*, v. 108, pp. 208 – 215, 2013.
- [91] MARQUES, M. A. L., GROSS, E. K. U. “Time-Dependent Density Functional Theory”. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 55, pp. 427 – 455, 2004.
- [92] PETERSILKA, M., GOSSMANN, U. J., GROSS, E. K. U. “Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory”, *Physical Review Letters*, v. 76, pp. 1212 – 1215, 1996.
- [93] NEESE, F. “Prediction of Molecular Properties and Molecular Spectroscopy With Density Functional Theory: From Fundamental Theory to Exchange – Coupling”, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 253, pp. 526 – 563, 2009.
- [94] MARQUES, M. A. L., BOTTI, S. “O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade?”, *Gazeta de Física – Sociedade Portuguesa de Física*, pp. 10-15, 2006.
- [95] TIRADO-RIVES, J., JORGENSEN, W. L. “Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules”, *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, pp. 297 – 306, 2008.
- [96] CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. “Density Functional Theory for Transition Metals and Transition Metal Chemistry”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, pp. 10757 – 10816, 2009.
- [97] CHIODO, S., RUSSO, N., SICILIA, E. “LANL2DZ Basis Set in the Framework of Density Functional Theory”, *Journal of Chemical Physics*, v.125, pp. 104107, 2006.
- [98] BACHELET, G. B., HAMANN, D. R., SCHLÜTER, M. “Pseudopotentials That Work: From H to Pu”, *Physical Review B*, v. 26, pp. 4199 – 4228, 1982.

- [99] HARTWIGSEN, C., GOEDECKER, S., HUTTER, J. “Relativistic Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials From H to Rn”, *Physical Review B*, v. 58, pp. 3641 – 3662, 1998.
- [100] YANG, Y., WEAVER, M.N., MERZ JR, M.K. “Assessment of the “6-31+G** + LANL2DZ” Mixed Basis Set Coupled with Density Functional Theory Methods and the Effective Core Potential: Prediction of Heats of Formation and Ionization Potentials for First-Row-Transition-Metal Complexes”, *Journal Physical Chemistry A*, v.113, pp. 9843 – 9851, 2009.
- [101] HYPERCHEM PROFESSIONAL 8.0, 2013. Gainesville, FL 32601 (USA): Hypercube, Inc. Disponível em: <<http://www.hyper.com/>>. Data do acesso 05/03/2016.
- [102] ZHONG, X., WANG, M., DOU, G., WANG, D., CHEN, Y., MO, Y., ZHANG, Y. “Structural Characterization and Oxidation Study of a Chinese Lignite With the Aid of Ultrasonic Extraction”, *Journal of the Energy Institute*, v. 88, pp. 398 – 405, 2015.
- [103] NAZARPARVAR, E., ZAHEDI, M., KLEIN, E. “Density Functional Theory (B3LYP) Study of Substituent Effects on O–H Bond Dissociation Enthalpies of Trans-Resveratrol Derivatives and the Role of Intramolecular”, *Journal Organic Chemistry*, v. 77, pp. 10093 – 10104, 2012.
- [104] HUANG, Y-W., LEE, S-L. “The B3LYP and BMK Studies of CO Adsorption on Pt(111): An Insight Through the Chemical Bonding Analysis”, *Chemical Physics Letters*, v. 530, pp. 64 – 70, 2012.
- [105] SIMMIE, J. M., SOMERS, K. P. “Benchmarking Compound Methods (CBS-QB3, CBS-APNO, G3, G4, W1BD) against the Active Thermochemical Tables: A Litmus Test for Cost-Effective Molecular Formation Enthalpies”, *Journal Physical Chemistry A*, v. 119, pp. 7235 – 7246, 2015.
- [106] SIMMIE, J.M. “A Database of Formation Enthalpies of Nitrogen Species by Compoundmethods (CBS-QB3, CBS-APNO, G3, G4)”, *Journal Physical Chemistry A*. v. 119, pp. 10511 – 10526, 2015.
- [107] PEREIRA, I.L.G., NETO, A.F.G., MORAES, E. S., SOUSA, B. S.M., CHEN, J. COSTA, J. F.S., NETO, A, M. J. C. “DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: E.TBE, MTBE, DIPE, ethanol and methanol”, *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 137, pp. 127, 2018.
- [108] NIST <<https://www.nist.gov/>>. Acesso em 03/03/2017.
- [109] SANTOS, G. M. *Efeito DA Vinhaça na Produção Biológica de Álcoois e Ácidos Orgânicos Voláteis por Meio de Consórcio Microbiano*. Dissertação de Msc, Unicamp, São Paulo, SP, Brasil, 2015.

APÊNDICES

PRODUÇÕES CIENTÍFICAS DURANTE O DOUTORADO

APÊNDICE A: Artigos Completos Publicados em Periódicos

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, AMJC . “TD-DFT Analysis of Triphenylamine-Functionalized Graphene Doped With Transition Metals for Photocatalytic Hydrogen Production”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 18, pp. 4987-4991, 2018.

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

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

Elder A. V. Mota¹, Abel F. G. Neto^{1,2}, Francisco C. Marques³, Gunar V. S. Mota¹, Marcelo G. Martins^{1,2}, Fabio L. P. Costa⁴, Rosivaldo S. Borges⁵, and Antonio M. J. C. Neto^{1,2,*}

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

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

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

⁴Federal University of Goiás, Sector: Francisco Antônio, 75801615, Jataí, GO, Brazil

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

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

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

1. INTRODUCTION

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

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

be carried out from different materials and production routes.¹⁻³ Hydrogen is also non-toxic and non-polluting. However, hydrogen is not found naturally isolated, and several studies have been conducted to develop and/or to optimize processes for the extraction of hydrogen from different sources, such as water and the biomass, as well as different techniques.³⁻⁸

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

*Author to whom correspondence should be addressed.

APÊNDICE B: Artigo Submetido

Density Functional Theory Investigations on the Thermodynamic Properties of Butanol Biofuel and its Isomers Mixed to the Gasoline and Ethanol

Este artigo refere-se à segunda parte da pesquisa apresentada nesta tese de doutorado, e foi submetida ao Journal Renewable Energy, cujo Qualis Capes é A2 para a área de engenharia III, e o seu fator de impacto atualmente é 4.90.

Elsevier Editorial System(tm) for Renewable
Energy
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Density Functional Theory thermodynamic properties of Butanol biofuel and its isomers mixed with gasoline and ethanol

Article Type: Research Paper

Keywords: Biofuel; DFT; Heat; Combustion; enthalpy; Thermodynamic properties.

Corresponding Author: Professor Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, Dr.

Corresponding Author's Institution: Universidade Federal do Pará

First Author: Marcelo G Martins, Dr.

Order of Authors: Marcelo G Martins, Dr.; Abel F Gomes Neto, Dr.; Jorddy N Cruz, undergraduate; Fabio P Costa, Dr.; Lindemberg L Fernandes, Dr.; Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, Dr.

Abstract: Herein, we present the results of our study on the thermodynamic properties of the isomers of butanol (n-butanol, 2-butanol, i-butanol, and t-butanol) to evaluate their potential as a complementary biofuel and/or substitute for ethanol and gasoline. It was used Density Functional Theory with the B3lyp hybrid function using the base set 6-311++g(d,p) and the G3, G4, and CBS-QB3. Calculations of the fundamental frequency of the molecules were performed to obtain the molecular vibration modes for the respective frequencies. These calculations provided entropy, enthalpy, and specific molar heat at constant pressure. The results showed good accuracy, especially those obtained at the B3lyp/6-311++g(d,p) level for n-butanol. The error for the combustion enthalpy of n-butanol was less than 4% at 298.15 K; we used n-butanol as a model for the prediction of other properties. and it was added to ethanol-gasoline mixtures in the temperature range of 298.15 to 600 K and the results suggest that n-butanol has a combustion value than gasoline-ethanol mixtures in G30E, G40E, G50E, G60E, G70E, G80E, G90E, and E100 blends. As such, n-butanol releases greater amounts of heat during combustion and is thus a viable alternative to biofuels.

Suggested Reviewers: Tanos CC França Dr
Professor, Chemistry, Instituto Militar de Engenharia
tanos@ime.eb.br

Dear, we believe that Mr. Tanos C.C. França can be a recommendable reviewer for this manuscript, since he has experience in the areas of: Biochemistry, Biotechnological Processes, Molecular Modeling and Medicinal Chemistry.