



*PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO BIODIESEL E DIESEL
COMUM, SUAS BLENDS E EFEITOS DE ADITIVOS VIA TEORIA DO FUNCIONAL
DA DENSIDADE E ENSEMBLE CANÔNICO.*

Adriano Santos da Rocha

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 2019

PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO BIODIESEL E
DIESEL COMUM, SUAS BLENDS E EFEITOS DE ADITIVOS VIA TEORIA DO
FUNCIONAL DA DENSIDADE E ENSEMBLE CANÔNICO.

Adriano Santos da Rocha

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. Raul Nunes de Carvalho Junior
(UFPA - Membro Interno)

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

Prof. Dr. José Francisco da Silva
(UFPA - Membro Externo)

BELÉM, PA - BRASIL

Novembro de 2019

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

R672p ROCHA, ADRIANO SANTOS
PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS
DO BIODIESEL E DIESEL COMUM, SUAS BLENDS E
EFEITOS DE ADITIVOS VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA
DENSIDADE E ENSEMBLE CANÔNICO. / ADRIANO
SANTOS ROCHA. — 2019.
82 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais na Amazônia, Instituto de Tecnologia,
Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. : DFT; propriedades termodinâmicas; entalpia de
formação; biodiesel; entalpia de combustão.. I. Título.

CDD 621.042

AGRADECIMENTO

Antes de todos, a Deus pelas conquistas alcançadas a cada dia e os livramentos na longa caminhada.

Aos meus Pais, a Senhora Antonia Lucia e o Senhor Raimundo Nonato, pela oportunidade de frequentar a Escola regularmente e chegar à Universidade. Aos ensinamentos que cada um, à sua maneira, transmitiu no lar em que vivemos.

Às minhas irmãs, Diana Santos e Dicelma Santos, mulheres com quem dividi o sabor da infância e em quem guardo a parceria dos irmãos.

À Senhora Maria de Nazaré, respeitosa Avó, cuja vida é um irretocável exemplo de bondade, coragem e amor.

Ao Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, meu Orientador e amigo, pelo acolhimento no LPCN e conhecimento compartilhado durante a elaboração deste trabalho.

Aos amigos do LPCN, Edimilson Moraes, Abel Neto, Marcelo Siqueira, Edcarlos Vilhena e Marcelo Martins, pessoas incríveis com quem sempre pude contar e serei eternamente grato.

À coordenação do Proderna na pessoa do Dr. Claudio Blanco.

Aos amigos Fábio Souza e Kleber Freitas pelas rodas de conversa e descontração que amenizavam a árdua batalha com o texto.

Aos meus alunos que me proporcionam imensa realização na carreira que escolhi. Em especial, aos jovens pesquisadores do GCAG-IFPA que me acompanham na tarefa diária da pesquisa.

Aos membros da banca por aceitarem o convite para avaliação deste trabalho.

Por fim, a todos aqueles que, de alguma forma, me impulsionaram para a realização deste projeto.

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.)

PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DO BIODIESEL E DIESEL COMUM, SUAS BLENDS E EFEITOS DE ADITIVOS VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE E ENSEMBLE CANÔNICO.

Adriano Santos da Rocha

11/2019

Orientador: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Área de Concentração: Transformação de Recursos Naturais

Neste estudo, analisamos as propriedades termodinâmicas do biodiesel de soja, a fonte de biodiesel mais utilizada entre os maiores consumidores do mundo, e o biodiesel de colza, uma fonte com emprego expressivo na União Européia e aditivos de biodiesel. Também foi realizado o estudo do diesel comum a fim de simular as situações em que esse combustível se encontra em misturas a diferentes concentrações de blends de biodiesel. O trabalho tem como objetivo o levantamento das propriedades termodinâmicas dos combustíveis citados. Baseando-se, quando possível, em resultados experimentais para validar a expansão dos resultados teóricos e apontar a metodologia mais apropriada para esse tipo de abordagem. Com essa finalidade, foram realizadas simulações computacionais com suporte teórico na Teoria do Funcional da Densidade combinada com o modelo do ensemble canônico. O funcional empregado nas simulações foi do tipo B3LYP com bases 6-31+(d) e 6-311+g(d), além do método composto CBS-QB3. Todos os métodos empregados resultaram em baixos erros relativos na comparação entre resultados teóricos com os experimentais, além de não exibirem frequências negativas durante o cálculo dessa grandeza. O menor erro relativo foi encontrado com o método B3LYP/6-311+g(d), com valor de 0.15% para a combustão do ordinary diesel. Em relação aos biocombustíveis, o mesmo método forneceu 0.48% de erro relativo na combustão do rapeseed biodiesel como melhor resultado. Em relação aos efeitos da temperatura sobre esses combustíveis, os resultados mostraram que os dois tipos de biodiesel são menos suscetíveis ao aquecimento do que o ordinary diesel em todos os pontos calculados, sempre demandando mais energia para elevar sua temperatura. Os resultados nos aditivos mostraram que o antioxidante pirogalol que mais interfere nas propriedades do biodiesel

Palavras-chave: DFT; propriedades termodinâmicas; entalpia de formação; biodiesel; entalpia de combustão.

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

PREDICTION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOYBEAN BIODIESEL, RAPESEED, ORDINARY DIESEL AND ITS BLENDS, AND ADDITIVE EFFECTS WITH DFT AND CANONICAL ENSEMBLE

Adriano Santos da Rocha

11/2019

Advisor: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Research Area: Transformation of Natural Resources

In this study, we analyzed the thermodynamic properties of soy biodiesel, the most widely used biodiesel source among the world's largest consumers, and rapeseed biodiesel, a source with significant employment in the European Union and biodiesel additives. Also, the study of ordinary diesel was carried out to simulate the situations in which this fuel is in mixtures with different concentrations of biodiesel blends. The objective of this work is to study the thermodynamic properties of the fuels mentioned. Based, where possible, on experimental results to validate the expansion of theoretical results and point out the most appropriate methodology for this type of approach. To this end, computational simulations were carried out with theoretical support in the Density Functional Theory combined with the canonical ensemble model. The functional used in the simulations was type B3LYP with bases 6-31 + (d) and 6-311 + g (d), in addition to the composite method CBS-QB3. The calculated enthalpy values are higher in the biofuels in relation to diesel and the same happened with Entropy. When we analyze the change of Gibbs Free Energy, the largest variations were noted for biofuels. The coefficient of adiabatic expansion revealed lower degrees of freedom until 400 K temperature in both types of biodiesel, from that point all fuels have the same behavior for this property. The lowest relative error was found with the B3LYP/6-311 +g(d) method, with a value of 0.15% for the combustion of ordinary diesel. In relation to biofuels, the same method provided 0.48% relative error in the combustion of rapeseed biodiesel as the best result. Regarding the effects of temperature on these fuels, the results showed that both types of biodiesel are less susceptible to heating than ordinary diesel at all calculated points, always requiring more energy to raise their temperature. The results in the additives showed that the antioxidant pyrogallol that most interferes in the biodiesel properties.

Key words: DFT; thermodynamic properties; formation enthalpy; biodiesel; combustion enthalpy

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	12
1.1 CONTEXTO GERAL	12
1.2 MOTIVAÇÃO	15
1.3 OBJETIVOS	15
1.3.1 Objetivo Geral.....	15
1.3.2 Objetivos Específicos.....	16
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 BIODIESEL COMO FONTE RENOVÁVEL E VIÁVEL.....	17
2.2 BIODIESEL E DIESEL ESTUDADOS	21
2.3 ADITIVOS ESTUDADOS	23
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA DA PESQUISA	26
3.2 PRINCÍPIOS DE QUÍMICA QUÂNTICA E DFT	26
3.4 FUNÇÃO DE PARTIÇÃO CANÔNICA E POTENCIAIS TERMODINÂMICOS.....	30
3.5 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS	32
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 PREDIÇÃO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO E COMBUSTÃO DOS COMPONENTES MAJORITÁRIOS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS (SBD E RBD) E DO DIESEL COMUM (OD).....	37
4.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	41
4.3 ANÁLISE TERMODINÂMICA E ELETRÔNICA DOS ADITIVOS	49
4.3.1 Cálculo do calor específico a pressão constante	49
4.3.2 Propriedades termodinâmicas em função da temperatura	51
4.3.3 Estudo dos orbitais moleculares (OM).....	56
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	62
Referências Bibliográficas	65
Apêndice	74
A.1 Produções científicas ao longo do curso de doutorado.....	74
A.2 VARREDURA DE TEMPERATURA PARA SBD E RBD (em hatrees)	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Parcela Estimada do Consumo Total de Energia Final - 2017	12
Figura 2: Estrutura molecular típica para o óleo vegetal, o biodiesel e o óleo Diesel. ..	20
Figura 3: Diagrama de monitoramento da Otimização geométrica do Éster Metílico do Ácido Palmítico.	33
Figura 4: Fluxograma representando a execução dos cálculos que resultam nas propriedades termodinâmicas e eletrônicas estudadas.	34
Figura 5: Entalpia em função da temperatura para os OD, SBD e RBD.....	42
Figura 6: Variação da Entalpia entre 298,15K e 483K em função da concentração de SBD e RDB.	42
Figura 7: Entropia em função da temperatura para os OD, SBD e RDB.	44
Figura 8: S entre 298,15K e 483K em função da concentração de SBD e RDB.....	45
Figura 9: A energia livre de Gibbs em função da temperatura para OD, SBD e RDB. .	46
Figura 10: Variação da energia livre de Gibbs entre 298,15K e 483K em função da concentração de OD diluído em SBD e RDB.	47
Figura 11: Coeficiente de expansão adiabática em função da temperatura para os OD, SBD e RDB.	48
Figura 12: Entalpia em função da temperatura para os GA, PY e OL.	52
Figura 13: $\Delta H_{298,15K}^{483K}$ em relação ao aditivo utilizado.	53
Figura 14: Entropia em função da temperatura para os GA, PY e OL.....	54
Figura 15: $\Delta S_{298,15K}^{483K}$ em relação ao aditivo utilizado.	54
Figura 16: : A energia livre de Gibbs em função da temperatura para GA, PY e OL....	55

Figura 17: $\Delta G_{298,15K}^{483K}$ em relação ao Aditivo utilizado.	56
Figura 18: Densidade de Estados do Ácido Gálico e o seu <i>GAP</i>	57
Figura 19: Estrutura Molecular do Ácido Gálico com os orbitais HOMO e LUMO.....	57
Figura 20: Densidade de Estados do Pirogalol e o seu <i>GAP</i>	58
Figura 21: Estrutura Molecular do Ácido Gálico com os orbitais HOMO e LUMO.....	59
Figura 22: Densidade de Estados do Ácido Gálico e o seu <i>GAP</i>	60
Figura 23: Estrutura Molecular do Ácido Gálico com os orbitais HOMO e LUMO.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades de combustível do Diesel comum e Biodiesel comum à base de vegetais (ARBAB <i>et al.</i> , 2013).....	18
Tabela 2: Estatística dos efeitos do biodiesel puro na emissão e desempenho do motor (XUE <i>et al.</i> , 2011).	19
Tabela 3: Propriedades químicas e físicas de diferentes biodiesel antes e depois do processo de transesterificação (MCCARTHY <i>et al.</i> , 2011).	20
Tabela 4: Propriedades termodinâmicas experimentais e frações percentuais das composições de OD, SBD e RBD (PENG <i>et al.</i> , 2006, ROCHA, 2016)	22
Tabela 5: Biodiesel Aditivos analisados neste trabalho (Luz, 2013).	25
Tabela 6: Entalpia de formação calculada para os componentes dos combustíveis e o erro percentual relativo ($T = 298,15\text{K}$, $P = 1\text{atm}$).	38
Tabela 7: Entalpia de combustão calculada para os componentes dos combustíveis e o erro percentual relativo ($T = 298.15\text{K}$, $P = 1\text{atm}$).	39
Tabela 8: Erro percentual relativo de C_p dos aditivos.....	49
Tabela 9: Teste T para as médias das propriedades termodinâmicas com aditivo.	50

LISTA DE ABREVIACÕES E SIMBOLOS

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

$\Delta G_{298,15K}^{483K}$ = Variação de energia livre de Gibbs devido ao aumento de temperatura, kJ/mol

$\Delta H_{298,15K}^{483K}$ = Variação de entalpia devido ao aumento de temperatura, kJ/mol

ΔH_f° = Entalpia padrão de formação, kJ/mol

$\Delta S_{298,15K}^{483K}$ = Variação de entropia devido ao aumento de temperatura, kJ/mol.K

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

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

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

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

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

ER (%) = Erro relativo percentual

G = Energia livre de Gibbs, kJ/mol

GA = Ácido Gálico (*Gallic Acid*)

PY = Pirogalol (*Pyrogalol*)

OL = Olefina

GN = Gás natural

H = Entalpia, kJ/mol

H_i = propriedade H do *i*-ésimo componente

IR = Infravermelho (*Infrared*)

NIST = *National Institute of Standards and Technology*

OD = Diesel Comum (*Ordinary Diesel*)

P = Pressão, atm

RBD = Biodiesel de Colza (*Rapeseed Biodiesel*)

S = Entropia, kJ/mol.K

SBD = Biodiesel de Soja (*Soybean Biodiesel*)

Syngas = Gás de Síntese (*Syntesis gas*)

T = Temperatura, K

V = Volume, m³

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

γ = Razão de calores específico, adimensional

E_j = Energia Eletrônica

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será apresentada uma ampla visão sobre o estágio de desenvolvimento atual dos temas relacionados à Diesel comum e Biodiesel. Portanto, serão abordadas questões como emissão de poluentes, percentual de utilização desses combustíveis e desafios recentes desta indústria.

Do mesmo modo, serão introduzidas as motivações deste estudo juntamente com seus objetivos, ou seja, as principais questões relacionadas ao tema e de que forma esses objetivos elencados no trabalho pretendem auxiliar na solução.

1.1 CONTEXTO GERAL

É constante o debate em torno do emprego dos combustíveis fósseis como fonte de energia a nível mundial, se por um lado eles são dotados de finitude, e portanto esgotáveis, em outra frente encontramos a temática ambiental no cerne das discussões. Mas o que se tem atualmente é que essas fontes fósseis, como o Diesel ainda são largamente utilizadas em todo o mundo (Figura 1), sobretudo no setor de transportes e nas áreas industrial e agrícola (NOR, 2018).

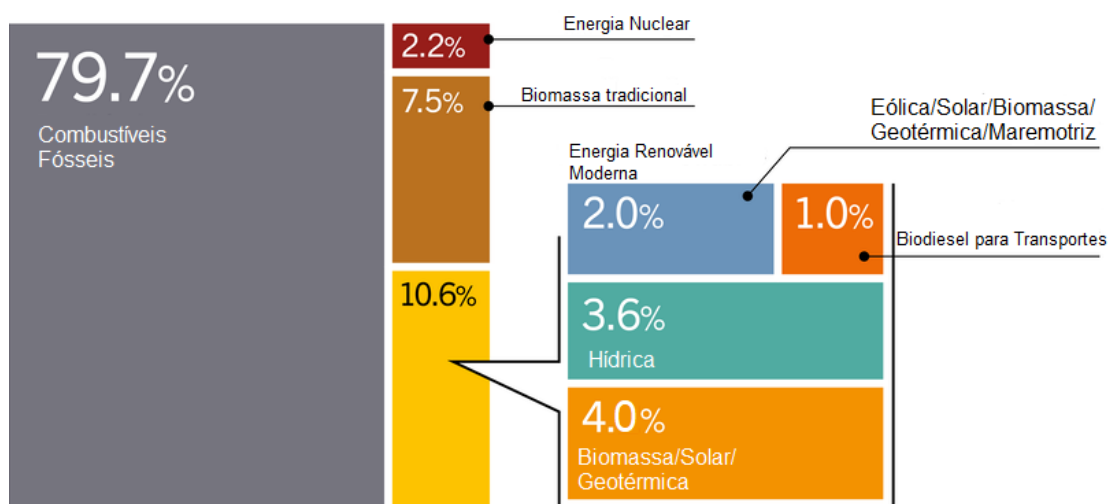


Figura 1: Parcela Estimada do Consumo Total de Energia – 2017 (IEA, 2018).

Uma possível alternativa aos combustíveis fósseis são os oriundos de fontes renováveis, como por exemplo, os biocombustíveis, categoria em que se enquadram o biodiesel (BEZERRA, 2018), etanol (PEREIRA *et al.*, 2018), biogás e syngas (NETO *et al.*, 2019), bioquerosene (PRASHANT *et al.*, 2014) e outros materiais oriundos de biomassa renovável que podem substituir em parte ou totalmente os combustíveis fósseis como a gasolina (NETO *et al.*, 2015) e Diesel (PRASHANT *et al.*, 2016).

Outras considerações acerca, particularmente, do biodiesel demonstram positiva eficiência pois, além de proporcionarem as mesmas vantagens relativas ao uso dos demais biocombustíveis, podem ainda contribuir de forma sustentável nos mecanismos de redução das emissões de gases do efeito estufa em comparação ao óleo diesel.

Em outras palavras, o uso do biodiesel pode trazer vantagens em relação ao meio ambiente como a redução das emissões de gases do efeito estufa e poluentes associados aos compostos de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no momento da queima (HAMID, 2017), bem como é vantajosa a questão da sua renovabilidade energética, (RIBAS *et al.*, 2016).

Soma-se a esse contexto favorável gerado pelas propriedades naturais do Biodiesel, as considerações e marcos legais ligadas à sua produção e uso, uma vez que com o advento da Lei nº 11.097/2005, o biodiesel passou a ser considerado uma opção de fonte dentro da matriz energética brasileira. Além disso, a mesma Lei tornou obrigatório o acréscimo de 2% de Biodiesel ao Diesel de petróleo.

Atualmente o que se tem é a obrigatoriedade do percentual de 10% (B10) segundo a determinação da Lei nº 13.263/2016, podendo chegar a 15% (B15) em 2023 (ANP, 2018). Todas essas análises levam mais clareza à situação em que o Biodiesel figura como sucessor do diesel advindo do petróleo, isto é, como combustível capaz de substituir óleo

fóssil, ressalvadas as devidas condições limitantes que se serão abordadas ao longo desse trabalho.

Em relação à sua composição, o biodiesel deriva basicamente de óleos vegetais ou gordura animal (SADEGHINEZHAD et al., 2013). E entre as matrizes utilizadas na sua produção, a de maior relevância é a soja, dando origem ao Biodiesel de Soja (Soybean Biodiesel-SBD). Esse destaque da soja ocorre porque entre os dois maiores produtores de biodiesel do mundo (Estados Unidos e Brasil) a soja ocupa 55% da matriz nos EUA e 67,07% no Brasil, também cabe destaque para o Biodiesel de Colza (Rapeseed Biodiesel-RBD) com 47,40% de contribuição para a matriz da União Europeia (EIA; EU-28, 2017). Essas matrizes citadas enumeram o óleo vegetal, matéria-prima para a elaboração do Biodiesel.

Mas sobre esse óleo, entretanto, é necessária a realização de procedimentos químicos, pois alguns trabalhos (SOUZA, 2018; PIPITONE, 2018) apontam para a impraticabilidade do uso de óleo vegetal diretamente como combustível devido a algumas limitações técnicas dos motores atuais. E entre esses mecanismos de adequação técnica, o mais usado é a transesterificação (COSTA, 2019).

Outro procedimento empregado é a utilização do biodiesel em mistura com o Diesel Comum (Ordinary Diesel - OD) formando uma mistura binária (blendas). Pensando nisso, e nos marcos legais já citados antes, é indispensável uma abordagem também sobre o Diesel Comum, uma vez que se verifica em grande uso hoje são as blendas designadas pela concentração de biodiesel no diesel. Por exemplo, o caso do diesel B10 comercializado atualmente no Brasil e que corresponde a 10% de biodiesel em diesel comum (ANP, 2018).

1.2 MOTIVAÇÃO

Existem ainda alguns impasses acerca da preferência pelo combustível proveniente de óleos vegetais, pois as modificações e adaptações não são bem recepcionáveis pelos custos. Soma-se a este fato, alguns óbices encontrados na utilização do Biodiesel e que serão abordados mais adiante neste trabalho.

Fato é que muitos parâmetros, e que ainda estão sob intensos estudos, interferem diretamente na transposição das dificuldades que são atualmente apontadas. Podemos citar a emissão de poluentes do grupo NO_x, atualmente sabe-se que isso está ligada a composição do Biodiesel, e que portanto varia de uma matéria-prima para outra.

Outro ponto criticado é o calor de combustão, menor para o biodiesel, mas que aos poucos vem sendo elucidado.

Neste trabalho, foi realizada uma análise pormenorizada dos componentes do biodiesel e Diesel Comum, visando a se ter uma melhor compreensão termodinâmica desses componentes a fim de subsidiar estudos posteriores nesse campo. E quanto a alguns problemas intrínsecos da composição química do biodiesel, como oxidação, também foi realizada uma discussão sobre os aditivos e seus efeitos sobre o biodiesel final.

Por fim, esta pesquisa vai ao encontro desses esforços recentes e crescentes realizados para refinar a compreensão e aperfeiçoar a utilização do Biodiesel como componente consolidado da matriz energética no mundo.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Contribuir para a elucidação dos aspectos termdinâmicos dos componentes do biodiesel e Diesel comum, suas blendas e aditivos do Biodiesel mediante a aplicação de técnicas de Química Quântica Computacional.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Obter as propriedades termodinâmicas do Biodiesel de Soja, Colza e Diesel Comum;
- b) Obter as propriedades termodinâmicas de aditivos antioxidantes e abaixador do ponto de fluidez do Biodiesel;
- c) Indicar o melhor método de DFT, entre os utilizados no trabalho, para o cálculo dessas propriedades;
- d) Analisar os impactos sobre as propriedades termodinâmicas provocados pela adição de Biodiesel ao Diesel (blendas);
- e) Calcular os níveis de energias dos orbitais moleculares dos aditivos citados;
- f) Analisar os efeitos termodinâmicos da inserção dos aditivos sobre o Biodiesel (B100).

Apresentados esses elementos que justificam e norteiam o estudo, é pertinente também discorrer sobre outras formas de energias renováveis e, mais detalhadamente, sobre o biodiesel, apresentando seus benefícios e limitações. Essa abordagem de revisão da literatura será realizada no capítulo subsequente.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo, apresentamos alguns trabalhos recentes no campo das energias renováveis e como o biodiesel se insere nessa proposta, mas sempre deixando claro suas limitações, além de apresentar soluções por meio dos aditivos, compostos químicos que também compõem o objeto de estudo desta pesquisa.

2.1 BIODIESEL COMO FONTE RENOVÁVEL E VIÁVEL

E notório o crescente aumento das pesquisa em energias renováveis, e dos produtos frutos desses estudos, para fazer frente ao problema da esgotabilidade das fontes de energia fósseis e também do agravamento da problemática ambiental (KNOTHE *et al.*, 2010).

Uma das alternativas que se apresenta em destaque nesses estudos é energia eólica (AKOUR *et al.*, 2018) um recurso que vem sendo estudado frequentemente em busca de uma melhor forma do aproveitamento (FAN e ZU, 2019). Cita-se, nessa mesma direção, a energia solar com estudos ligados a viabilidade econômica dos painéis fotovoltaicos (CHANG e STARCHER, 2019) ou a investigação sobre novo materiais que possam ser usados nas células solares (AMADOR *et al.* 2019). Trata-se de dois exemplos de recursos que se renovam e permitem sua reutilização.

Além do que já foi apresentado, existem trabalhos que investigam a energia que pode ser extraída das oscilações de maré, a chamada energia maremotriz (CHEN e LIU, 2017), assim como estudos voltados ao uso do calor proveniente do interior da terra, um potencial geotérmico (VARNEY *et al.*, 2017) ou pesquisas ligadas à otimização do aproveitamento dos recursos hídricos já realizado em usinas hidrelétricas (SCHERER e PFISTER, 2016).

Entre as possibilidades de fontes renováveis utilizadas atualmente, nosso estudo realiza uma discussão sobre o biodiesel, um material composto pela mistura de Ésteres

Metilícos ou Etílicos resultantes da reação de transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal (SANTOS *et al.*, 2010; LEUNG, 2010), ou ainda segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2018)

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Por meio desse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: o éster e a glicerina. O primeiro somente pode ser comercializado como biodiesel, após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel).

Não é somente no cenário de urgência criado pela esgotabilidade da energia de origem fóssil que o Biodiesel encontra terreno para se consolidar como solução viável, há também o fato de que este biocombustível possui características físicas e químicas que o tornam muito similar ao óleo diesel tradicional, como o número de cetano e o calor de Combustão, por exemplo. Como mostra a tabela 1 seguinte.

Tabela 1: Propriedades de combustível do Diesel comum e Biodiesel comum à base de vegetais (ARBAB *et al.*, 2013).

Propriedade	Viscosidade cinemática 313.15 K (cSt)	Densidade (kg/m ³)	Número de cetano	Poder Calorífico (MJ/kg)
Diesel	2,5–5,7	816–840	45–55	42–45,95
Biodiesel de Soja	4,08–4,97	884–896	40–53	38,31–39,76
Biodiesel de Colza	4,2–4,5	837–886	41–52,9	36,55–40,5

É pertinente também citar o outro fator que assegura sua aplicação como combustível alternativo: a vantagem de reduzir a emissão de poluentes sobretudo os hidrocarbonetos, compostos aromáticos e os compostos CO (MONYEN e VAN GERPEN, 2001, LIANG *et al.*, 2006).

Cita-se ainda que ao considerar as emissões provenientes do biodiesel e do diesel, constata-se que, o diesel pode acarretar quatro vezes mais emissões de poluentes do que

o biodiesel convencional (KNOTHE, 2010). Entretanto, é preciso observar mais atentamente a questão relacionada à emissão de poluentes de um modo geral, pois há numerosos estudos mostrando que o emprego do Biodiesel ocasiona aumento na emissão de Óxidos de Nitrogênio (NOx), como descrito na tabela a seguir, a qual possui um resumo de vários resultados encontrados na literatura sobre essa questão.

Tabela 2: Estatística dos efeitos do biodiesel puro na emissão e desempenho do motor (XUE *et al.*, 2011).

	Total de Referências	Aumento		Semelhante		Redução	
			(%)		(%)		(%)
Desempenho de energia	27	2	7,4	6	22,2	19	70,4
Emissão MP	73	7	9,6	2	2,7	64	87,7
Emissão de NOx	69	45	65,2	4	5,8	20	29,0
Emissão de CO	66	7	10,6	2	3,0	57	84,4
Emissão HC	57	3	5,3	3	5,3	51	89,5
Emissão de CO ₂	13	6	46,2	2	15,4	5	38,5
Composto aromático	13	-	-	2	15,4	11	84,6
Composto de carbonila	10	8	80,0	-	-	2	20,0

Existe também, além da atenção à emissão de poluentes, a necessidade da realização de procedimentos químicos, pois como já citado antes, algumas limitações técnicas como a alta viscosidade do óleo vegetal inviabilizam seu uso direto nos motores atuais (FUKUDA *et al.*, 2001; SHARMA *et al.*, 2008). Citam-se entre dificuldades do encontradas no biodiesel a baixa volatilidade, o número de cetano e a elevada viscosidade, cerca de 10 vezes mais alta que a do diesel.

A modificação química do óleo vegetal em biodiesel, e que leva principalmente a alteração dessa viscosidade (Tabela 3), é realizada por uma reação de transesterificação (COSTA, 2019, KNOTHE, 2010).

Tabela 3: Propriedades químicas e físicas de diferentes biodiesel antes e depois do processo de transesterificação (MCCARTHY *et al.*, 2011).

	Diesel	Canola	(Após a Transisterificação) Ester Metílico- Canola	Palma	(Após a Transisterificação) Ester Metílico- Palma	Sebo Bovino	(Após a Transisterificação) Ester Metílico- Sebo Bovino
Diesel kg/l @ 15 1C	0,83335	0,91	0,875–0,900	0,92–0,93	0,859–0,875	0,92	0,877
Poder Calorífico (MJ/kg)	45,9	39,78	40,07	39,3	41,3	40,05	39,9
Viscosidade (mm ² /s 300K)	3,86	37,7	3,5–5,0	36,8–39,6	4,3–6,3	N/A	4,47–4,73
Número de Cetano	40–58	39–44	41–52	42–52	50–70	N/A	58

Essas análises são complementadas pelo entendimento da constituição química do Biodiesel. Em relação a este ponto, são os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras que dão origem ao biodiesel, normalmente se convertem em Estéres Metílico de ácido Palmítico, Esteárico, Oléico, Linoléico e Linolênico, como os utilizados neste estudo e que serão detalhados na sessão seguinte juntamente com Diesel usado na formação das blendas. A figura seguir mostra a estrutura molecular típica para o óleo vegetal, o biodiesel e o óleo Diesel.

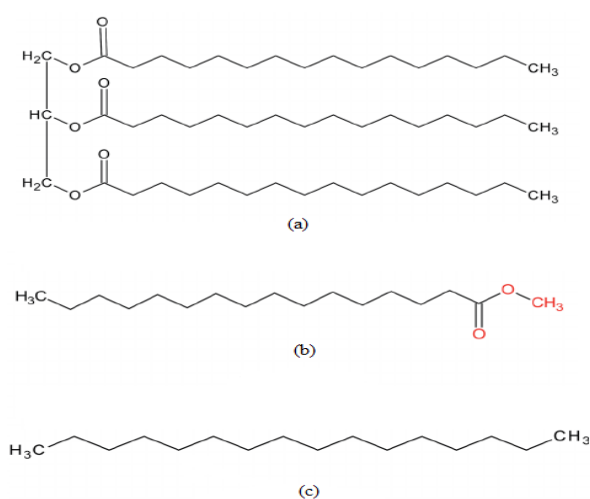


Figura 2: Estrutura molecular típica para o óleo vegetal (a), o biodiesel (b) e o óleo Diesel (c). (ROCHA, 2016).

2.2 BIODIESEL E DIESEL ESTUDADOS

O Biodiesel pode ser obtido por meio de diversas matérias primas como milho, palma, colza, sebo bovino, soja, etc. Mas as matrizes mais utilizadas no mundo são soja e colza, como já citado anteriormente, e foi essa posição de destaque que conduziu o interesse, ao longo das discussões deste trabalho, pelo Biodiesel de Soja e Colza. Mas vale ressaltar que o biodiesel oriundo das demais matrizes são diferentes apenas nas concentrações dos Ésteres Metílicos/Étilicos.

E quanto ao Diesel Comum (OD) que também foi abordado neste estudo, trata-se de um óleo Diesel típico e comercial e mesmo que se trate de recurso energético amplamente debatido, sua análise foi necessária para subsidiar as eestudo das blends.

Para obtenção das propriedades termodinâmicas dos combustíves (OD, SBD e RBD), foi realizado uma revisão da literatura onde foram obtidos os valores percentuais das frações dos componente majoritário, os quais podem ser analisados na Tabela 4 (PENG *et al.*, 2006). Também são apresentadas a Entalpia de formação ΔH_f^0 e o calor de combustão ΔH_c^0 experimentais de cada componente. A partir desses dados, foi possível implementar os cálculos computacionais que resultam nas propriedades termodinâmicas dos respectivos combustíveis.

Tabela 4: Propriedades termodinâmicas experimentais e frações percentuais das composições de OD, SBD e RBD (PENG *et al.*, 2006, ROCHA, 2016)

Fórmula	Molécula	OD	SBD	RBD	ΔH_f^0	ΔH_c^0	Referência
C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano	9.9	-	-	-399.59	-10047.3	[PROSEN <i>et al.</i> , 1945]
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano	9.9	-	-	-432.93	-10699.1	[PROSEN <i>et al.</i> , 1945]
C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano	9.0	-	-	-380.71	-9393.5	[PROSEN <i>et al.</i> , 1945]
C ₁₈ H ₃₈	Octadecano	7.5	-	-	-480.43	-12008.7	[PROSEN <i>et al.</i> , 1945]
C ₁₃ H ₂₈	Tridecano	7.2	-	-	-362.1	-8739.7	[PROSEN <i>et al.</i> , 1946]
C ₁₉ H ₄₀	Nonadecano	6.4	-	-	-504.24	-12662.6	[PROSEN <i>et al.</i> , 1945]
C ₂₀ H ₄₂	Eicosane	5.7	-	-	-521.94	-13316.4	[PROSEN <i>et al.</i> , 1945]
C ₁₂ H ₂₆	Dodecano	4.8	-	-	-328.02	-8090.6	[PROSEN <i>et al.</i> , 1945]
C ₁₉ H ₃₆ O ₂	EM Ácido Oléico	-	18.4	59.5	-727.64	-11832.00	[ROGERS e SIDDIQUI, 1975]
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	EM Ácido Esteárico	-	6.6	1.6	-680.29	-11336.80	[JOBACK e REID, 1987]
C ₁₉ H ₃₄ O ₂	EM Ácido Linoléico	-	47.7	21.5	-604.88	-11.690.10	[ROGERS e SIDDIQUI, 1975]
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	EM Ácido Palmítico	-	16.2	4.2	-1441.80	-10.107.00	[GERASIMOV et al, 1986]

2.3 ADITIVOS ESTUDADOS

Apesar das vantagens citadas, o biodiesel ainda enfrenta certos problemas que o colocam em desvantagem na comparação com o diesel fóssil, entres esse problemas citamos a oxidação e o valor do ponto de fluidez (Luz, 2013).

A oxidação está ligada a presença de ácidos graxos insaturados que formam o biodiesel e favorecem o processo. Esses mecanismos tem gerado grandes problemas à indústria pois comprometem o armazenamento do biodiesel a longo prazo. Como exemplo dessa dificuldade citamos a formação de gomas e borras que entopem filtros e sistemas de injeção do motor (TANG, 2008; BOUAID, 2007), ocorre ainda que produtos dessa oxidação podem levar a corrosão de componentes do sistema de combustível (LUZ, 2013).

Para minimizar esses problemas, a indústria recorre a compostos antioxidantes, que podem ser naturais e sintéticos, eles são adicionados ao biodiesel a fim de retardar ou reduzir os efeitos da oxidação (YASIN, 2015). As substâncias usadas para essa finalidade que tem recebido mais destaque em razão dos bons resultados são as fenólicas (KNOTHE *et al.*, 2010), pois sua atividade antioxidante se deve principalmente às propriedades redutoras da sua estrutura química, que lhe conferem a capacidade de neutralizar os radicais livres (LUZ, 2013).

Entre essas substâncias selecionamos o Pirogalol (PY) como proposta de antioxidante sintético e um ácido fenólico, o Ácido Gálico (GA), como exemplo de antioxidante natural para a discussão no presente trabalho.

Em relação comportamento em baixas temperaturas, o biodiesel manifesta a formação de núcleos de cristais parafínicos observáveis, a temperatura em que esse processo se inicia é chamada ponto da névoa. Em temperaturas abaixo desse valor, os cristais podem formar aglomerados vez maiores e limitar o fluxo do biodiesel, essa nova

temperatura em que o fluxo é prejudicado é chamada Ponto de fluidez (PF) (HOEKMAN, 2012).

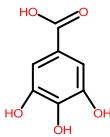
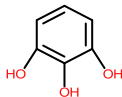
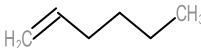
O PF pode ser melhorado com a adição de Diesel Comum, contudo essa melhoria apenas se mostra eficaz em concentrações de até 30% (DUNN, 1996). Significa que é necessário uma alteração que promova a melhoria das propriedades do biodiesel a baixas temperaturas e altas concentrações de diesel. Essas alterações podem ser promovidas por aditivos que bloqueiam o crescimento cristalino e a aglomeração que dá origem às ceras, chamados de depressores do ponto de fluidez, sendo o grupo dos copolímeros de etileno um dos mais utilizados (PINTO, 2005) e neste trabalho foi empregada a Olefina (OL).

Os três compostos aditivos (GA, PY e OL) objetos de estudo nesse trabalho foram selecionados em função da disponibilidade de testes experimentais já realizados. Estes resultados auxiliam na construção de uma proposta metodológica teórica para avaliação de aditivos do biodiesel, como a iniciada nessa proposta de tese.

Na Tabela 5, estão listados os aditivos usados neste trabalho, bem como suas fórmulas estruturais, que serviram de base para realização dos procedimentos de modelagem molecular. Trata-se de aditivos comerciais e cujas formulações e usos já são razoavelmente conhecidos (LUZ, 2013).

Vale citar que os cálculos para estimar os efeitos dos aditivos considerou que eles foram inseridos no biodiesel à concentração de 1% V/V, tendo por base metodológica os padrões internacionais para aditivos (EU-28, 2017).

Tabela 5: Biodiesel Aditivos analisados neste trabalho (Luz, 2013).

Aditivo	Fórmula molecular	Densidade	Concentração	Fórmula estrutural
Ácido Gálico (GA)	$C_7H_6O_5$	1,45 g/cm ³	1%	
Pirogallol (PY)	$C_6H_6O_3$	1,7 g/cm ³	1%	
Olefina (OL)	C_6H_{12}	0,94 g/cm ³	1%	

O capítulo seguinte reúne os pressupostos metodológicos em que o trabalho se baseou, por meio da discussão sobre os mecanismos de Química Quântica Computacional usados neste trabalho.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA DA PESQUISA

O capítulo anterior introduziu de maneira mais abrangente alguns pontos abordados neste estudo, apresentando o Biodiesel como recurso energético viável mesmo com as citadas limitações técnicas. Também foram abordados aspectos moleculares e composicionais do Biodiesel, Diesel Comum juntamente com os aditivos analisados.

Neste capítulo, serão abordados, de maneira mais específica, alguns aspectos relacionados à metodologia utilizada na pesquisa, apresentando os recursos computacionais, bem como a teoria que subsidia esse tratamento.

3.2 PRINCÍPIOS DE QUÍMICA QUÂNTICA E DFT

Neste capítulo, serão apresentadas, de maneira resumida, algumas teorias da Mecânica Quântica que embasam Química computacional. São recursos amplamente empregados nos últimos anos para a modelagem de sistemas químicos buscando conhecer suas propriedades fundamentais.

Equação de Schrodinger independente do tempo

Quando Erwin Schrodinger publicou seu trabalho sobre Mecânica Quântica em 1926, ele conciliou a teoria ondulatória de De Broglie com uma Função de onda Clássica. Neste trabalho fomos apresentados a uma função de coordenadas que se relacionava ao estado da partícula, mas que embora dependesse de X e t , ela tem a forma de uma função de onda $\Psi(t,x)$, para o caso unidimensional. E em casos de sistemas estacionários, onde a energia potencial V não depende do Tempo, somente da posição, a função de onda se apresenta como solução da seguinte Equação de Schrodinger

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (3.1)$$

Em que H é o operador Hamiltoniano do sistema e nele estão contidas as informações sobre energia e demais condições necessárias para a descrição do sistema quântico. A equação xx é uma equação diferencial de segunda ordem, que mediante o uso do método das separações de variáveis pode ser resolvido para sistemas monoelétrônicos, como ocorre com o átomo de hidrogênio.

Para sistemas de muitos elétrons, a solução analítica se torna impraticável e a solução é recorrer a ferramentas que façam uso de aproximações numéricas.

A aproximação de Born-Oppenheimer

Uma das primeiras aproximações para sistemas multieletrônicos é aproximação de Born-Oppenheimer, este formalismo se apoia no fato de que o núcleo sendo mais pesado que o elétron conduz a suposição de que os elétrons se movimentam em um campo criado pelo núcleo.

Isso ocorre pois o movimento do núcleo é mais lento que o dos elétrons, a principal vantagem dessa abordagem é poder desmembrar o movimento eletrônico do núcleo. Assim um hamiltoniano para n elétrons tem a forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \vec{\nabla}_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} - \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.2)$$

Na equação acima, os núcleos estão representados pelos índices α e β , enquanto os elétrons por i e j . De tal modo que os dois primeiros termos dessa equações correspondem aos operadores de Energia Cinética, para o núcleo e para os elétrons respectivamente.

E observando os índices, verifica-se que o terceiro termo descreve a repulsão nuclear, por meio do operador de Energia Potencial. A atração núcleo-elétron também dá

origem a um operador no quarto termo, e o último termo quantifica a operador ligado à repulsão elétron-elétron.

Na aproximação proposta, os termos relacionados aos elétrons podem ser dissociados do núcleo, e este tem sua energia cinética suprimida dado seu baixo de movimento. Assim o operador se torna exclusivamente eletrônico e vale

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} - \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

E adoção de um núcleo aproximadamente em repouso, leva a um valor de repulsão nuclear constante dado pelo operador energia potencial de repulsão núcleo-núcleo (nn) dado por

$$V_{nn} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (3.4.)$$

A partir de dessas aproximações, a energia eletrônica E_{el} adicionada à contribuição nuclear, resultada na energia potencial U para o sistema, ou seja

$$U = E_{el} + V_{nn} \quad (3.5)$$

E quantidade E_{el} será oriunda de uma Equação de Schrodinger eletrônica na forma

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (3.6)$$

Ainda que isso consista num formalismo facilitador, a Equação De Schrodinger eletrônica não permite solução analítica, de modo que a introdução de soluções aproximadas tem sido muito útil, uma delas é a proposta por Hatree, ou a teoria de Hatree-Fock. Nesse formalismo, a função de onda é usada não para descrever um orbital atômico ϕ , mas um orbital molecular ψ , e este é descrito como combinação linear dos orbitais atômicos, sendo que as funções ϕ são soluções de um sistema de equações de Schrodinger. Na forma de combinação linear o orbital molecular é descrito por

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (3.7)$$

Na prática, esses os orbitais moleculares eram encontrados segundo métodos numéricos para resolver as integrais, agora chamada integrais de Hatree-Fock. Também foi proposta uma forma representação desse orbitais, por um meio da combinação linear de um conjunto de funções conhecidas (χ_μ), e ajustadas pelos coeficientes $C_{\mu i}$ assim o orbital assume a forma

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.8)$$

Essas funções conhecidas passaram a ser chamadas de funções de base. Portanto, a dificuldade passou a ser a determinação de $C_{\mu i}$.

Uma proposta de mudança de abordagem do problema foi feita Kohn e Hohenberg, que abandonou as funções de onda e passa a utilizar os funcionais de densidade eletrônica, uma abordagem com Teoria do Funcional da Densidade (do inglês Density functional theory-DFT).

Nesse formalismo as propriedades dos átomos ou moléculas podem ser obtidas a partir da sua densidade eletrônica (Botti, 2006). Em seguida, Kohn e Sham sugeriram ser possível separar a energia eletrônica em funcionais distintos como na equação a seguir

$$E = E^T + E^V + E^j + E^{xc} \quad (3.9)$$

Onde,

E^T - termo de energia cinética

E^V - termo que descreve as energias potenciais

E^j - termo para a repulsão elétron-elétron

E^{xc} - termo de troca-correlação nas interações elétron-elétron

Os três primeiros termos estão relacionados às energias clássicas do sistema, é o termo E^{xc} , que apresenta o incremento de fato à teoria por incorporar o elemento de correlação entre os elétrons. Neste sentido, trata-se do elemento responsável por aproximar a solução da energia exata do sistema.

A partir disso surgem propostas de funcionais particulares que resultam nesses valores de energia, alguns em especial incorpora soluções de uma parte exata a uma parcela aproximada, dando origem a um funcional híbrido de troca correlação. Entre essas soluções está o funcional E_{B3lyp}^{XC} , uma das mais exitosas aproximações quando associada a um adequado conjunto de funções de base, sendo útil para obter parâmetros como energia de atomização, comprimento de ligações e frequências vibracionais (CURTISS, 1999), essas informações são utilizadas na elaboração do formalismo estatístico e obtenção da função de Partição descrita na próxima sessão .

3.4 FUNÇÃO DE PARTIÇÃO CANÔNICA E POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

É possível descrever a relação entre as propriedades microscópicas da matéria (moléculas) e as macroscópicas, um dos conceitos fundamentais para esse enlace é a Distribuição de Boltzmann. Este procedimento estatístico permite realizar previsões sobre o número de possíveis estados em que um sistema pode ser encontrado.

Outro conceito igualmente relevante é a Função de Partição Canônica, um análogo da função de Onda para as informações termodinâmicas do sistema. Para compreender essa conexão é importante lembrar que a energia total de uma molécula é dada pela soma das contribuições dos diferentes modos de movimento

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^T + \varepsilon_i^R + \varepsilon_i^V + \varepsilon_i^E \quad (3.10)$$

onde cada parcela denota uma contribuição do movimento para a energia total

ε_i^T movimento de translação

ε_i^R movimento de rotação

ε_i^V movimento de vibração

ε_i^E contribuição eletrônica,

Essas quantidades podem possuir expressões analíticas exatas para um gás poliatômico. Conhecidas essas contribuições é possível escrever a energia total ε_i , e que por sua vez se relaciona à Função de Partição canônica Q por

$$Q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (3.11)$$

Com $\beta = \frac{1}{kT}$, e k sendo a constante de Boltzmann e T a temperatura.

A partir disso é possível realizar a conexão com propriedades macroscópicas do sistema, sendo a inicial, por se tratar de um Ensemble Canônico, a obtenção da Energia Livre de Helmholtz F dada por

$$F = -kT \ln Q \quad (3.12)$$

Subsequente a este resultado, outras propriedades termodinâmicas importantes passam a ser obtidas, como a Entropia S

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (3.13)$$

E a energia Interna

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \quad (3.14)$$

A partir da qual podem ser calculadas a Entalpia H e a Energia Livre de Gibbs G utilizadas neste trabalho

$$H = U + PV \quad (3.15)$$

e

$$G = H - TS \quad (3.16)$$

3.5 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Esta etapa corresponde à fase de implementação de rotinas computacionais para a realização dos cálculos das propriedades antes citadas. Vale destacar que as simulações realizadas representam fenômenos que ocorrem nas etapas de pré-ignição desses combustíveis, uma vez que foram realizados cálculos para temperaturas na faixa de 0,5K até 1500K sob pressão de 1 atm, de modo que na fase de admissão dos combustíveis na câmara de combustão as temperaturas variam de 298,15K até 483K, com esta última sendo aproximadamente a temperatura de autoignição (TURNS, 2013).

Durante a modelagem molecular, primeiramente foi feita a análise conformacional das geometrias moleculares de cada componente majoritário dos combustíveis e as moléculas de aditivos, o que consiste na primeira minimização de energia dessas estruturas. Para isso, utilizou-se o método clássico da Mecânica Molecular (MM+) e o software Hyperchem 7.5 (NETO *et al.*, 2019).

Nesta etapa, os ângulos de ligação e torção, além dos comprimentos de ligação de todos os componentes, são perturbados randomicamente a fim de encontrar a configuração de menor energia.

Em seguida, deu-se início a segunda otimização das geometrias moleculares, dessa vez no software *Gaussian* (*Gaussian 09W*, 2009). Nessa otimização os cálculos foram baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), empregando o funcional B3LYP (NETO, 2015) juntamente com as funções de base dadas por 6-31+(d) e 6-311+g(d) (WODRICH *et al.* 2012). Esse método foi escolhido pelos bons resultados obtidos com grandes moléculas composta por átomos de Carbono e Hidrogênio (RAGHAVACHARI *et al.* 1997).

O método composto CBS-QB3 também foi utilizado nos cálculos de otimização, a fim de comparar a precisão de ambos os métodos quânticos, uma vez que o CBS-QB3,

de acordo com a literatura, é recomendável para predições termodinâmicas por ser capaz de reduzir os erros no cálculo das energias de moléculas orgânicas (YOUNG, 2001).

Assim, a segunda otimização da geometria fornece o mínimo global de energia para cada um dos componentes majoritários de SBD, RBD e OD, bem como para as moléculas dos aditivos (GA, PY e OL). A figura 3 representa a execução do método iterativo, aplicado a uma das moléculas deste trabalho (Éster Metílico do Ácido Palmítico), e que busca a energia de menor valor (otimização).

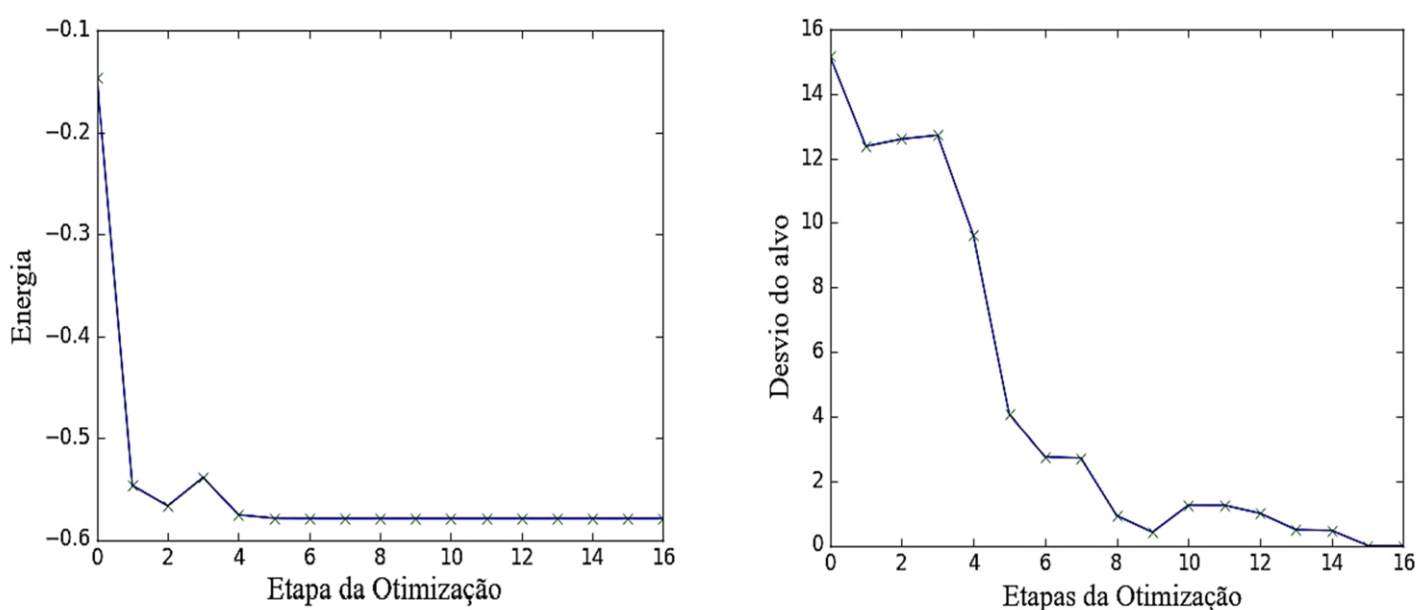


Figura 3: Diagrama de monitoramento da Otimização geométrica do Éster Metílico do Ácido Palmítico.

Por fim, tem-se a etapa dos cálculos de frequências *Raman* onde se obteve as propriedades termodinâmicas analisadas nesse trabalho. O cálculo nessa etapa utiliza-se do mesmos funcionais e funções de base citadas na etapa anterior, contudo, vale ressaltar que para tal predição considera-se o modelo do gás monomolecular poliatômico onde para cada componente majoritário dos combustíveis investigados foi gerada a sua respectiva função de partição de acordo com o ensemble canônico da termodinâmica estatística (McQuarrie and Simon, 1999).

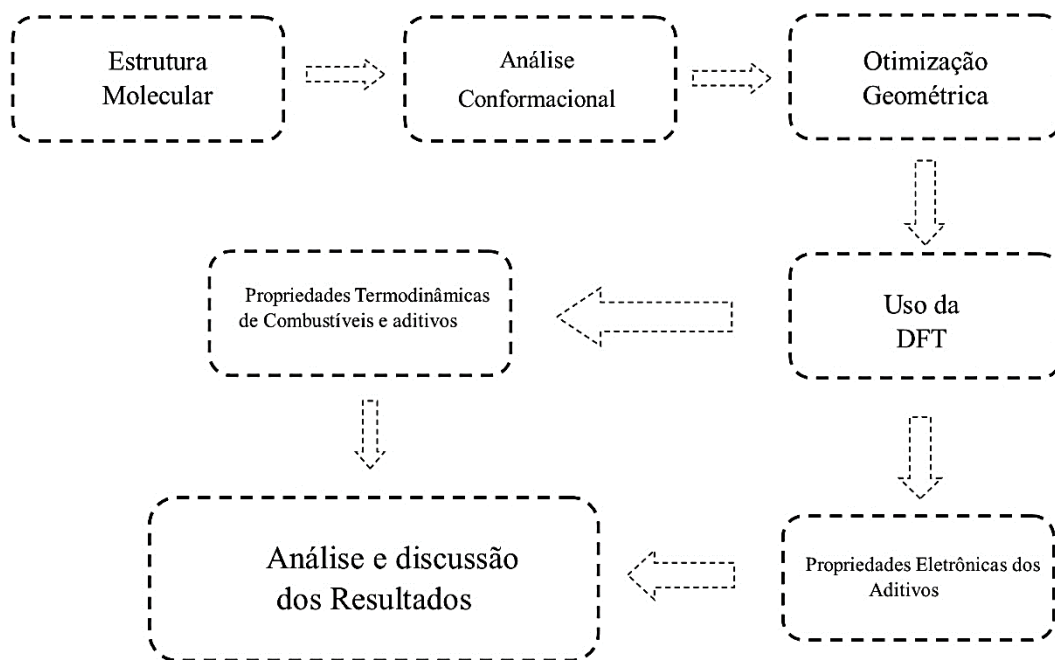


Figura 4: Fluxograma representando a execução dos cálculos que resultam nas propriedades termodinâmicas e eletrônicas estudadas.

Após a simulação individual de cada molécula, foram calculadas as médias ponderadas das propriedades termodinâmicas de cada componente, como mostrado na equação 3.8, para então representar as propriedades das misturas resultantes (TURNS, 2013; MORAD *et al.* 2000). Assim, uma propriedade média w de uma mistura gasosa, cujos componentes estão à proporção mássica x_i e possuem w_i como valor da referida propriedade, será dada por:

$$w = \sum_{i=1}^n x_i w_i \quad (3.17)$$

Vale notar também que as simulações realizadas baseiam-se em sistemas gasosos não-interagentes, o que pode ser uma boa aproximação para descrever as propriedades de combustíveis mais pesados durante a sua etapa de injeção na câmara de combustão, uma vez que neste estágio, ocorrem súbitas elevações da temperatura, seguida de injeção com

redução da densidade volumétrica provocando a diminuição das interações intermoleculares (NETO, 2015).

Ressalte-se ainda que na fase dos cálculos computacionais, não foram encontradas frequências imaginárias, indicando que as estruturas foram bem otimizadas e se encontram em um mínimo global de energia (NETO et al., 2019).

Por fim, e em complemento às análises das propriedades termodinâmicas, é útil verificar como essas propriedades evoluem entre os estágios que antecedem sua injeção na câmara de combustão e a queima propriamente dita.

Para essa verificação, define-se a grandeza W que representa as propriedades termodinâmicas como a H , G e S . Após isso, calcula-se a variação ΔW dessa grandeza, cujos pontos correspondem ao valor da propriedade à temperatura ambiente ($T=298,15K$) e o segundo ponto se refere à temperatura de autoignição ($T=483K$).

Os dois momentos citados, inicial e final, ocorrem à pressão de 1 atm. Desse modo, constroem-se a seguinte propriedade.

$$\Delta W = W_f(T = 483K) - W_i(T = 298,15K) \quad (3.18)$$

No estudo dos aditivos, em função da pequena variação das propriedades verificadas após a introdução dos aditivos estudados, foi aplicado um teste estatístico para análise de médias correlacionadas, sendo utilizado um teste T , para médias pareadas com nível de significância igual a 5%, isto é, $\alpha=0,05$ (KALLNER, 2017).

Esse teste foi empregado para verificar se houve mudanças significativas nas médias das propriedades termodinâmicas após a introdução dos aditivos, criando um cenário do tipo “antes e depois” para cada propriedade analisada.

Em relação à obtenção das propriedades eletrônicas dos aditivos, foram utilizados espectros na faixa do ultravioleta, embora muitas moléculas orgânicas sejam transparentes à essa faixa de frequências, as transições eletrônicas são reveladas.

Desse modo, propriedades como informações do orbitais de fronteira, o mais alto orbital molecular ocupado (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) passam a ser conhecidas, juntamente com a lacuna (no inglês *Gap*) de energia que existe entre eles.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREDIÇÃO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO E COMBUSTÃO DOS COMPONENTES MAJORITÁRIOS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS (SBD E RBD) E DO DIESEL COMUM (OD)

A fim de estabelecer uma metodologia para predição teórica das propriedades termodinâmicas dos combustíveis em estudo e suas misturas, é oportuno comparar propriedades calculadas teoricamente com valores obtidos experimentalmente. Nesse caso, as grandezas a seguir, a Entalpias de formação e Combustão, serviram para indicar a qualidade da modelagem realizada para os componentes do Diesel e Biodiesel, através da análise do erro percentual relativo (NETO *et al.*, 2019)

$$Er(\%) = \left(\frac{\Delta H_{f\text{ exp}}^0 - \Delta H_{f\text{ teo}}^0}{\Delta H_{f\text{ exp}}^0} \right) \times 100\% . \quad (4.1)$$

Sendo a Entalpia de formação obtida por

$$\Delta H_f^0 = 2600 (E_j + ZPE_j + \text{correções térmicas} + \sum_i \beta_i C_i) \quad (4.2)$$

Onde E_j e ZPE_j são a energia eletrônica e a Energia do ponto zero, respectivamente. Os outros termos são a correção térmica para a Entalpia e as correções atômicas para os átomos H, C e O (OSMONT, 2007).

A partir dos valores de Entalpia de formação também foi possível calcular uma Entalpia de Combustão, ou simplesmente Calor de Combustão. É importante citar que nessa análise foi adotado o modelo de combustão completa em condições padrões de pressão e temperatura, portanto utilizando equações na forma

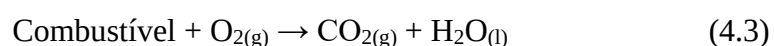


Tabela 6: Entalpia de formação calculada para os componentes dos combustíveis e o erro percentual relativo (T = 298,15K, P = 1atm).

<i>Molecule</i>	<i>B3LYP</i> 6-31+g(d)	<i>Er</i> (%)	<i>B3LYP</i> 6-311+g(d)	<i>Er</i> (%)	<i>CBS-QB3</i>	<i>Er</i> (%)
Pentadecano	-385,49	10,10	-400.92	6.05	-399.59	6,81
Hexadecano	-421,62	7,60	-438.18	3.97	-432.93	5,12
Tetradecano	-371,84	7,80	-381.52	5,40	-380,71	5,60
Octadecano	-472,29	6,55	-484.67	4,11	-480,43	4,94
Tridecano	-347,10	8,10	-363.08	3,87	-362,10	4,13
Nonadecano	-502,23	5,40	-510.14	3,91	-504,24	5,02
Eicosane	-513,03	7,81	-522.44	6,12	-521,94	6,21
Dodecano	-326,24	6,60	-331.76	5,02	-328,02	6,09
Diesel Total	-453,27	7,06	-466.62	4,88	-463,59	5,05
EM Ácido Oléico	-756,58	3,97	753,37	3.53	-673,57	7,43
EM Ácido Esteárico	-715,75	5,21	718,35	5,59	-637,70	6,26
EM Ácido Linoléico	-550,68	8,96	576,68	4,66	-543,84	10,09
EM Ácido Palmítico	-1292,71	10,34	1333,17	7,53	-1346,06	6,64
SBD Total	-740,76	6,04	-761,62	3,39	-723,84	8,18
RBD Total	-714,30	0,81	-720,42	0,83	-658,15	7,88

Tabela 7: Entalpia de combustão calculada para os componentes dos combustíveis e o erro percentual relativo (T = 298.15K, P = 1atm).

Molécula	B3LYP 6-31+g(d)	Er(%)	B3LYP 6-311+g(d)	Er(%)	CBS-QB3	Er (%)
Pentadecano	-10085,51	0,38	-10070,08	0,22	-10071,41	0,23
Hexadecano	-10728,38	0,27	-10711,82	0,11	-10717,07	0,16
Tetradecano	-9420,16	0,28	-9410,48	0,18	-9411,29	0,18
Octadecano	-12035,71	0,22	-12023,33	0,12	-12027,57	0,15
Tridecano	-8765,90	0,29	-8749,92	0,11	-8750,90	0,12
Nonadecano	-12684,77	0,17	-12676,86	0,11	-12682,76	0,15
Eicosano	-13352,97	0,27	-13343,56	0,20	-13344,06	0,20
Dodecano	-8107,76	0,21	-8102,24	0,14	-8105,98	0,19
Diesel Total	-11573,89	0,27	-11560,54	0,15	-11563,57	0,18
EM Ácido Oléico	-11858,41	0,22	-11861,62	0,25	-12093,80	2,21
EM Ácido Esteárico	-12185,24	7,48	-12182,64	7,46	-12133,24	7,02
EM Ácido Linoléico	-11778,32	0,75	-11752,32	0,53	11838,12	1,26
EM Ácido Palmítico	-10250,30	1,41	-10209,82	1,01	-10758,42	6,4
SBD Total	-11546,66	1,24	-11525,80	1,06	-11563,58	1,39
RBD Total	-11501,77	0,53	-11495,66	0,48	-11557,93	1,02

É observado nos resultados acima que de um modo geral, o método B3LYP/6-311+g(d) apresentou os menores erros nos cálculos das entalpias de combustão. Este método representa melhoras no nível de teoria do cálculo proposto por Osmont (2007) e Santos (2011). Vale observar que a combustão calculada mostrou que o OD tem maior poder de combustão, porém, não muito superior que os biocombustíveis SBD e RBD, tal como descrito na Tabela 1.

Em relação aos resultados da combustão, os erros resultam prioritariamente das aproximações referentes ao modelo de combustão completa, uma vez que, durante essa reação, outras espécies químicas como H_2 , OH, CO, H, O, N e NO podem ser formadas por dissociação dos produtos da queima (CO_2 , H_2O e N_2) do OD, SBD e RBD (Turns, 2013).

Vale citar a escassez de dados experimentais para as moléculas dos componentes do Biodiesel. Essa dificuldade em realizar a queima controlada de componentes do biodiesel já foi atribuída ao alto peso molecular dos ésteres metílicos que o compõem (Osmont, 2007) levando à falta de maiores dados desses compostos na literatura.

Uma vez identificando o método B3LYP/6-311+g(d) como o de maior exatidão, foram realizadas simulações para identificar as propriedades termodinâmicas para diferentes temperaturas. Assim, pode-se obter propriedades para o SBD, RBD e OD, bem como das misturas desses dois tipos de biodiesel em diesel, formando as blendas. Todas as propriedades foram descritas em função da temperatura (0,5K – 1500K), desse modo, tem-se como resultado os efeitos do aumento de temperatura. Maior atenção é dada na discussão das propriedades às temperaturas de 298,5K e 483K, indicado na Equação 3.9, faixa que correspondente à injeção do diesel e biodiesel na câmara de combustão de motores que operam no ciclo diesel.

4.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Entalpia

Tendo em vista que os resultados das simulações representam um aquecimento isobárico, pode-se dizer que a variação da Entalpia mostrada na Figura 5 é uma medida do calor recebido pelo combustível ao elevar sua temperatura. Assim, pode-se observar que as curvas referentes aos biocombustíveis (RBD e SBD) são mais inclinadas, apresentando maiores variações se comparadas ao do OD. Portanto, estes resultados indicam que os biocombustíveis requerem mais calor para seu aquecimento, logo, a relação entre as entalpias e variações de entalpia dos combustíveis investigados estão de acordo com a seguinte sequência: $H_{RBD} > H_{SBD} > H_D$.

Na faixa de temperatura vai de 298,15K até 483K, os resultados encontrados para os biocombustíveis revelam que para o SBD o aumento de entalpia é de 12,24% enquanto que para o RBD o aumento é de 12,16%. Por outro lado, para o diesel essa grandeza cresce 11,54% nessa faixa de temperatura.

Na análise das blends, cujas variações de entalpias são mostradas na Figura 6 para diferentes proporções de biodiesel nas composições, verificou-se que a adição de biocombustível no Diesel comum promove um aumento gradativo das entalpias e suas variações, em outras palavras, o diesel aditivado com biodiesel requer mais energia para seu aquecimento. O RBD esboça as maiores variações de Entalpia nessa faixa de temperaturas para as concentrações avaliadas.

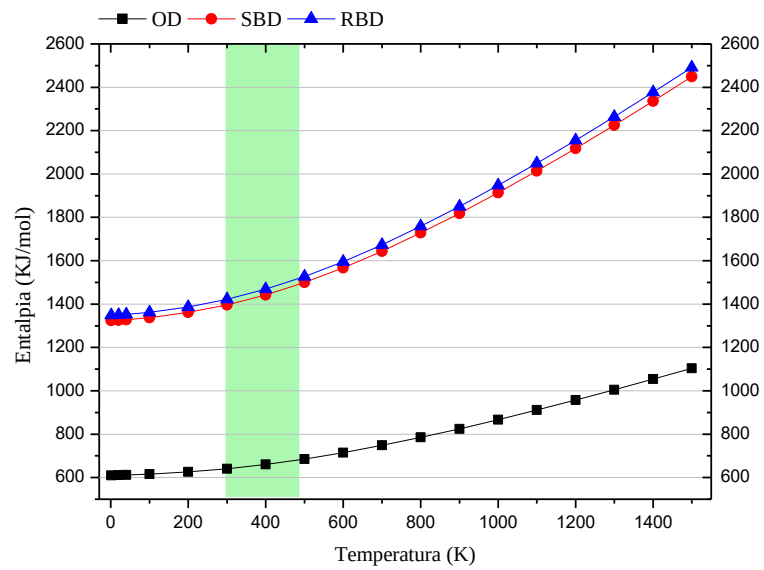


Figura 5: Entalpia em função da temperatura para os OD, SBD e RBD.

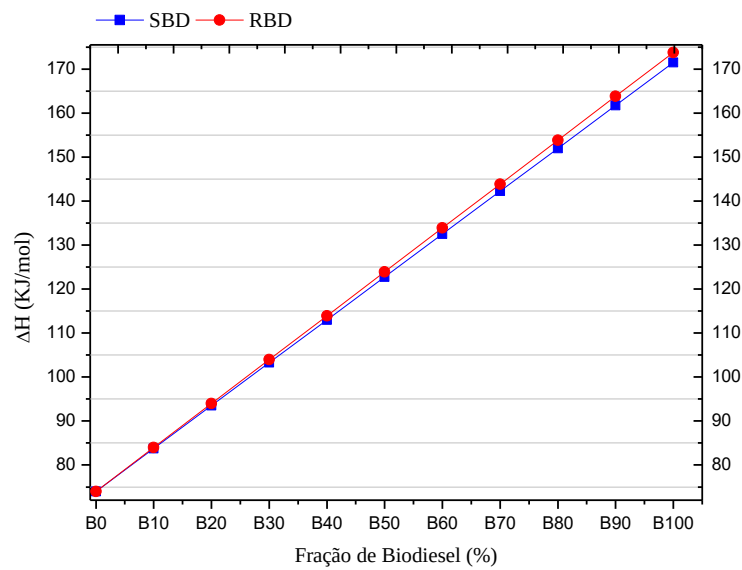


Figura 6: Variação da Entalpia entre 298,15K e 483K em função da concentração de SBD e RDB

Uma importante associação que decorre desse fato está relacionada ao número de Cetano (NC) um recorrente indicador da qualidade do combustível. Nessa análise, o tempo transcorrido entre a admissão do combustível e sua combustão é chamado de Retardamento da Ignição (R_i) ou atraso da ignição, que se relaciona ao número de Cetano por (KNOTHE *et al.*, 2010)

$$NC = 83,99(R_i - 1,512)^{-0,658} + 3,547 \quad (4.4)$$

Lembrando que as duas formas de biodiesel mostradas apresentaram maiores demandas de energia para aquecimento em relação ao diesel, então funcionam como redutoras do número de Cetano na formação das blends. Além disso, estudos já demonstraram que um baixo número de Cetano aumenta a emissão de poluentes e pode levar a perda de potência e eficiência (ROCHA, 2016).

Entropia

Similarmente à entalpia, também foi realizada a análise termodinâmica da Entropia dos OD, SBD e o RBD. Tal informação corresponde a uma medida dos graus de liberdade das moléculas na composição de cada combustível, o que macroscopicamente é proporcional ao aquecimento dos mesmos, bem como sua volatilidade, pois quanto maior a variação de entropia, mais graus de liberdade seus componetes apresentam.

Na figura 7 é mostrada a variação de S para os três combustíveis estudados, todos a temperaturas entre 0,5K e 1500K, de onde se pode observar que os valores dessa propriedade se mantiveram sempre maiores para os SBD e RDB.

Tal efeito é esperado, uma vez que a S é função também do número de átomos presentes nos componentes moleculares dos combustíveis, de modo que as moléculas de ésteres metílicos presentes no biodiesel elevam essa propriedade mais rapidamente.

Essa uma análise que complementa as anteriores, pois caracteriza os biocombustíveis como menos suscetível ao aquecimento, valendo ainda a relação $S_{RBD} > S_{SBD} > S_D$.

Repetindo o que foi realizado nas duas análises anteriores, discute-se os efeitos do aumento da S quando a temperatura passa de 298,15K para 483K, e encontrou-se que o SBD tem um aumento de 44,75%, o RBD aumenta 47,55% o valor dessa propriedade, já no OD ela cresce 38,9%. E com a formação das blendas ocorre o aumento da S à medida que os biocombustíveis são inseridos na mistura.

Sobre a variação de S no estágio de injeção de combustível na câmara de combustão (298,15K-483K), verificou-se que adição de biocombustível leva ao aumento dessa variação, sendo esse aumento mais expressivo para as misturas com RBD (Figura 8).

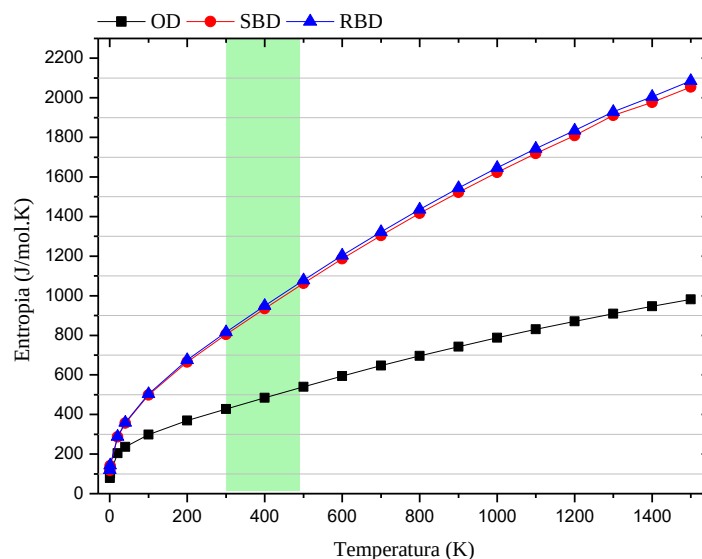


Figura 7: Entropia em função da temperatura para os OD, SBD e RBD.

É conhecido que um alto valor de Entropia resulta de que muitos estados estão termicamente acessíveis e ocupados. Para um gás ideal, isso implica dizer que mais energia é solicitada para conduzir as variações de energia no biodiesel.

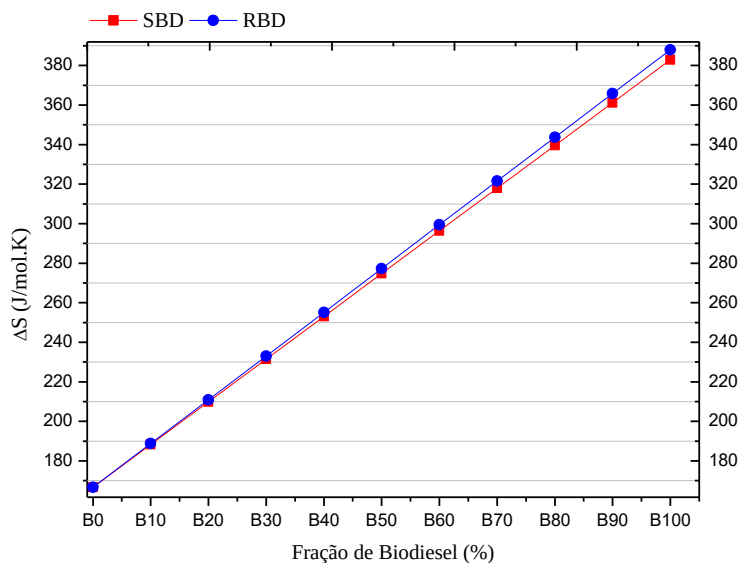


Figura 8: S entre 298,15K e 483K em função da concentração de SBD e RBD.

Em relação ao desempenho dos combustíveis, a adição de biodiesel ao Diesel aponta novamente para uma redução do número de Cetano, seguida de uma elevação da indisponibilidade de energia. E esses fatores combinados resultam na redução do calor de combustão.

Energia Livre de Gibbs

Quando aplicada a varredura de temperaturas para o potencial termodinâmico Energia Livre de Gibbs (G), percebe-se uma redução desse parâmetro, uma vez que $G = H - ST$. Sabe-se que G é a quantidade de energia para a realização de trabalho útil pelo sistema (TURNS, 2013).

No entanto, com o aumento da temperatura, a quantidade ST , que compõe a Energia Livre de Gibbs se torna maior que a Entalpia H , gerando valores negativos para G , isto se iniciou entre 1100K e 1200K para estes três combustíveis e se manteve desse modo até 1500K. A figura 9 notadamente aponta para maiores variações de G nos SBD e

RDB, fato associado ao avanço da S mais expressivo nos materiais que compõem os SBD e RBD.

Outro fato verificado no gráfico condizente com a teoria é que G sempre diminui com a temperatura, uma vez $S > 0$, e ainda tem-se que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (4.5)$$

Este conjunto de resultados mostrado até esse ponto indicam que nesse intervalo de temperatura o OD é mais suscetível ao aquecimento, pois demanda menos energia segundo as análises anteriores e é ainda mais espontâneo segundo a G . Um observado teórico coerente com a preferência deste combustível sobre os demais analisados neste estudo.

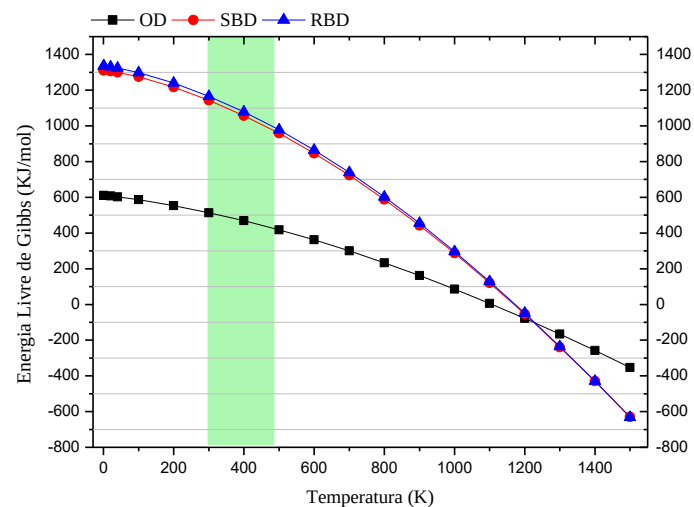


Figura 9: A energia livre de Gibbs em função da temperatura para OD, SBD e RDB.

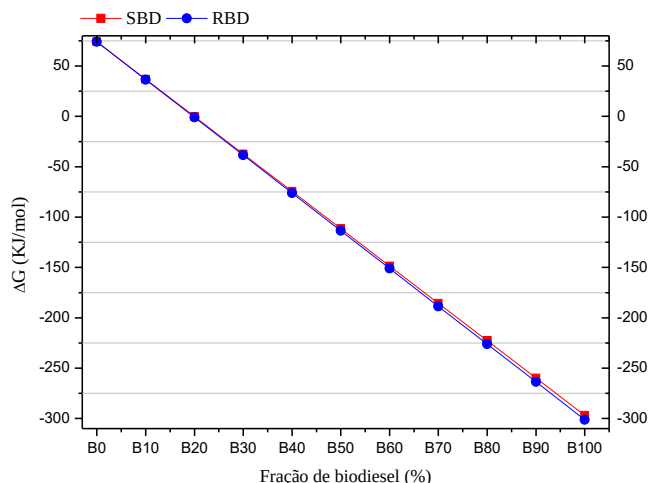


Figura 10: Variação da energia livre de Gibbs entre 298,15K e 483K em função da concentração SBD e RDB.

É oportuno salientar que a Eq. 4.5. também é indicador da reatividade do combustível e que esse parâmetro se mostrou maior para os biocombustíveis. A efetivação da queima, entretanto, acaba sendo influenciada pelo valor de energia necessária, o que nesse caso permanece menor para o Diesel.

Coefficiente de Expansão Adiabática

De posse dos valores de H , é possível calcular, via derivação numérica da entalpia H , os valores do calor específico (C) medido à pressão constante (C_p), pois $C_p = (\partial H / \partial T)_p$. Os arquivos de saída no resultado da simulação já fornecem o valor do calor específico medido a volume constante (C_v), desse modo foi possível calcular a razão C_p/C_v para ambos os biocombustíveis e o para o OD, uma importante propriedade que introduz a noção de graus de liberdade desses combustíveis e como esses graus variam com a temperatura.

Na figura 11, está o resultado dessa grandeza para os combustíveis. Vale citar que quanto menor os valores da razão C_p/C_v , aqui assinada como γ , maiores os graus de liberdade do composto.

Nesse estudo, as maiores variações desse coeficiente, e portanto dos graus de liberdade, ocorreram entre 100K e 400K. A partir dessa temperatura, apesar de C_P e C_V continuarem mudando com a temperatura, a razão entre eles se manteve praticamente constante para todos os combustíveis.

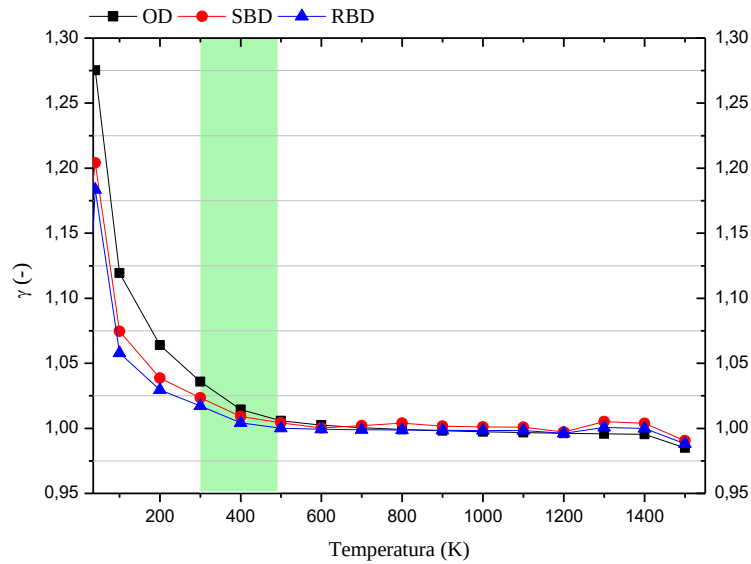


Figura 11: Coeficiente de expansão adiabática em função da temperatura para os OD, SBD e RBD.

Os resultados acima conduzem a uma propriedade muito importante para o estudo de combustíveis que descreve sua dureza e é muito utilizado na modelagem de combustíveis (Ebrahimi, 2011), o chamado módulo de Bulk dado em, KPa, por

$$\beta = 101.325 \text{ kPa} \times \frac{C_P}{C_V} \quad (4.6)$$

Essa propriedade é tanto maior quando maior for o valor de γ da figura 11 e os resultados experimentais disponíveis (para biodiesel), frequentemente, associam seu valor à emissão de compostos NOx (BOEMAN, 2004). Nos resultados desta pesquisa, o Módulo de Bulk revelou maior valor para o Biodiesel de Soja, permitindo escrever a relação $\beta_{\text{SBD}} > \beta_{\text{RBD}}$.

4.3 ANÁLISE TERMODINÂMICA E ELETRÔNICA DOS ADITIVOS

4.3.1 Cálculo do calor específico a pressão constante

Esta seção apresenta os resultados obtidos com os aditivos selecionados. Inicialmente, um dos resultados que merecem destaque é relacionado ao cálculo das frequências, pois não foram observadas frequências imaginárias. Isto indica que foi realizada uma modelagem com boa qualidade e que as estruturas estão em seu mínimo global de energia (NETO et al., 2019).

Ainda sobre a correta execução da modelagem, é pertinente comparar propriedades calculadas teoricamente com obtidas por meio de experimentos e assim avaliar o erro advindo do método empregado (NETO, 2019). Para estas moléculas, utilizamos o calor específico à pressão constante (C_p) para comparação entre os resultados. A diferença entre os valores experimentais e teóricos foi expressa por meio do erro percentual relativo, sendo que o maior erro encontrado foi de 4,81% para os cálculos da Olefina.

Tabela 8: Erro percentual relativo de C_p dos aditivos.

Aditivo	Experimental (J/mol.K)	Calculado (J/mol.K)	Er(%)
Ácido Gálico	$C_{p700K}=299,19$ [JOBACK e REID, 1987]	$C_{p700K}=301,31$	0,70%
Pirogalol	$C_{p483K}=222,40$ [JOBACK e REID, 1987]	$C_{p483K}=222,96$	0,25%
Olefina	$C_{p298.25K}=183,30$ [MAYHEW, 2013]	$C_{p298.25K}=174,47$	4,81%

Partindo para os resultados dos testes estatísticos, verifica-se que todas as propriedades termodinâmicas estudadas manifestaram diferenças estatisticamente significantes ($P < \alpha$) entre os grupos com e sem o aditivo, seguindo a concentração definida na metodologia. A tabela 9 reúne os resultados dos testes estatísticos.

Tabela 9: Teste T para as médias das propriedades termodinâmicas com aditivo.

Enthalpia	Combustível	Média (KJ/mol)	Valor de P	Conclusão
	SBD	1692,16	-	$P < \alpha$
	SBD+GA	1680,00	1,77023E-14	$P < \alpha$
	SBD+PY	1679,32	4,66E-14	$P < \alpha$
	SBD+OL	1683,30	4,19E-13	$P < \alpha$
	RBD	1722,56	-	$P < \alpha$
	RBD+GA	1710,10	1,75E-14	$P < \alpha$
	RBD+PY	1709,42	4,5E-14	$P < \alpha$
	RBD+OL	1713,40	3,75E-13	$P < \alpha$
Entropia	SBD	1125,77	-	$P < \alpha$
	SBD+GA	1119,84	3,3E-06	$P < \alpha$
	SBD+PY	1119,01	2,89E-06	$P < \alpha$
	SBD+OL	1120,20	1,91E-06	$P < \alpha$
	RBD	1141,33	--	$P < \alpha$
	RBD+GA	1135,24	3,17E-06	$P < \alpha$
	RBD+PY	1134,41	2,8E-06	$P < \alpha$
	RBD+OL	1135,60	1,86E-06	$P < \alpha$
Energia Livre de Gibbs	SBD	659,92	-	$P < \alpha$
	SBD+GA	653,48	1,60703E-07	$P < \alpha$
	SBD+PY	653,57	1,25906E-06	$P < \alpha$
	SBD+OL	656,35	0,000122128	$P < \alpha$
	RBD	675,36	-	$P < \alpha$
	RBD+GA	668,76	1,67431E-07	$P < \alpha$

	RBD+PY	668,85	1,24632E-06	$P < \alpha$
	SBD+OL	671,64	0,000105147	$P < \alpha$

A partir disso e sabendo que a inserção do aditivo altera significativamente a média de cada propriedade, torna-se importante discutir como as propriedades de cada um deles variam com a temperatura e assim discutir os efeitos dessas adições ao biodiesel.

Nos resultados mostrados na Tabela 9, pode-se observar que a inserção de aditivos nos dois tipos de biodiesel, reduz os valores dos potenciais termodinâmicos (H, S e G) tanto para o SBD e quanto para o RBD. É importante notar que, para os valores de entalpia e entropia, a capacidade dos aditivos reduzirem essas grandezas está de acordo com a dada sequência: $OL > GA > PY$, onde o OL se mostra como o aditivo que gera as maiores reduções dessas propriedades, enquanto que o Pyrogallol gera a menor redução.

Por outro lado, apesar de os aditivos também reduzirem os valores da energia livre de Gibbs do SBD e do RBD, tal redução é dada pela sequência: $OL > PY > GA$, onde o Ácido Gálico tem efeito menos expressivo que o do Piragalol. Esses efeitos serão melhor detalhados na seção a seguir.

4.3.2 Propriedades termodinâmicas em função da temperatura

Entalpia

Tendo verificado a boa concordância entre os valores teóricos e experimentais do C_p dos aditivos, mostrados anteriormente na Tabela 8, utilizamos o método B3LYP/6-31g(d,p) para obter os potenciais termodinâmicos para temperaturas na faixa de 0.5K – 1500K, o que permitiu conhecer os efeitos da temperatura nas propriedades termodinâmicas desses materiais.

Na Figura 12, estão as curvas de entalpia H para os três aditivos investigados, tal que é verificado como esse potencial evolui em função do aumento de temperatura. Como se trata de uma descrição isobárica, a variação de entalpia (ΔH) representa o calor recebido pelo aditivo ao elevar sua temperatura. E como resultado, verifica-se que os aditivos

antioxidantes demandam menos calor para seu aquecimento do que o redutor do ponto de fluidez, isto é, $H_{OL} > H_{GA} > H_{PY}$.

Quando analisados os efeitos da mistura desses aditivos com o Biodiesel de Soja e Colza (Figuras 13), na faixa de temperatura que vai de 298.15K até 483K, aproximadamente as condições de temperatura entre as etapas de injeção e auto-ignição dos combustíveis, verifica-se que ocorre a redução na variação de Entalpia dos biocombustíveis SBD e RBD quando os mesmos são misturados aos aditivos. Contudo, maior redução foi verificada para a mistura entre o Biodiesel de Colza e o antioxidante Pirogalol (RBD+PY), para o qual se obteve $\Delta H = 104,27$ KJ/mol.

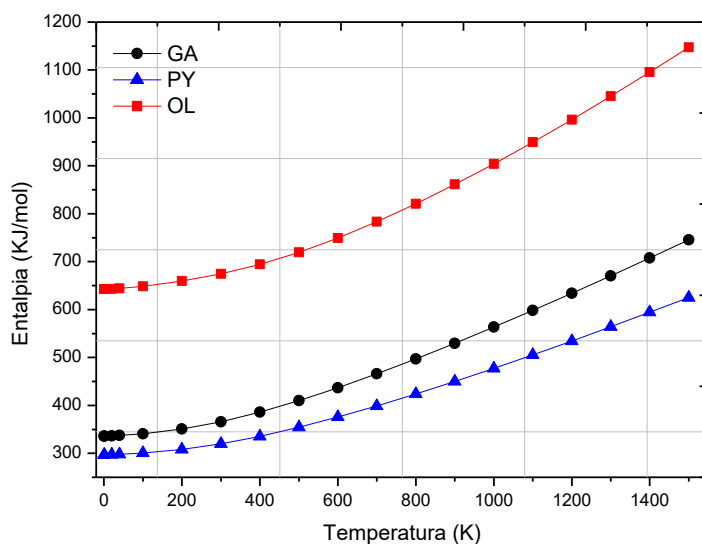


Figura 12: Entalpia em função da temperatura para os GA, PY e OL.

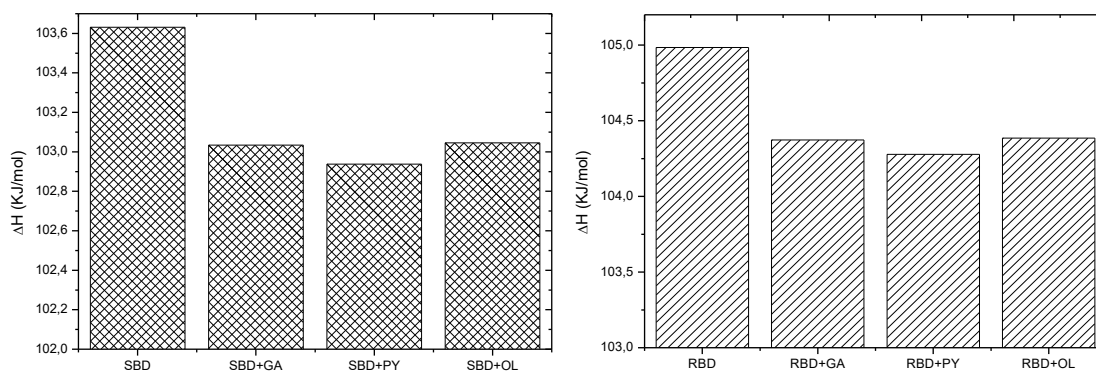


Figura 13: $\Delta H_{298,15K}^{483K}$ em relação ao aditivo utilizado.

Entropia

Outra propriedade que complementa essa descrição do comportamento termodinâmico dos aditivos é a Entropia (S), pois ela descreve a energia entrópica associada aos graus de liberdade dos combustíveis e aditivos, sinalizando sua suscetibilidade ao aquecimento. Quanto maior sua variação mais energia é demandada para elevar a temperatura e atingir o ponto de autodetonação.

Na figura 14 é mostrada a curva com os valores de entropia para os três aditivos estudados, todos à temperaturas que vão de 0.5K até 1500K, de onde se conclui que os valores da S se mostraram sempre maiores para a Olefina. Um efeito esperado, uma vez que a estrutura aromática dos antioxidantes está associada às S menores quando comparadas a cadeia carbônica presente no abaixador do PF. Essa é uma análise complementa o que foi observado na Entalpia, pois caracteriza os antioxidantes como mais favoráveis ao aquecimento, resultando na relação $S_{OL} > S_{AG} > S_{PY}$.

E quanto aos efeitos da adição dos antioxidantes e do redutor do PF sobre o valor da quantidade $\Delta S_{298,15K}^{483K}$ dos biocombustíveis, os resultados mostraram que houve

decréscimo desta quantidade, sendo a maior redução da propriedade provocada pela inserção do PY em RPD, perda de 261,02 J/mol.K.

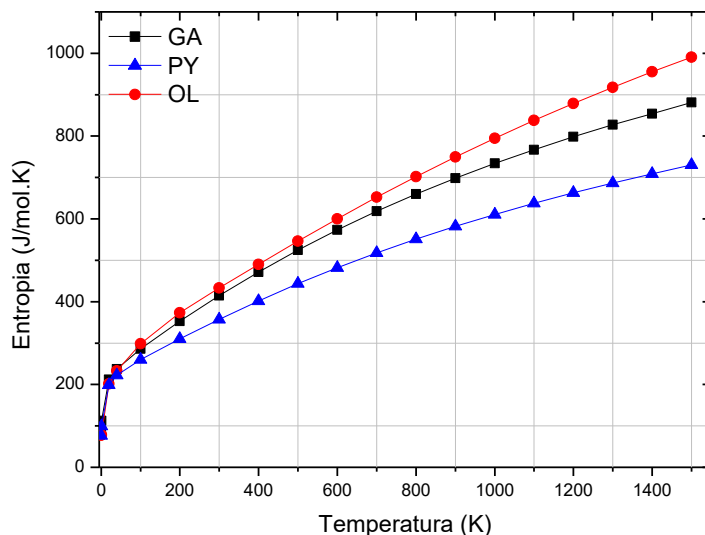


Figura 14: Entropia em função da temperatura para os GA, PY e OL.

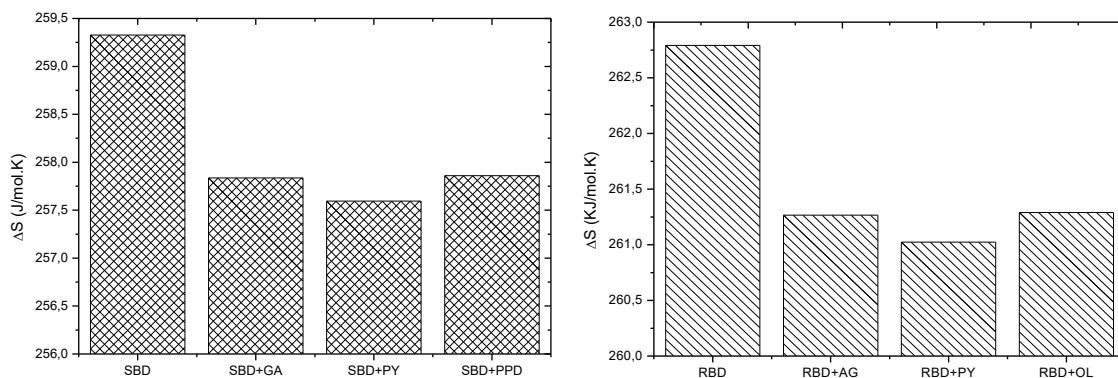


Figura 15: $\Delta S_{298,15K}^{483K}$ em relação ao aditivo utilizado.

Energia Livre de Gibbs

Outro potencial termodinâmico de interesse nessas análises é a Energia Livre de Gibbs (G). Os resultados mostraram que houve uma redução dessa grandeza, em concordância com a definição de $G = H - ST$, em que o aumento da temperatura provoca a redução de

G, isto é, da redução da quantidade de energia disponível para a realização de trabalho útil pelo sistema (TURNS, 2013).

Pela Figura 16, verifica-se que as maiores variações de G são para a Olefina, fato associado ao aumento da S mais expressivo nos materiais que compõem esse redutor do ponto de Fluidez.

Em relação aos efeitos desses aditivos sobre $\Delta G_{298,15K}^{483K}$ dos biocombutíveis onde foram inseridos, verificou-se que esses aditivos proporcionam a redução das variações. E o PY em Biodiesel de Soja gera a maior redução, onde $\Delta G_{298,15K}^{483K} = -184,21$ KJ/mol.

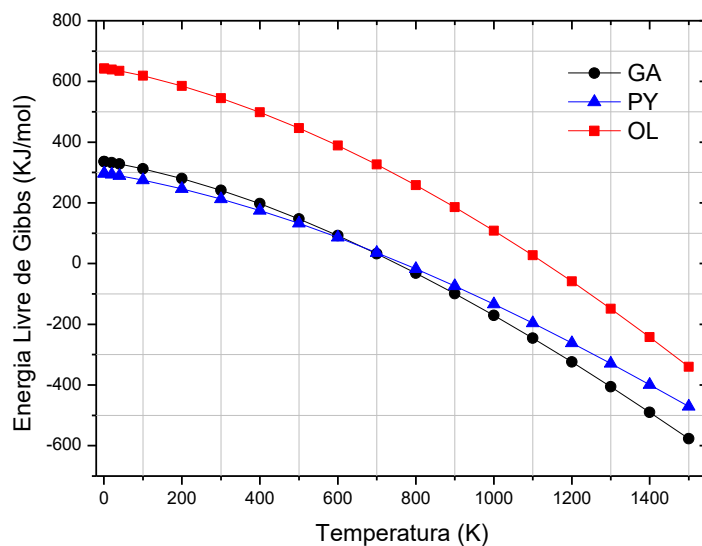


Figura 16: A energia livre de Gibbs em função da temperatura para GA, PY e OL.

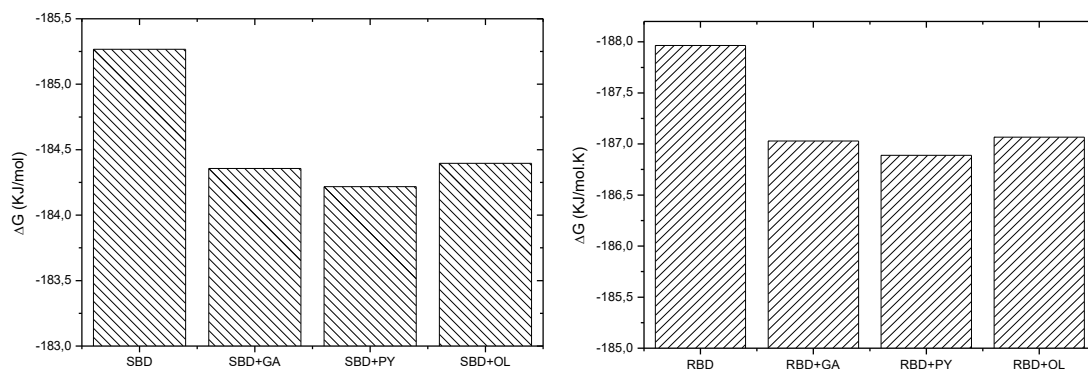


Figura 17: $\Delta G_{298,15K}^{483K}$ em relação ao Aditivo utilizado.

4.3.3 Estudo dos orbitais moleculares (OM)

O estudo da energia associada aos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) com destaque para a diferença de energia existente entre esses orbitais (GAP), é particularmente interessante para analisar, entre outras propriedades, a reatividade de moléculas.

E no caso dos aditivos antioxidantes, isso se torna relevante no momento de avaliar, sua eficiência em retardar uma degradação oxidativa, por exemplo (antioxidantes).

Nesta parte do trabalho, apresentamos os resultados obtidos sobre esse parâmetro para os aditivos analisados, Ácido Gálico, Pirogalol e Olefina. Será apresentado também uma faixa do Espectro da densidade de Estados – DOS que auxilia na descrição dos orbitais moleculares de Fronteira.

Ácido Gálico

O antioxidante de origem natural demonstrou possuir uma densidade de Estados bem menor que a encontrada no Pirogalol, estando com 192 orbitais (ocupados e desocupados) no seu espectro energético. E referente à diferença de energia entre os Orbitais HOMO e LUMO, esta molécula possui $\Delta E = 4,93$ eV.

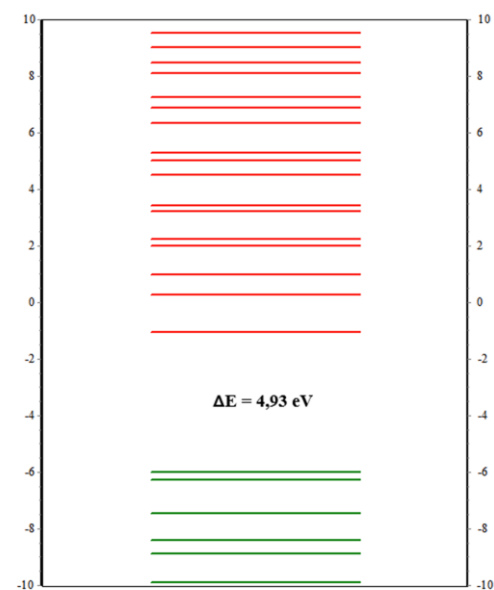
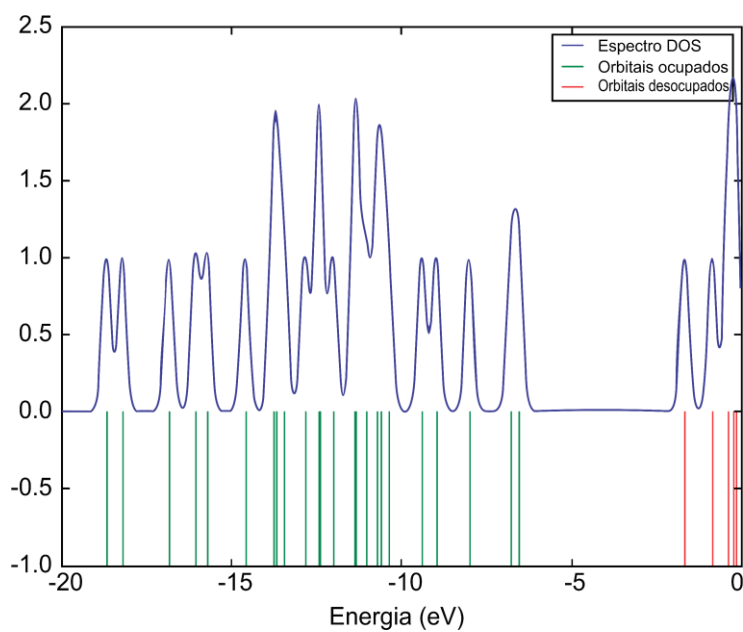
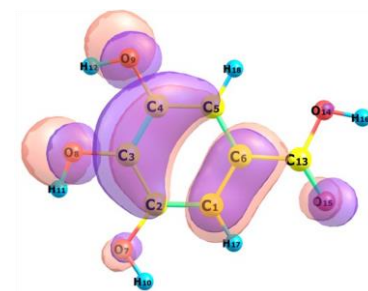
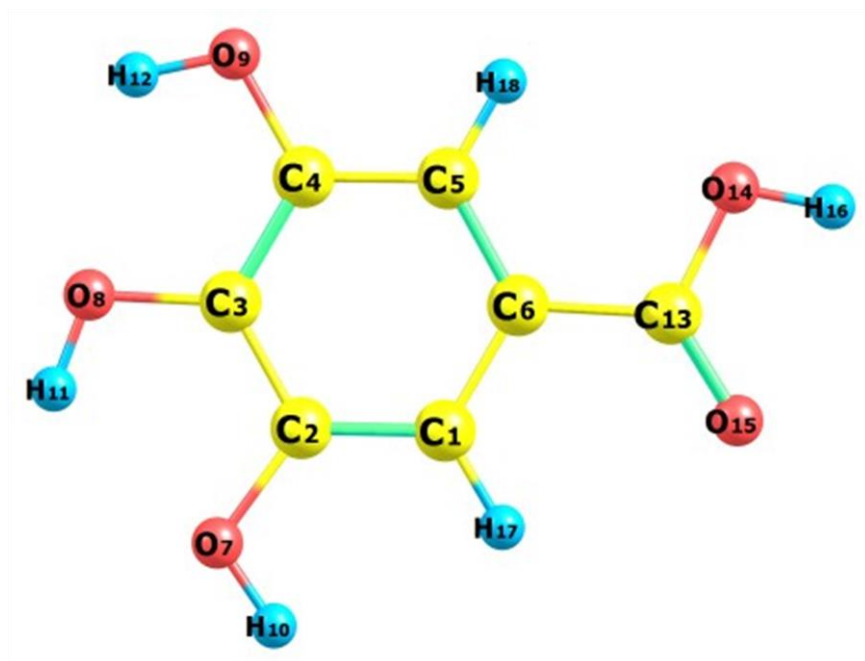
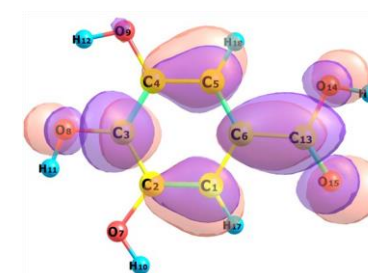


Figura 18: Densidade de Estados do Ácido Gálico e o seu GAP.



Orbital HOMO



Orbital LUMO

Figura 19: Estrutura Molecular do Ácido Gálico com os orbitais HOMO e LUMO.

Pirogalol

O antioxidante sintético foi o que demonstrou possuir a maior Densidade de estados, esta representação indica os orbitais moleculares na distribuição energética. Para esta molécula, entre orbitais ocupados e desocupados, foram encontrados 240 orbitais. E quanto à diferença de energia entre os Orbitais HOMO e LUMO o valor calculado foi igual a 5,30 eV.

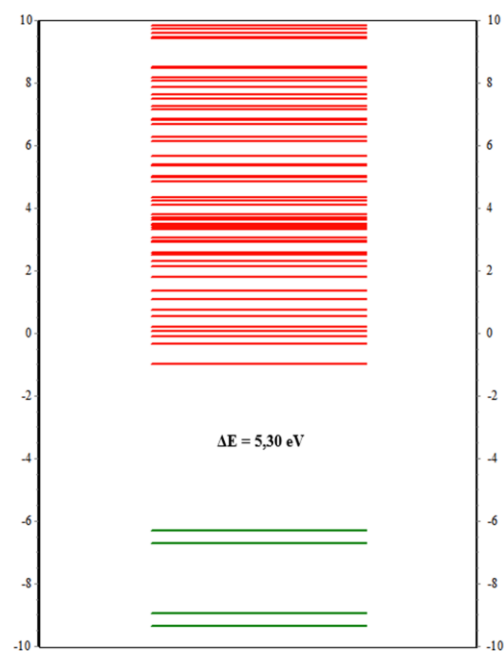
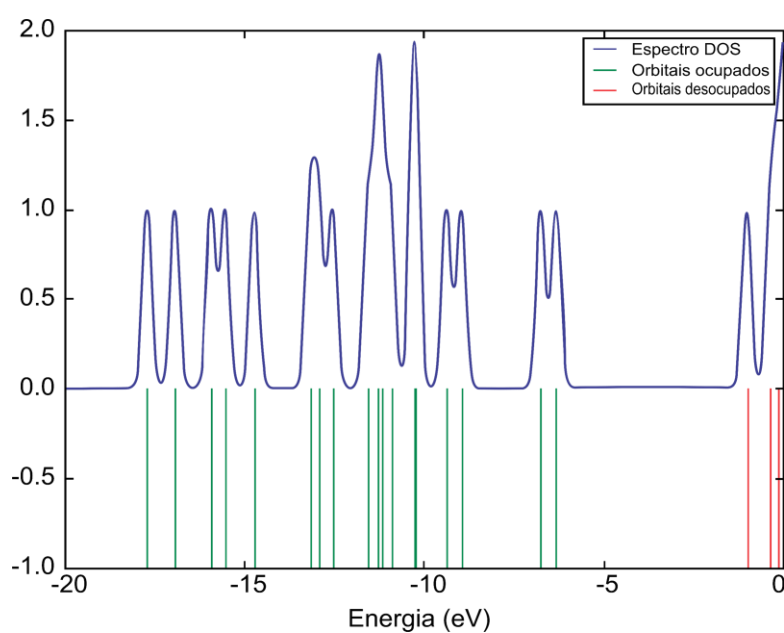
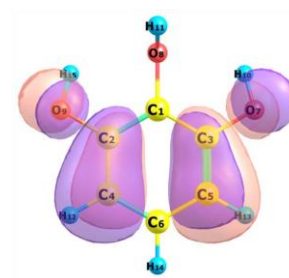
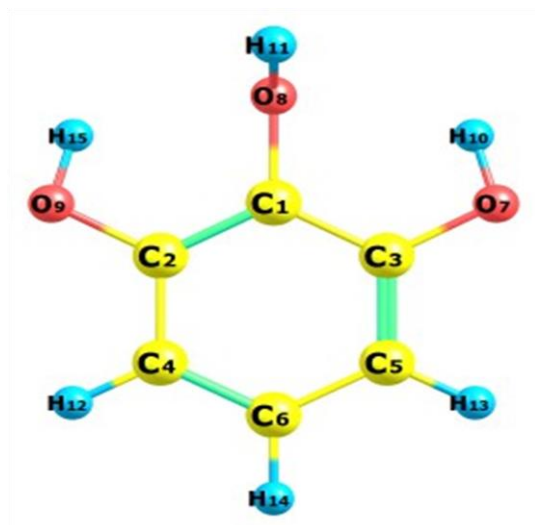
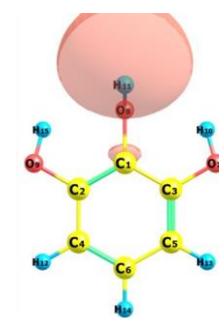


Figura 20: Densidade de Estados do Pirogalol e o seu GAP.



Orbital HOMO



Orbital LUMO

Figura 21: Estrutura Molecular do Ácido Gálico com os orbitais HOMO e LUMO.

Olefina

Na análise do aditivo abaixador do Ponto de Fluidez, as propriedades eletrônicas diferem fortemente dos anteriores. Essa molécula possui um *Gap* sensivelmente maior que as antioxidantes ($\Delta E = 7,59$) eV, se apresentando como a molécula de maior estabilidade química entre os aditivos estudados e com o menor número de orbitais moleculares totais, 114.d

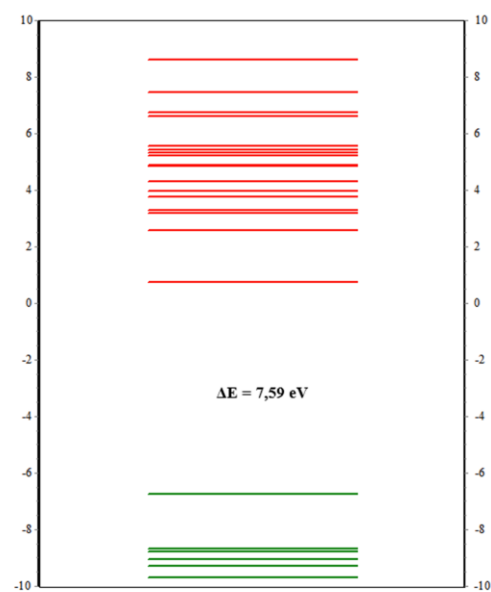
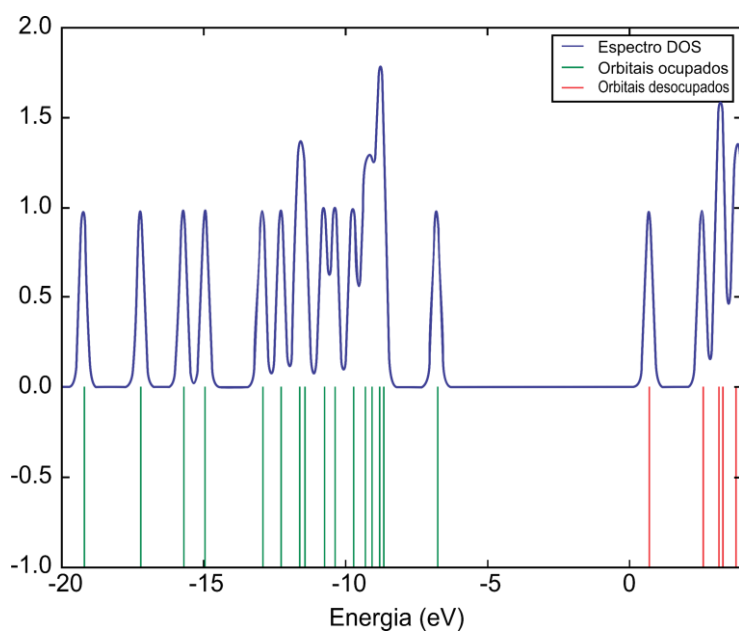
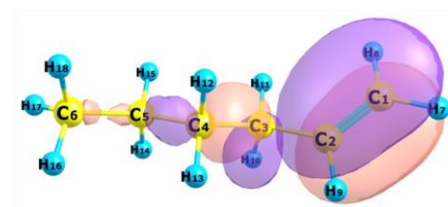
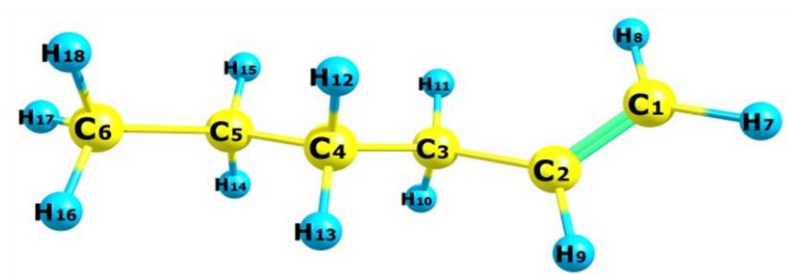
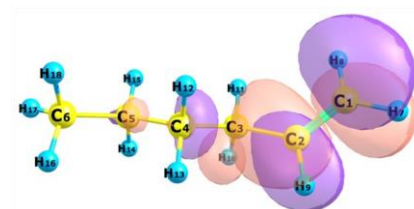


Figura 22: Densidade de Estados do Ácido Gálico e o seu GAP.



Orbital HOMO



Orbital LUMO

Figura 23: Estrutura Molecular do Ácido Gálico com os orbitais HOMO e LUMO.

Estudos experimentais já demonstraram que o Pirogalol possui melhor desempenho antioxidante (Luz, 2013), mas uma análise voltada apenas para o valor de ΔE entre HOMO e LUMO indica que o Ácido Gálico é mais eficiente. Isto significa que a realização desse comparativo deve incorporar outros elementos indicadores de reatividade química.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A descrição dos combustíveis SBD, RBD e OD realizada nesse trabalho se baseou em DFT, os métodos empregados revelaram uma boa aproximação entre teórico e experimental. E entre os métodos, o B3LYP/6-311+g(d) foi o que resultou nos menores erros percentuais relativos, seguido do método composto CBS-QB3. O método B3LYP 6-31+g(d) foi o que apresentou os maiores erros quando o combustível analisado foi o OD.

Na análise dos biocombustíveis, o método B3LYP/6-311+g(d) permaneceu como responsável pelos menores erros relativos. Contudo, o método CBS-QB3 obteve os maiores erros para o tratamento dos esteres metílicos, um indicativo de que a presença de grupos oxigenados e insaturações é melhor abordada com o funcional B3LYP e as duas funções de base empregada nesse trabalho.

As análises de varredura de temperatura apontaram para o caráter menos dinâmico do biodiesel, como menos suscetibilidade ao aquecimento. Fato que pode estar ligado à ocorrência de insaturações nas suas moléculas de diferentes ésteres metílicos e que resultam da transesterificação, combinado com o elevado peso molecular.

A Entropia se manteve maior para os dois tipos de biodiesel em todos os pontos da simulação. A energia Livre de Gibbs revelou maiores variações para os SBD e RDB., indicando que a energia útil se torna indisponível mais rapidamente nos combustíveis renováveis, fato que concorda com o encontrado para a Entropia desses compostos.

Outro resultado relevante corresponde aos efeitos da adição do biocombustível ao diesel dando origem às blendas. E nesse caso os dois tipos de biodiesel provocaram aumento nas quantidades $\Delta H_{298.15K}^{483K}$, $\Delta S_{298.15K}^{483K}$ e $\Delta G_{298.15K}^{483K}$ à medida que a concentração de biodiesel aumentava, tanto para SBD quanto para RBD.

A análise do coeficiente de expansão adiabática indicou menores graus de liberdade para o biodiesel, pelo menos até 400K, a partir desse ponto a propriedade tem praticamente o mesmo valor para ambos os combustíveis. Já o módulo de Bulk apontou o Biodiesel de soja com maior emissor de NOx.

Estudos posteriores podem incorporar um tratamento com conjunto de funções 6-311++g(d,p) no uso do funcional B3LYP para as fases iniciais da modelagem (otimização e cálculo de frequências). Assim como associar os resultados à proposta de combustão incompleta.

Em relação ao método DFT utilizado para estudar efeitos da temperatura sobre as propriedades termodinâmicas de aditivos do biodiesel, os resultados para o C_p tiveram boa concordância com os valores já conhecidos na literatura, onde o maior erro percentual relativo foi de 4,85% na análise do C_p da Olefina.

Um teste T foi realizado para verificar se a presença dos aditivos a 1% v/v é suficiente para alterar significativamente a média das propriedades, os resultados mostraram que ocorre uma mudança estatisticamente significativa. A partir disso foram abordados os efeitos da inclusão desses aditivos sobre essas mesmas propriedades.

As análises demonstram que a inclusão dos aditivos reduziram o valor da quantidade $\Delta U_{298,15K}^{483K}$ em todas as situações simuladas, sendo o antioxidante Pirogalol responsável pelas maiores reduções. Este resultado mostra que, entre os antioxidantes, a alternativa sintética promove as maiores modificações nas propriedades do biodiesel.

Esse levantamento revelou que os efeitos da inclusão dos aditivos não são os mesmo para diferentes tipos de Biodiesel. Nesse sentido, estudos posteriores podem se ocupar da correspondência entre o efeito do aditivo e a composição química do biodiesel, além de discutir os efeitos dessas mudanças sobre outras propriedades importantes como o calor de combustão, por exemplo.

A análise dos orbitais moleculares dos aditivos mostrou que o Ácido gálico desempenha melhor atividade antioxidante, o que não se verifica experimentalmente. Este resultado pode indicar que a atividade antioxidante dos aditivos não deve se pautar apenas no Gap de energia. A molécula da Olefina se mostrou a mais estável entre os aditivos.

Recomenda-se a inclusão de outros melhoradores do ponto de fluidez e biocidas que protegem o biodiesel da dregadação biológica, além da investigação por meio da metodologia do pacote de aditivos, onde antioxidantes e redutores do ponto de fluidez tem seus efeitos estudados simultaneamente.

Recomenda-se a análise da influência particular de cada molécula sobre as propriedades a fim de verificar o alcance dessa metodolgia sobre o do combustível como um todo, nortendo um abordagem composicional.

Referências Bibliográficas

1. Akour S. N., Al-Heymari M., Ahmed T., Khalil K. A. "Experimental and theoretical investigation of micro wind turbine for low wind speed regions" *Renewable Energy*. 116 (2018) 215-223.
2. Amador, A. T. ; Neto A.F.G ; Cruz, J. N. ; Magno, F. N. B. ; Marques, F. C. ; Siva Junior, C. A. B. ; Del Nero, Jordan ; Neto A.M.J. C. "Molecular Electronics Including Temperature Effects Based on Dyes Pigments" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 19 (2019) 3631-3636.
3. ANP – National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels - Brazil (2018).
4. Arbab MI, Masjuki HH, Varman M, Kalam MA, Imtenan S, Sajjad H. Fuel properties, engine performance and emission characteristic of common biodiesels as a renewable and sustainable source of fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 22 (2013) 133–47.
5. Bezerra, F. W. F., da Costa, W. A., de Oliveira, M. S., de Aguiar Andrade, E. H., & de Carvalho Junior, R. N. (2018). Transesterification of palm pressed-fibers (*Elaeis guineensis* Jacq.) oil by supercritical fluid carbon dioxide with entrainer ethanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 136, 136-143.
6. Bouaid, A.; Martinez, M.; Aracil, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel* 2007, 86, 2596– 2602.
7. Chang B., Starcher K. "Evaluation of wind and solar energy investments in Texas" *Renewable Energy*. 132 (2019) 1348-1359

8. Chen W.B., Liu W. C. "Assessing the influence of sea level rise on tidal power output and tidal energy dissipation near a channel" *Renewable Energy*. 101 (2017) 603-616.
9. Costa, W. A., Bezerra, F. W. F., de Oliveira, M. S., de Aguiar Andrade, E. H., dos Santos, A. P. M., Cunha, V. M. B., ... & de Carvalho Junior, R. N. (2019). Supercritical CO₂ extraction and transesterification of the residual oil from industrial palm kernel cake with supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 147, 179-187.
10. Curtiss, L. A.; Carpenter, J. E.; Raghavacari, K.; Pople, A. J.; *Journal of Chemical Physics*, v.110, 7650, 1999.
11. Dunn R.O., M.W. Shockley, and M.O. Bagby, *J Am Oil Chem Soc* 73, 1719 (1996).
12. EIA – U.S. Energy Information Administration. Acesso em: 14 de Junho. 2018. Disponível em: < <https://www.eia.gov/biofuels/Biodiesel/production/> >
13. EU-28 - Biofuels ANUAL 2017 – Acesso em: 14 de Junho. 2018. . Disponível em: <gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels.>
14. Fan Z., Zhu C. “The optimization and the application for the wind turbine power-wind speed curve”, *Renewable Energy* 140 (2019) 52-61.
15. Freedman, B.; Bagby, M. O.; Khoury, H., Correlation of heats of combustion with empirical formulas for fatty alcohols, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 66 (1989) 595-596.
16. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, 5 (2001) 405-416.
17. Gaussian 09W, Revision A.1 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA,

- Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2009) Gaussian Inc, Wallingford.
18. Gerasimov, P. A. ; Bokhi, E. L. ; Gubareva, A. I.; Gazhdiev, S.N., Standard heats of formation of intermediates of vitamin A, Termodin. Org. Soedin., (1986) 26-27.
 19. Good, W.D. Enthalpies of combustion and formation of 11 isomeric nonanes, J. Chem. Eng. Data. 14 (1969) 231-235.
 20. Hamid Omidvarborna, Ashok Kumar & Dong-Shik Kim (2017) Prediction of NO_x emissions from a simplified biodiesel surrogate by applying stochastic simulation algorithms (SSA), Combustion Theory and Modelling, 21:2, 346-357, DOI: [10.1080/13647830.2016.1235729](https://doi.org/10.1080/13647830.2016.1235729)
 21. Hoekman, S. K; A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natarejan. "Review of biodiesel composition, properties, and specifications". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 143-169.
 22. IEA-International Energy Agency, 2018.

23. Joback K. G.; Reid. R.C., "Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions", Chem. Eng. Commun. 57 (1987) 233–243.
24. Kallner A. Resolution of Students t-tests, ANOVA and analysis of variance components from intermediary data Biochem Med (Zagreb) 2017 Jun 15; 27(2): 253–258. Published online 2017 Jun 15. doi: 10.11613/BM.2017.026
25. Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. Ilinóis, Academic Press and AOCS Press, (2010).
26. Lebedeva, N.D. Heats of combustion of monocarboxylic acids, Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.). 38 (1964) 1435-1437.
27. Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H. "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification". Applied Energy, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.
28. Levenberg. K. "A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares". Quarterly of Applied Mathematics. (1944)2: 164–168.
29. Liang, Y. C. ; May, C. Y .; Foon, C. S. ; Ngan, M. A.; Hock, C. C.; Bastron, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. Fuel, 85 (2006) 867-879.
30. Luz, G., Allocca, L., Montanaro, A., Veras, C. et al., "Physical-Chemical Characteristics of Diesel-Biodiesel Blends with Additives and Their Effects on the Spray Behavior," SAE Technical Paper 2013-24-0035, 2013, doi:10.4271/2013-24-0035.
31. Mayhew, K. W. Latent heat and critical temperature: A unique perspective, Physics Essays, 26 (2013) 604–611.

32. McCarthy P, Rasul M. G, Moazzem S. Analysis and comparison of performance and emissions of an internal combustion engine fuelled with petroleum diesel and different bio-diesels. *Fuel* 2011; 90: 2147–57.
33. Mcquarrie and Simon. *Molecular Thermodynamics*, (1999).
34. Monyem, A.; Van Gerpen, J. H. The effect of Biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy*, 4 (2001) 317-325.
35. Morad, N. A. ET AL. "Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 9 (2000) 1001-1005.
36. 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*, 21 (2015) 267.
37. Neto, F. G. Abel & Marques, C. Francisco and Amador. T. Adriana & Ferreira. D. S. Amanda & Neto. M. J. C. Antonio. 2019. "DFT and canonical ensemble investigations on the thermodynamic properties of Syngas and natural gas/Syngas mixtures," *Renewable Energy*, 130 (2019) 495-509.
38. Nor E. H. , Mohd S. S. , Diana N. C. A.. Effects of Retailing Selling Prices of Petrol and Diesel on Food Prices. *International Journal of Energy Economics and Policy*. 2018 8(4), 28-31, 2018.
39. Osmont, Antione; Catoire, Laurent; Gokalp, Iskender. *Thermochemistry of Methyl and Ethyl Esters from Vegetable Oils*. Wiley InterScience, France, (2007) 1002-1013.

40. Peng, Chiung-Yu; Lan, Cheng-Hang; Dai, Yu-Tung. Speciation and quantification of vapor phases in soy Biodiesel and waste cooking oil Biodiesel. *Chemosphere*, (2006) 2054-2052.
41. Pereira, Igor, Neto, Abel & S. Moraes, Edmilson & S. M. Sousa, Brunna & Chen, James & F. S. Costa, José & M. J. C. Neto, Antonio. DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and methanol. *Theoretical Chemistry Accounts*. 137. (2018).
42. Pinto A.C., L.L.N. Guarieiro, M.J.C. Rezende, N.M. Ribeiro, E.A. Torres, W.A. Lopes, P.A.P. Pereira, and J.B.J. De Andrade, *Chem. Soc.* 16, 1313 (2005).
43. Pipitone, E., Costanza, A. (2018). An experimental investigation on the long-term compatibility of preheated crude palm oil in a large compression ignition diesel engine. *Biofuel Research Journal*, 5(4), 900-908. doi: 10.18331/BRJ2018.5.4.5
44. Prashhant, G. K.; Lata, D. B.; P.C. Joshi."Investigations on the effect of ethanol blend on the combustion parameters of dual fuel diesel engine". *Applied Thermal Engineering*, 96 (2016) 623-631.
45. Prosen. E.J.; Gilmont. R.; Rossini, F.D., Heats of combustion of benzene, toluene, ethyl-benzene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, n-propylbenzene, and styrene, *J. Res. NBS*, 34 (1945) 65-70.
46. Prosen. E.J.; Johnson, W.H.; Rossini, F.D., Heats of combustion and formation at 25°C of the alkylbenzenes through C₁₀H₁₄, and of the higher normal monoalkylbenzenes, *J. Res. NBS*, 36 (1946) 455-461.
47. Prosen. E.J.; Johnson, W.H.; Rossini. F.D., Heats of formation and combustion of the normal alkylcyclopentanes and cyclohexanes and the increment per

- CH₂ group for several homologous series of hydrocarbons, J. Res. NBS, 37 (1946) 51-56.
48. Prosen. E.J.; Rossini, F.D. Heats of combustion and formation of the paraffin hydrocarbons at 25° C, J. Res. NBS, (1945) 263-267.
49. Raghavachari, K.; Stefanov, B. B.; Curtiss, L. A. Molec Phys, 91 (1997) 555–559.
50. Ribas. F. Wellington. Influência do combustível (diesel e biodiesel) e das características da frota de veículos do transporte coletivo de Curitiba – Paraná nas emissões de NOX. Revista Eng. Sanit. Ambient. V. 21. Nº3. Jul/set 2016.
51. Rocha, H. M. Z. Efeitos da utilização de hidrogênio em grupos geradores a diesel operando com diferentes misturas diesel-óleo vegetal. 2016. 167 f. TESE (Doutorado em Eng Mecânica) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <<https://pantheon.ufrj.br/handle/11422/1>>. Acesso em: 13 jun. 2018.
52. Rogers, D. W.; Siddiqui, N.A., Heats of hydrogenation of large molecules. I. Esters of unsaturated fatty acids, J. Phys. Chem. 79 (1975) 574-577.
53. Sadeghinezhad E., Badarudin A., Kazi S. N., Oon S. “A comprehensive review of biodiesel as alternative fuel for compression ignition engines”. Renewable and Sustainable Energy Reviews 28 (2013) 410-424.
54. Santos, Vivianni and A. B. da S. Angeiras, Julianna & Stragevitch, Luiz & L. L. Ricardo. Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: A DFT study. Fuel. 90. 811-817. 10.1016/j.fuel.2010.09.017 (2011).
55. Santos. A. Jerônimo; FILHO. F. S. de. B. Joaquim. Substituição de combustíveis fósseis por etanol e biodiesel no Brasil e seus impactos econômicos: Uma avaliação do plano nacional de energia 2030. Revista Pesquisa e planejamento econômico. V. 47. Nº3. Dez/2017. Disponível em:

- <http://ppe.ipea.gov.br/index.php/ppe/article/viewFile/1624/1257>. Acesso em: 21/02/2019.
56. Scherer L., Pfister S. "Global water footprint assessment of hydropower" *Renewable Energy*, 99 (2016) 711-720.
 57. Sharma. Y. C.; Singh, B.; Upadhyay. S. N. Advancements in development and characterization of Biodiesel: a review. *Fuel*, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, 2008.
 58. Souza S. P., Joaquim E. A. Seabra & Luiz A. Horta Nogueira (2018) Feedstocks for biodiesel production: Brazilian and global perspectives, *Biofuels*, 9:4, 455-478 (2018), DOI: [10.1080/17597269.2017.1278931](https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1278931)
 59. Tang, H.; Wang, A.; Salley, S. O.; Simon Ng, K. Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2008, 85, 373–38
 60. Turns S.R. *An introduction to combustion: concepts and applications — 3rd edn.* McGraw-Hill. New York (2013).
 61. Varney J., Zarrouk S.J., Bean N., Bendall B. “Performance measures in geothermal power developements” *Renewable Energy*. 101 (2017) 835-844.
 62. Woodrich, M. D. Corminboeuf. C., Wheeler. S.E. Accurate Thermochemistry of Hydrocarbon Radicals via an Extended Generalized Bond Separation Reaction Scheme. *J Phys Chem A* 2012; 116:3436-3447.
 63. Xue J. Grift T. E. Hansen A C. Effect of biodiesel one ngine performances and emissions. *Renewable and Sustainable EnergyReviews* 2011; 15:1098–116.

64. Yasin M. H. M., Aziz A., Mamat R., Yusop A. F. "Investigation on combustion parameters of palm Biodiesel operating with a diesel engine" *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 9 (2015) 1714-1726.
65. Young, D. C. *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. John Wiley & Sons, 2001.
66. Boehman, André & Morris, David & Szybist, James. (2004). The Impact of the Bulk Modulus of Diesel Fuels on Fuel Injection Timing. *Energy & Fuels - ENERG FUEL*. 18. 10.1021/ef049880j
67. , F. Ebrahimi, H.X. Xu, R.K. Behera, Y.L. Wang, S.B.Sinnott, E.D. Wachsman, S.R. Phillpot, *Solid State Ionics* 181 (2010) 551.

Apêndice

A.1 PRODUÇÕES CIENTÍFICAS AO LONGO DO CURSO DE DOUTORADO

Este artigo refere-se à primeira parte da pesquisa apresentada nesta proposta de tese de doutorado, e foi submetido ao *Journal of Molecular Modeling*. Qualis A2, Eng III.

**“PREDICTION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOYBEAN
BODIESEL, RAPESEED, ORDINARY DIESEL AND ITS BLENDS WITH DFT AND
CANONICAL ENSEMBLE”**

Journal of Molecular Modeling
**—PREDICTION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOYBEAN
BODIESEL, RAPESEED, ORDINARY DIESEL AND ITS BLENDS WITH DFT AND
CANONICAL ENSEMBLE**
 --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JMMO-D-19-00572
Full Title:	PREDICTION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOYBEAN BODIESEL, RAPESEED, ORDINARY DIESEL AND ITS BLENDS WITH DFT AND CANONICAL ENSEMBLE
Article Type:	Original paper
Keywords:	DFT; thermodynamic properties; formation enthalpy; biodiesel; combustion enthalpy
Corresponding Author:	Adriano Santos da Rocha, M.D Universidade Federal do Para BRAZIL
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Universidade Federal do Para
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Adriano Santos da Rocha, M.D
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Adriano Santos da Rocha, M.D
	Franklin S Lopes
	Edcarlos V Carvalho
	Abel FG Neto
	Mozaniel S Oliveira
	Raul NC Junior
	Antonio MJC Neto

Este artigo refere-se à segunda parte da pesquisa apresentada nesta proposta de tese de doutorado, e foi submetido ao *Journal of Molecular Modeling*. Qualis B1, Eng III.

“THERMODYNAMIC CHARACTERIZATIONS AND ELECTRONIC TRANSITION OF THE PYROGALLOL, GALIC ACID AND OLEPHIN ADDITIVES AND THEIR EFFECTS ON SOYBEAN AND RAPESEED BIODIESEL”

Journal of Molecular Modeling

THERMODYNAMIC CHARACTERIZATIONS AND ELECTRONIC TRANSITION OF THE PYROGALLOL, GALIC ACID AND OLEPHIN ADDITIVES AND THEIR EFFECTS ON SOYBEAN AND RAPESEED BIODIESEL

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JMMO-D-19-00655
Full Title:	THERMODYNAMIC CHARACTERIZATIONS AND ELECTRONIC TRANSITION OF THE PYROGALLOL, GALIC ACID AND OLEPHIN ADDITIVES AND THEIR EFFECTS ON SOYBEAN AND RAPESEED BIODIESEL
Article Type:	Original paper
Keywords:	DFT, B3lyp, thermodynamic properties, electronic transition, soybean, rapeseed, biodiesel, ordinary diesel, combustion heat, entropy, enthalpy, Gibbs free energy.
Corresponding Author:	Adriano Santos da Rocha, M.D Universidade Federal do Para BRAZIL
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Universidade Federal do Para
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Adriano Santos da Rocha, M.D
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Adriano Santos da Rocha, M.D
	Abel F. G. Neto
	Antonio M. J. C. Neto

A.2 VARREDURA DE TEMPERATURA PARA SBD E RBD (em hatrees)

Entalpia RBD

Temperatura	EM Ácido Linoléico	EM Ácido Palmítico	EM Ácido Esteárico	EM Ácido Oléico	Mistura	Entalpia
K						Kj/mol
0,5	0,49794	0,48733	0,54519	0,52058	0,51382	1348,77665
1	0,49795	0,48733	0,5452	0,52059	0,51383	1348,79623
20	0,49841	0,48772	0,54559	0,52102	0,51426	1349,94287
40	0,49921	0,48845	0,54633	0,52182	0,51505	1352,01848
100	0,50283	0,49211	0,55001	0,52568	0,51884	1361,95722
200	0,51214	0,50121	0,55963	0,53542	0,52845	1387,16884
300	0,52528	0,51358	0,57318	0,54888	0,54178	1422,16638
400	0,54284	0,53	0,59138	0,5668	0,55954	1468,78633
500	0,56479	0,55059	0,61427	0,58923	0,58177	1527,15053
600	0,59061	0,57492	0,64135	0,61569	0,60798	1595,94776
700	0,61971	0,60245	0,672	0,64557	0,63757	1673,61257
800	0,65157	0,63269	0,70568	0,67835	0,67001	1758,77921
900	0,68578	0,66525	0,74195	0,7136	0,70489	1850,33654
1000	0,72201	0,69979	0,78043	0,75096	0,74186	1947,37142
1100	0,75997	0,73604	0,82081	0,79014	0,78062	2049,11518
1200	0,79942	0,77377	0,86284	0,83089	0,82092	2154,91701
1300	0,83952	0,81277	0,90629	0,873	0,8624	2263,81148
1400	0,88203	0,85287	0,95097	0,91628	0,90536	2376,58285
1500	0,92486	0,89393	0,99672	0,96058	0,94917	2491,57319

Entropia RBD

Temperatura	EM Ácido Linoléico	EM Ácido Palmítico	EM Ácido Esteárico	EM Ácido Oléico	Mistura	Entropia
K						Kj/mol.K
0,5	27,768	27,372	28,041	29,256	28,77387	120,27478
1	33,278	32,882	33,55	34,771	34,28728	143,32083
20	69,345	64,046	64,564	69,247	68,93329	288,14115
40	86,335	79,455	80,34	86,14	85,75792	358,46811
100	119,695	113,243	114,161	121,684	120,64422	504,29286
200	159,337	152,033	155,041	163,214	161,56201	675,32921
300	192,443	183,194	189,178	197,118	195,13992	815,68487
400	223,928	212,65	221,816	229,258	226,99699	948,84741
500	254,512	241,38	253,757	260,56	258,00847	1078,4754
600	284,045	269,159	284,67	290,765	287,94268	1203,60041
700	312,117	295,751	314,262	319,629	316,51399	1323,02848
800	338,862	321,068	342,477	347,07	343,69409	1436,64129
900	364,1	345,116	369,242	373,104	369,4483	1544,29389
1000	388,033	367,943	394,67	397,794	393,87425	1646,39437
1100	410,739	389,616	418,834	421,205	417,04041	1743,22891
1200	432,175	410,209	441,757	443,449	439,0169	1835,09065
1300	459,254	429,793	463,576	464,594	461,56862	1929,35683
1400	472,176	448,438	484,37	484,717	479,84881	2005,76804
1500	490,724	466,212	504,157	503,909	498,82365	2085,08287

Energia Livre de Gibbs RBD

Temperatura	EM Ácido Linoléico	EM Ácido Palmítico	EM Ácido Esteárico	EM Ácido Oléico	Mistura	Energia Livre
K						Kj/mol
0,5	0,49792	0,4873	0,54517	0,52056	0,5138	1335,87435
1	0,4979	0,48728	0,54515	0,52053	0,51377	1335,8071
20	0,4962	0,48568	0,54353	0,51882	0,51207	1331,37588
40	0,49371	0,48338	0,54121	0,51633	0,50959	1324,92844
100	0,48376	0,47407	0,53182	0,50628	0,49962	1298,99965
200	0,46135	0,45275	0,51021	0,4834	0,47695	1240,07252
300	0,43328	0,426	0,48274	0,45465	0,44849	1166,06112
400	0,4001	0,39444	0,44998	0,42066	0,41484	1078,58487
500	0,362	0,35826	0,41208	0,38162	0,37619	978,0958
600	0,31902	0,31756	0,36916	0,33767	0,33266	864,91801
700	0,27154	0,27253	0,32144	0,28902	0,28449	739,66935
800	0,21956	0,22337	0,26907	0,23588	0,23184	602,79072
900	0,16358	0,17027	0,21236	0,17848	0,17501	455,03375
1000	0,10364	0,11344	0,15148	0,11703	0,11418	296,86054
1100	0,03996	0,05306	0,08661	0,05178	0,04956	128,85332
1200	-0,02703	-0,01068	0,01806	-0,01713	-0,01862	-48,41342
1300	-0,099	-0,07763	-0,05409	-0,08949	-0,09062	-235,62011
1400	-0,17142	-0,14762	-0,12968	-0,16515	-0,1652	-429,51725
1500	-0,24817	-0,22051	-0,20842	-0,24397	-0,24322	-632,36889

Entalpia SBD

Temperatura	EM Ácido Linoléico	EM Ácido Palmítico	EM Ácido Estearico	EM Ácido Oléico	Mistura	Entalpia
K						Kj/mol
0,5	0,49794	0,48733	0,54519	0,52058	0,50437	1323,96763
1	0,49795	0,48733	0,5452	0,52059	0,50438	1323,9886
20	0,49841	0,48772	0,54559	0,52102	0,50482	1325,14741
40	0,49921	0,48845	0,54633	0,52182	0,50561	1327,21321
100	0,50283	0,49211	0,55001	0,52568	0,50929	1336,89462
200	0,51214	0,50121	0,55963	0,53542	0,5187	1361,5904
300	0,52528	0,51358	0,57318	0,54888	0,53184	1396,09266
400	0,54284	0,53	0,59138	0,5668	0,54938	1442,12233
500	0,56479	0,55059	0,61427	0,58923	0,57132	1499,72371
600	0,59061	0,57492	0,64135	0,61569	0,59717	1567,57885
700	0,61971	0,60245	0,672	0,64557	0,62634	1644,14404
800	0,65157	0,63269	0,70568	0,67835	0,65831	1728,06056
900	0,68578	0,66525	0,74195	0,7136	0,69266	1818,24204
1000	0,72201	0,69979	0,78043	0,75096	0,72907	1913,79738
1100	0,75997	0,73604	0,82081	0,79014	0,76723	2013,96635
1200	0,79942	0,77377	0,86284	0,83089	0,8069	2118,11308
1300	0,83952	0,81277	0,90629	0,873	0,84751	2224,72611
1400	0,88203	0,85287	0,95097	0,91628	0,89001	2336,27908
1500	0,92486	0,89393	0,99672	0,96058	0,93312	2449,43309

Entropia SBD

Temperatura	EM Ácido Linoléico	EM Ácido Palmítico	EM Ácido Esteárico	EM Ácido Oléico	Mistura	Entropia
K						Kj/mol
0,5	27,768	27,372	28,041	29,256	28,10925	117,49669
1	33,278	32,882	33,55	34,771	33,62049	140,53364
20	69,345	64,046	64,564	69,247	68,45858	286,15687
40	86,335	79,455	80,34	86,14	85,17575	356,03465
100	119,695	113,243	114,161	121,684	119,16504	498,10986
200	159,337	152,033	155,041	163,214	159,23382	665,59736
300	192,443	183,194	189,178	197,118	192,34381	803,99714
400	223,928	212,65	221,816	229,258	223,791	935,4464
500	254,512	241,38	253,757	260,56	254,38363	1063,32359
600	284,045	269,159	284,67	290,765	283,92698	1186,81477
700	312,117	295,751	314,262	319,629	312,07995	1304,49419
800	338,862	321,068	342,477	347,07	338,88585	1416,54284
900	364,1	345,116	369,242	373,104	364,2423	1522,53283
1000	388,033	367,943	394,67	397,794	388,29296	1623,06456
1100	410,739	389,616	418,834	421,205	411,11091	1718,44362
1200	432,175	410,209	441,757	443,449	432,71003	1808,72793
1300	459,254	429,793	463,576	464,594	457,12138	1910,76736
1400	472,176	448,438	484,37	484,717	472,92242	1976,81574
1500	490,724	466,212	504,157	503,909	491,58996	2054,84602

Energia Livre de Gibbs SBD

Temperatura	EM Ácido Linoléico	EM Ácido Palmítico	EM Ácido Estearico	EM Ácido Oléico	Mistura	Energia Livre de Gibbs
K						Kj/mol
0,5	0,49792	0,4873	0,54517	0,52056	0,50435	1311,30549
1	0,4979	0,48728	0,54515	0,52053	0,50432	1311,23876
20	0,4962	0,48568	0,54353	0,51882	0,50264	1306,8583
40	0,49371	0,48338	0,54121	0,51633	0,50018	1300,4552
100	0,48376	0,47407	0,53182	0,50628	0,4903	1274,79121
200	0,46135	0,45275	0,51021	0,4834	0,46795	1216,66406
300	0,43328	0,426	0,48274	0,45465	0,43989	1143,7102
400	0,4001	0,39444	0,44998	0,42066	0,40673	1057,48965
500	0,362	0,35826	0,41208	0,38162	0,36863	958,44319
600	0,31902	0,31756	0,36916	0,33767	0,32569	846,80626
700	0,27154	0,27253	0,32144	0,28902	0,27821	723,34057
800	0,21956	0,22337	0,26907	0,23588	0,22627	588,301
900	0,16358	0,17027	0,21236	0,17848	0,17025	442,66071
1000	0,10364	0,11344	0,15148	0,11703	0,11028	286,73466
1100	0,03996	0,05306	0,08661	0,05178	0,04656	121,06527
1200	-0,02703	-0,01068	0,01806	-0,01713	-0,02058	-53,50508
1300	-0,099	-0,07763	-0,05409	-0,08949	-0,09203	-239,28175
1400	-0,17142	-0,14762	-0,12968	-0,16515	-0,1651	-429,26262
1500	-0,24817	-0,22051	-0,20842	-0,24397	-0,24198	-629,15545