



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE QUÍMICA

IGOR LUIZ GONÇALVES PEREIRA

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA GASOLINA E
DOS SEUS ADITIVOS NA FASE GASOSA, UTILIZANDO A TEORIA FUNCIONAL
DA DENSIDADE E CONJUNTO CANÔNICO**

Belém-PA
2019

IGOR LUIZ GONÇALVES PEREIRA

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA GASOLINA E DOS
SEUS ADITIVOS NA FASE GASOSA, UTILIZANDO A TEORIA FUNCIONAL DA
DENSIDADE E CONJUNTO CANÔNICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química, da Faculdade de Química, Universidade Federal do Pará, como requisito à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto.

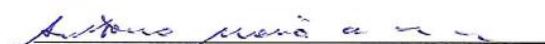
**Belém-PA
2019**

IGOR LUIZ GONÇALVES PEREIRA

**"INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINAMICAS DA
GASOLINA E DOS SEUS ADITIVOS NA FASE GASOSA,
UTILIZANDO A TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE E
CONJUNTO CANÔNICO"**

Monografia apresentada como pré-requisito para obtenção do título de Bacharelado em Química pela Faculdade de Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal Pará, submetida à apreciação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:


Orientador:


Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto
(FACFIS – ICEN – UFPA)

Examinador 1:


Dr. Mozaniel Santana de Oliveira
(UFPA)

Examinador 2:


Prof(a). Dr(a). Simone de Fátima Pinheiro Pereira
(FAQUI – ICEN – UFPA)

Belém, 03 de Janeiro de 2019.

Para todos aqueles que pacientemente se
dispõe conhecer a harmoniosa organização do
Universo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto por todos os ensinamentos acadêmicos e pessoais, qual me incentivou para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas do laboratório LPCN, qual se dispuseram a me ajudar com sugestões, especialmente ao prof. Dr. Abel Neto o qual me auxiliou no desenvolvimento deste TCC e posteriormente na submissão do artigo.

Aos professores e discentes dos laboratórios LIA³, LECAC, LCO, LAPAC e GEAAP, que disponibilizaram seus conhecimentos para me ajudar durante minha caminhada acadêmica.

Aos professores e técnicos da UFPA que fizeram parte da minha formação acadêmica e profissional, especialmente aos professores Oscar Romero, Waldinei Monteiro e Vagner Bezerra.

Aos seres humanos fascinantes da minha turma de graduação Augusto, Bruno, Brunna, Thalita, Brenda, Arthur, Camila e Akemy que foram exemplares amigos e parceiros, que em diversos momentos de preocupação e ansiedade me trouxeram força e alegria.

E com infinita gratidão aos meus pais e irmãos pelo amparo amoroso, e aos meus familiares que acreditaram na minha capacidade.

E ao Eterno, por sua salvação, graça e providência em Cristo Jesus, que me conserva e orienta em Vida.

“Dê-me, Senhor, agudeza para entender, capacidade para reter, método e faculdade para aprender, sutileza para interpretar, graça e abundância para falar, acerto ao começar, direção ao progredir e perfeição ao concluir...”

São Tomas de Aquino

RESUMO

Uma análise quântica foi realizada com Teoria Funcional de Densidade e um conjunto canônico, a fim de prever as propriedades termodinâmicas da gasolina com aditivos na fase gasosa. As propriedades quantificadas incluíram a gasolina padrão misturada com os seguintes aditivos oxigenados: éter metil tert-butílico, éter etil tert-butílico, éter diisopropílico, etanol e metanol. Para cada mistura de gasolina e aditivo, foram calculadas as variações do potencial termodinâmico entre a temperatura ambiente e a temperatura de ignição aproximada de 1 atm, onde uma análise do efeito aditivo foi realizada para estimar as propriedades relevantes do combustível em condições similares à etapa de injeção e combustão. Algumas quantidades termodinâmicas de combustão foram obtidas, mostrando substancial concordância com os dados experimentais, sendo os erros relativos inferiores a 2%, estabelecendo assim um excelente método de cálculo e previsão das propriedades termodinâmicas das reações de combustão da gasolina com aditivos.

Palavras-chave: Gasolina. Aditivos. Antidetonantes. DFT.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1 – Exemplificação de um motor de combustão interna, que passa por quatro cursos sendo estes: aspiração, compressão, combustão (potência) e exaustão. Conforme o pistão se move durante cada golpe, ele gira o virabrequim.....	2
Figura 2 – Estrutura molecular do octano (a) e isooctano (b).....	2
Figura 3 - Estruturas moleculares em 2d e 3d, dos cinco aditivos antidetonantes da gasolina que foram investigados neste estudo: (a) ETBE, (b) MTBE, (c) DIPE, (d) etanol e (e) metanol.	3
Figura 4 - Esquema da etapa de injeção, onde ocorre a mistura de ar + combustível na câmara de combustão.	6
Figura 5 – Breve diagrama da metodologia utilizada neste trabalho.	11
Figura 6 - Entalpia de combustão da gasolina (PS-6) em função das concentrações de aditivos. Os valores foram preditos pelo método CBS-QB3 DFT.	15
Figura 7 - Entropia de combustão da gasolina (PS-6) em função das concentrações de aditivos. Os valores foram preditos pelo método CBS-QB3 DFT.	16
Figura 8 - Energia Livre de Gibbs da combustão da gasolina (PS-6) em função das concentrações de aditivos. Os valores foram preditos pelo método CBS-QB3 DFT.....	17
Figura 9 - Variação da entalpia para os aditivos e gasolina (PS-6) usando B3lyp 6-311++g (d, p).....	19
Figura 10 - Variação da entropia para os aditivos e gasolina (PS-6) usando B3lyp 6-311++g (d, p).	20
Figura 11 - Variação da energia livre de Gibbs para os aditivos e gasolina (PS-6) usando B3lyp 6-311++g (d, p).....	21
Tabela 1 - Frações percentuais dos principais componentes da gasolina PS-6, juntamente com a entalpia de combustão padrão obtida na literatura e cálculo da DFT.....	13
Tabela 2 - Potenciais termodinâmicos de combustão para cinco aditivos de gasolina, que têm sido utilizados ao longo dos anos, essas quantidades termodinâmicas também são mostradas para a gasolina PS-6	14

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

MTBE - Éter metil-terc-butílico

ETBE - Éter etil-terc-butílico

DIPE - Éter di-isopropílico

DFT – Teoria Funcional da Densidade (da sigla inglesa, *Density Functional Theory*)

MM – Mecânica Molecular

MQ – Mecânica Quântica

$\Delta_c H^\theta$ - Entalpia de Combustão

$\Delta_c G^\theta$ - Energia Livre de Gibbs Padrão

$\Delta_c S^\theta$ - Entropia Padrão

ΔH - Variação de Entalpia

ΔG - Variação da Energia Livre de Gibbs

ΔS - Variação da Entropia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	ADITIVOS DA GASOLINA	1
1.2	TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE	5
2.	OBJETIVOS.....	7
2.1	GERAL	7
2.2	ESPECÍFICOS.....	7
3.	MÉTODOS.....	8
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	12
4.1	POTENCIAIS TERMODINÂMICOS NAS CONDIÇÕES PADRÕES DE COMBUSTÃO 12	
4.2	POTENCIAIS TERMODINÂMICOS NAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO.....	18
5.	CONCLUSÃO.....	22
6.	REFERÊNCIAS	23

1 INTRODUÇÃO

1.1 ADITIVOS DA GASOLINA

Os aditivos para combustíveis são definidos na literatura inglesa como qualquer mistura não petrolífera adicionada a um combustível de hidrocarbonetos, independente da concentração. Porém, o autor (DANILOV, 2015) definiu de maneira mais sucinta, explicando os aditivos como um produto químico ou uma composição de compostos químicos que em baixas concentrações (milésimos, centésimos, ou menos frequentemente, décimos de porcentagem) têm um impacto nas propriedades físico-químicas e no desempenho de um produto petrolífero através de um mecanismo.

A relevância dos aditivos muda conforme a necessidade de cada motor, e mais atualmente conforme os padrões ambientais (ÇAKMAK, ÖZCAN, 2018). Diversos tipos de combustíveis possuem aditivos, podendo de ser relevância crucial ao motor, como é o caso dos aditivos antidetonantes. Outros aditivos atuam como inibidores de corrosão ou lubrificantes, permitindo assim o uso de maiores taxas de compressão para maior eficiência e potência. Os demais aditivos podem incluir “*boosters*” de octano, limpadores do sistema de combustível, limpadores de injetor, desativadores de metais, inibidores de corrosão, oxigenantes, antioxidantes e modificadores de atrito (DANILOV, 2015).

Os aditivos antidetonantes são importantes na etapa de compressão e ignição do motor de quatro tempos (ver Fig. 1), onde ocorre a compressão da gasolina e a sua combustão, respectivamente. A gasolina precisa explodir no momento exato, que no caso é quando a vela “solta à faísca”, caso contrário a gasolina poderá explodir antes da compressão, assim diminuindo a potência do motor e produzindo um ruído chamado de batida de pino “*knocking*”. A composição da gasolina apresenta os hidrocarbonetos como o n-heptano, que é o composto que possui menor resistência à compressão e o octano, qual apresenta mais resistência à compressão. A resistência à compressão possui uma tendência proporcional à quantidade de ramificações da cadeia do hidrocarboneto, por isso o isoctano é mais resistente do que o octano, ver as estruturas moleculares na Fig. 2 (DEMIRBAS et al., 2015).

A escala de octanagem foi criada para avaliar a resistência da compressão da gasolina. Nessa escala é atribuído o valor zero ao heptano e 100 ao isooctano (TAKESHITA, 2006). Porém, em alguns casos, o combustível pode possuir um valor maior que 100 de octanagem, a partir da adição de aditivos antidetonantes, por exemplo, o etanol.

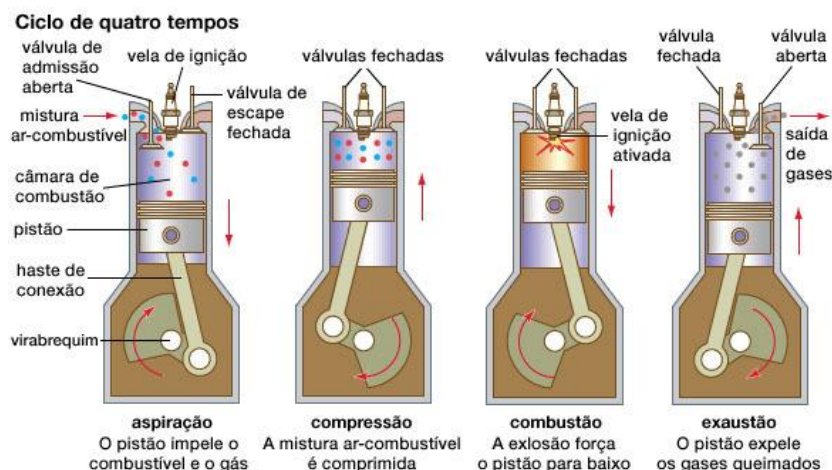


Figura 1 – Exemplificação de um motor de combustão interna, que passa por quatro cursos sendo estes: aspiração, compressão, combustão (potência) e exaustão. Conforme o pistão se move durante cada golpe, ele gira o virabrequim.

Fonte: Adaptado de Inc. Encyclopædia Britannica (2007)

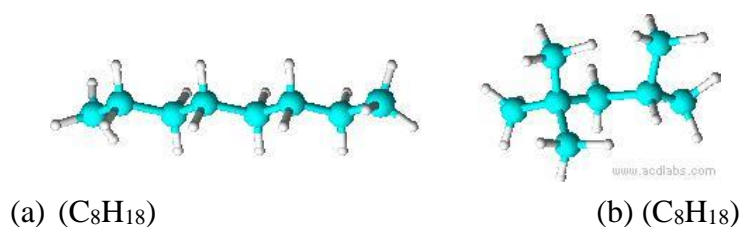


Figura 2 – Estrutura molecular do octano (a) e isooctano (b).

Fonte: O Autor (2019)

A adição de aditivos antidetonantes na gasolina se iniciou em 1920, com a utilização do chumbo tetraetila, porém sua queima gerava óxido de chumbo que contaminava os conversores catalíticos, além de causar impactos ambientais pela conhecida toxicidade do chumbo (BARRAZA-BOTET, WOOLDRIDGE, 2018)(POTRA, RUHL, SAMUELSEN, 2018). Assim houve a eliminação gradativa desse aditivo, quer seja pela melhoria das refinarias em aumentar o número de octanas da gasolina ou pela substituição de outros aditivos (DEMIRBAS et al., 2015). Foi introduzido no comércio os aditivos éteres e álcoois, como o Éter metil-terc-butílico (MTBE), Éter etil-terc-butílico (ETBE), Éter di-isopropílico

(DIPE), Etanol e Metanol, as estruturas moleculares dos aditivos estão apresentadas na figura 3.

O MTBE foi utilizado como potencial substituto do chumbo para o aumento da octanagem, e também como aditivo oxigenante, pois o oxigênio da molécula ajuda a gasolina queimar mais completamente, assim reduzindo as emissões prejudiciais do escapamento de veículos motorizados (AWAD et al., 2017). Porém, surgiram controversas sobre sua utilização a partir de estudos que demonstraram a toxicidade do MTBE em humanos e animais, e estes entravam em contato com a substância a partir das águas potáveis contaminadas com MTBE (DEMIRBAS et al., 2015, PONGKUA, DOLPHEN, THIRAVETYAN, 2018).

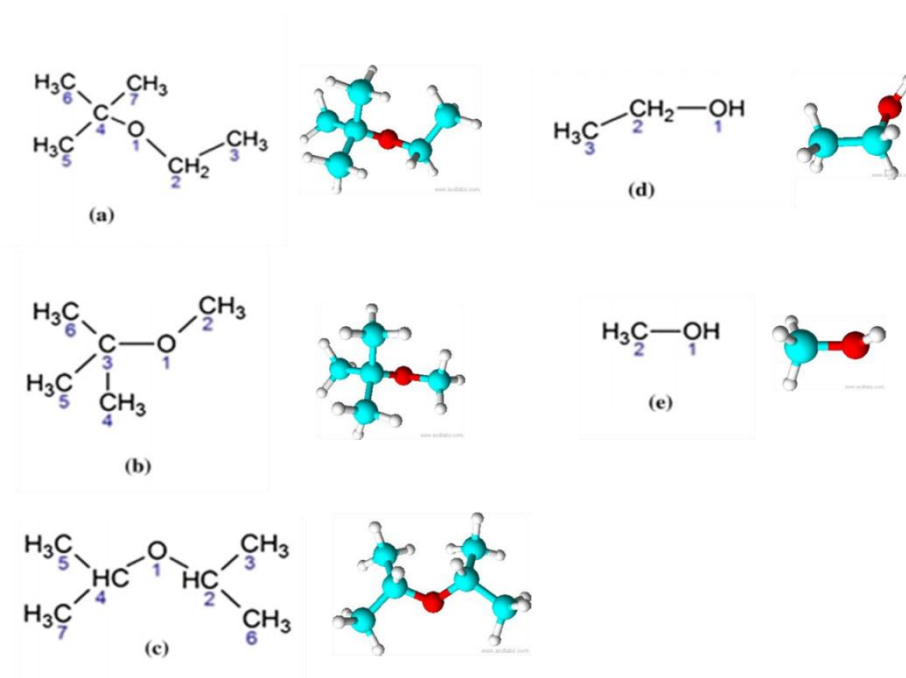


Figura 3- Estruturas moleculares em 2d e 3d, dos cinco aditivos antidetonantes da gasolina que foram investigados neste estudo: (a) ETBE, (b) MTBE, (c) DIPE, (d) etanol e (e) metanol.

Fonte: O Autor, (2019)

Depois que as desvantagens do MTBE foram reveladas, o ETBE foi sugerido para ser um octano oxigenado alternativo e ambientalmente amigável (YEE, MOHAMED, TAN, 2013). O ETBE tem qualidades superiores como um potenciador de octanagem comparado com o MTBE, O ETBE pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como bioetanol, celulose, biomassa ou outros produtos agrícolas (OZBAY, OKTAR, 2009; THIEL, SUNDMACHER, HOFFMANN, 1997; YANG, YANG, YAO, 2000; YEE, MOHAMED, TAN, 2013). Assim, a produção do ETBE cria mercados adicionais para produtos de grãos e resíduos agrícolas porque o bioetanol, que é usado como matéria-prima na produção de

ETBE, pode ser produzido a partir de matérias-primas agrícolas (FITE et al., 1994; OZBAY, OKTAR, 2009; YEE, MOHAMED, TAN, 2013). Outras propriedades físico-químicas do ETBE, quando comparado ao MTBE, o tornam uma opção mais viável, como ponto de ebulição e fulgor mais baixos, diminui a pressão de vapor da mistura com a gasolina e apresenta uma menor volatilidade e solubilidade em água (DOMINGUES et al., 2012; WESTPHAL et al., 2010; YEE, MOHAMED, TAN, 2013).

Assim o ETBE conduziu melhorias eficientes na combustão da gasolina, sendo possível sua utilização como aditivo, porém, devido ao seu custo elevado de produção, acabou tornando-se inviável, pesquisas recentes buscam melhorar suas etapas de síntese, por exemplo, com a utilização de catalisadores mais eficientes. No Brasil e na Índia, onde grandes quantidades de etanol são produzidas, o custo do etanol, que é usado como matéria-prima para a eterificação e logo a produção do ETBE, pode ser consideravelmente menor do que o do metanol, derivado do gás natural (FITE et al., 1994; YEE, MOHAMED, TAN, 2013), sendo este último matéria prima para eterificação e produção do MTBE.

Uma das soluções mais recorrentes foi adicionar diretamente o etanol como aditivo na gasolina. O etanol é atualmente considerado um atraente aditivo oxigenante e antidetonante para a gasolina. Em alguns países, o uso da mistura gasolina-etanol é bastante incentivado pelas leis do governo, como no exemplo do Brasil, onde a fração de etanol adicionada à gasolina pode chegar a 25% de sua composição total (BELINCANTA, ALCHORNE, TEIXEIRA DA SILVA, 2016). No entanto, problemas de logística e sazonalidade estão contribuindo para o retorno do setor ao uso do ETBE (DE MENEZES, CATALUÑA, 2008; YEE, MOHAMED, TAN, 2013).

À luz do acima exposto, as propriedades da gasolina foram estudadas extensivamente em todo o mundo. (ORESHENKOV et al., 2016) realizaram um estudo experimental sobre aditivos antidetonantes e seus efeitos quando adicionados à gasolina. Eles observaram a estabilidade das oxidações de gasolina, bem como a formação de goma de sua queima. Além disso, (GONZALEZ-OLMOS, IGLESIAS, MATTEDI, 2010) realizaram um estudo experimental sobre as misturas binárias de gasolina e etanol, descrevendo os efeitos da temperatura nas propriedades termodinâmicas dessas misturas. Além dos aditivos já mencionados, o metanol, em (ANDERSON et al., 2010; DEMIRBAS et al. 2015; ELFASAKHANY, 2015a), e o DIPE, em (BALAJI, MARIDURAI, VARMAA, 2016; PATNAIK et al., 2017), já foram sugeridos na literatura como possíveis aditivos

antidetonantes da gasolina, porém suas aplicações ainda estão sendo estudadas e poucos referenciam a utilização comercial desses aditivos.

1.2 TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE

A química computacional está emergindo rapidamente como um subcampo da química teórica, onde o foco principal é resolver problemas químicos e físicos por meio de cálculos computacionais (JENSEN, 2007). Um dos métodos tradicionais da química computacional, com bastante avanço nos últimos anos é a teoria funcional da densidade (DFT), onde Hohenberg e Kohn propuseram que a energia eletrônica do estado fundamental e outras energias e propriedades poderiam ser determinada completamente pela densidade eletrônica (VESSECCHI et al., 2008). Ou seja, a densidade de um objeto tridimensional, pode ser utilizada para descreve às interações entre os elétrons, ao invés da física complexa utilizada na função de onda. Pela precisão do método e seu consumo computacional reduzido, a teoria funcional da densidade se tornou amplamente difusa no meio científico (BATISTA, GRANATO, ANGELOTTI, 2016).

Uma das maiores causas de imprecisão dos cálculos da DFT é a energia de troca e correlação, diversos funcionais de aproximação dessas energias estão sendo desenvolvidos (VESSECCHI et al., 2008). O funcional B3LYP, é atualmente o funcional com mais emprego e referência na literatura, é um funcional híbrido, que contém em funcionais GGA de troca e correlação e que inclui uma contribuição vinda do método de Hartree-Fock (ORTOLAN, 2014). Sendo este elaborado por Becke (B), Lee, Yang e Parr (LYP), além de contar com três (3) parâmetros empíricos que aperfeiçoam seu desempenho (VESSECCHI et al., 2008).

Para realização deste estudo se utilizou DFT com o funcional B3LYP e o método CBS-QB3, este aplica métodos de alto nível de correlação eletrônica, combinados à extrapolação das funções de base. Esses métodos foram utilizados para computar as propriedades termodinâmicas dos aditivos da gasolina da figura 3, a fim de se correlacionar com algumas de suas características como aditivos antidetonantes. Os cálculos foram realizados para o sistema na fase gasosa de ar e combustível, quando ocorre a injeção de combustível na câmara de combustão (ver fig. 4). Os métodos DFT/B3LYP e o CBS-QB3 já foram aplicados para calcular propriedades termodinâmicas de diversas moléculas e sistemas, como reportado em NETO et al. (2019) que usou a teoria funcional da densidade para calcular as propriedades termodinâmicas do gás de síntese e sua mistura com gás natural.

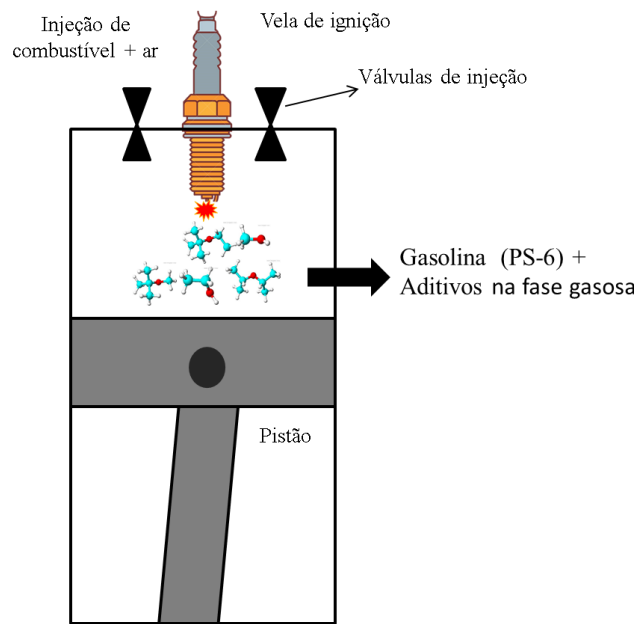


Figura 4 - Esquema da etapa de injeção, onde ocorre a mistura de ar + combustível na câmara de combustão.

Fonte: O Autor (2019).

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Determinação das propriedades termodinâmicas dos aditivos antidetonantes da gasolina na fase gasosa, utilizando a teoria funcional da densidade e conjunto canônicos.

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Desenhar os átomos e moléculas da gasolina e dos aditivos no software gráficos Avogadro,
- ✓ Levantamento bibliográfico do método de cálculo mais adequado para cada molécula,
- ✓ Realizar os cálculos das propriedades termoquímicas utilizando o software *Gaussian*®,
- ✓ Interpretação dos resultados de saída do *Gaussian*® com as características dos aditivos,

3. MÉTODOS

Cálculos de química computacional foram realizados a fim de obter as propriedades termodinâmicas da gasolina misturadas com alguns aditivos antidetonantes. Todas as simulações foram realizadas considerando a gasolina na fase gasosa, onde cada componente principal da gasolina PS-6 (ALBUQUERQUE, 1988; LASEMAN, 1986) foi simulado individualmente, além dos seguintes aditivos antidetonantes: ETBE, MTBE, DIPE, etanol e metanol (ver Figura 3). Para o desenvolvimento deste estudo, inicialmente foi realizada uma busca conformacional (ILDIZ, G., AKYUZ, 2012; ILDIZ, G. O., AKYUZ, 2012; UTHUPPAN, SONI, 2013) para cada estrutura utilizando o método da mecânica molecular (MM) (NETO, 2008; NETO, MOTA, 2008; NETO, MOTA, PONTES, 2008), onde os ângulos de torção e ligação, junto com os comprimentos de ligação, foram aleatoriamente perturbados dentro das estruturas, permitindo-nos obter as conformações moleculares de energia, este cálculo corresponde à minimização inicial da energia molecular. Depois disso, foi selecionada a menor conformação energética para cada espécie química estudada, de acordo com a teoria MM.

Assim, foi realizada a otimização geométrica de todas as estruturas moleculares selecionadas, usando cálculos baseados na DFT (KOHN, HOHENBERG, 1964; KOHN, SHAM, 1965), que é uma teoria dos níveis de energia da mecânica quântica (MQ). Nesta fase, um segundo cálculo de minimização de energia com mais precisão foi realizado utilizando o Gaussian 09W (GAUSSIAN 09W, 2009), sendo executado individualmente para cada estrutura molecular através de dois métodos DFT: (a) o Becke, três parâmetros, Lee-Yang-Parr (B3LYP) junto com o conjunto de base 6-311++G(d, p) (GAUSSIAN 09W, 2009), e o CBS-QB3, que correspondem a uma recomendação de método composto para quantificar as propriedades termoquímicas (PICKARD et al., 2005; SOMERS, SIMMIE, 2015). Em seguida, com base nesses métodos teóricos, foram selecionadas estruturas moleculares com suas melhores conformações através da MM e MQ, respectivamente, os cálculos foram conferidos a partir das frequências fundamentais espectroscópica (CASTRO et al., 2017; DA ROCHA et al., 2016; GONÇALVES et al., 2017; RAMALHO, CUNHA, ALENCASTRO, 2004), utilizando o Software Gaussian 09W, não havendo encontrado nenhuma frequência imaginária, pode-se afirmar de acordo com a literatura (BURRI et al., 2004; FERNÁNDEZ-RAMOS et al., 2007), que para todas as estruturas moleculares simuladas foi encontrado um grau preciso de otimização dos mínimos globais. A partir dos cálculos de frequência, as seguintes quantidades termodinâmicas molares foram obtidas: Energia Interna, Entalpia,

Energia Livre de Gibbs e Entropia. Para estes cálculos foram considerados os seguintes termos de energias moleculares: energia do ponto-zero (EPZ), translacional ($E_{trans.}$), rotacional ($E_{rot.}$), vibracional ($E_{vib.}$) e eletrônica ($E_{ele.}$). Assim, temos a seguinte equação (RIOS, BARQUÍN, NUDELMAN, 2014) para representar a energia interna (E):

$$E = EPZ + E_{trans.} + E_{rot.} + E_{vib.} + E_{ele.} \quad (1)$$

É importante notar que as previsões, de cada espécie molecular, foram simuladas a partir do conjunto canônico (UTHUPPAN, SONI, 2013), onde as funções de partição foram obtidas para: contribuições translacionais, rotacionais, vibracionais e eletrônicas. Para estes cálculos foi considerado o modelo monomolecular de gás poliatômico. Essas funções são dadas por (MCQUARRIE, SIMON, 1999):

$$q_t = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \quad (\text{movimento translacional}), \quad (2)$$

Onde m , k_B , h e V são, respectivamente, a massa da partícula, as Constantes de Boltzmann e Planck e o volume molecular.

$$q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}\right) \quad (\text{movimento rotacional}), \quad (3)$$

I é o momento de inércia das estruturas moleculares, e σ_r corresponde ao número de simetria.

$$q_v = \prod_k \frac{e^{-\frac{\theta_{v,k}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{v,k}}{T}}} \quad (\text{movimento vibracional}), \quad (4)$$

Para o movimento vibracional temos que $\theta_{v,k} = \frac{h\nu_k}{k_B}$, sendo a frequência vibracional ν associada aos modos normais de vibração kth .

$$q_e = \omega_0 e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}} + \omega_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{k_B T}} + \omega_2 e^{-\frac{\epsilon_2}{k_B T}} + \dots \quad (\text{contribuição eletrônica}), \quad (5)$$

Para a equação (5), o ω é a degenerescência dos níveis de energia e ε_n corresponde à energia do n -ésimo nível. Uma vez que $\varepsilon_n \gg k_B T$, todos estados excitados são inacessíveis, independentemente da temperatura.

Entretanto, a energia interna e a entropia do sistema são obtidas, respectivamente, das equações (6) e (7):

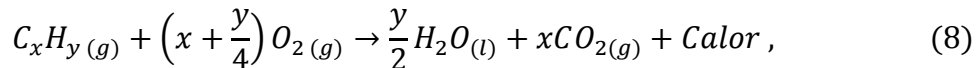
$$E = Nk_B T^2 \left[\frac{\partial \ln(q_t q_r q_v q_e)}{\partial T} \right]_V, \quad (6)$$

$$S = R \ln(q_t q_r q_v q_e) + RT \left[\frac{\partial \ln(q_t q_r q_v q_e)}{\partial T} \right]_V, \quad (7)$$

Onde N é o número de moléculas e R corresponde à constante universal dos gases.

Assim, os cálculos da DFT foram aplicados individualmente a cada aditivo e espécie química que compõe a gasolina PS-6, as propriedades termodinâmicas da gasolina e gasolina/aditivos foram estimadas utilizando-se a média ponderada das quantidades obtidas de cada componente molecular. Para esta estimativa, suas frações de porcentagem dentro da mistura foram levadas em consideração.

Propriedades termodinâmicas foram previstas para dois casos: primeiro, para a combustão das misturas, em que os cálculos para suas propriedades de combustão foram realizadas com base na equação de combustão global para cada hidrocarboneto, dada como:



E adicionalmente, os níveis de calor da mistura foram previstos na faixa de aquecimento de 298,15 (25°C) até 600 K (326,85°C), o que corresponde aproximadamente à temperatura da câmara de combustão durante o estágio de injeção (TURNER, 2011). Essas propriedades termodinâmicas referem-se à gasolina em sua fase gasosa e em equilíbrio, como é durante o passo de injeção direta dentro motores de combustão interna (KIM et al., 2014; MANIN et al., 2014; PROSEN, E. J., ROSSINI, 1945; PROSEN, E., JOHNSON, ROSSINI, 1946).

Portanto, para este estudo, os resultados são apresentados em duas partes. Primeiro, a discussão sobre propriedades padrão das reações de combustão da gasolina com aditivos, prevista pelo método CBS-QB3, onde a caracterização para cada gasolina com um aditivo foi realizada através das seguintes grandezas molares: entalpia de combustão ($\Delta_c H^\theta$), energia livre de Gibbs padrão ($\Delta_c G^\theta$) e a entropia padrão ($\Delta_c S^\theta$). A segunda parte desta investigação analisa

diversas variações das propriedades termodinâmicas, ou seja, variação de entalpia (ΔH), variação da energia livre de Gibbs (ΔG) e a variação da entropia (ΔS), que correspondem às variações termodinâmicas nas misturas de gasolina, na fase gasosa e no equilíbrio, devido a um aumento de temperatura de 298,15 até 600 K. Estes resultados foram calculados pelo funcional B3LYP, que apresenta na literatura uma taxa de aceitação muito alta nestes tipos de moléculas (NETO, et al., 2017; SOMERS, SIMMIE, 2015). Cada amostra de gasolina com o seu aditivo previsto neste estudo foi composto por 15% de aditivo, um diagrama da metodologia está apresentado na figura 5.

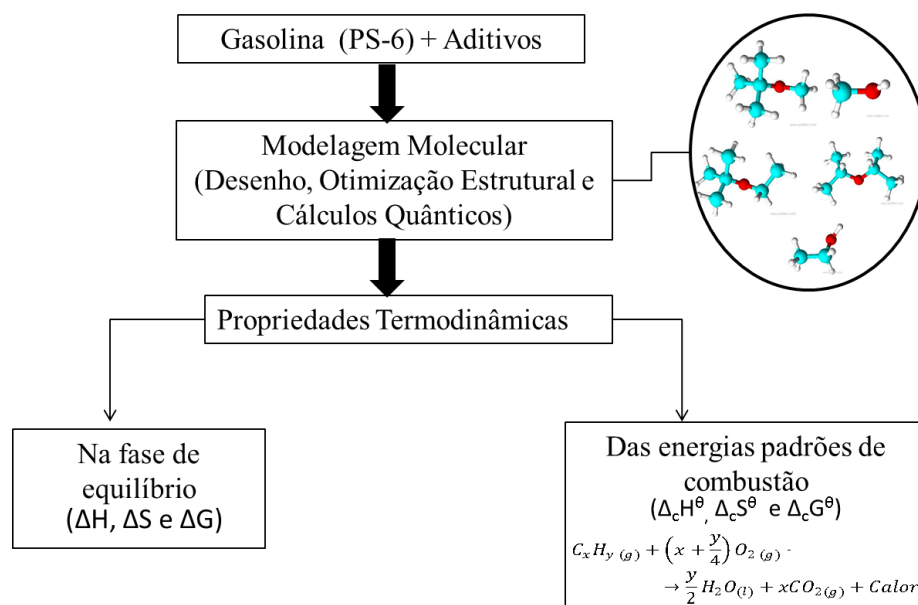


Figura 5 – Breve diagrama da metodologia utilizada neste trabalho.
Fonte: O Autor (2019)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 POTENCIAIS TERMODINÂMICOS NAS CONDIÇÕES PADRÕES DE COMBUSTÃO

Os cálculos das propriedades termodinâmicas foram primeiramente realizados individualmente para cada componente molecular da gasolina PS-6, além de cada aditivo apresentado anteriormente na Fig. 3. Na Tabela 1 são representadas as principais componentes da gasolina PS-6 (ALBUQUERQUE, 1988, LASEMAN, 1986), bem como suas frações percentuais na composição da gasolina e sua entalpia de combustão padrão ($\Delta_c H^\theta$) calculada por DFT (NETO, et al., 2015; NETO, et al., 2019). Os valores de $\Delta_c H^\theta$ foram comparados com dados experimentais obtidos na literatura (PROSEN, ROSSINI, 1945; PROSEN, JOHNSON, ROSSINI, 1946), a fim de validar as conformações moleculares utilizadas neste estudo. O erro relativo entre o DFT e os valores experimentais de $\Delta_c H^\theta$ para cada componente apresentou um erro máximo de 1,38% (para o 3-metilhexano). Estes resultados indicam que todos os componentes moleculares da gasolina PS-6 estão altamente otimizados.

Como os potenciais termodinâmicos de combustão são relevante na caracterização do processo de queima de combustíveis na câmara de combustão, a entalpia, entropia e a energia livre Gibbs de combustão foram previstas para os cinco aditivos analisados neste estudo. Além disso, essas quantidades foram estimadas para a gasolina PS-6 a partir da média ponderada propriedades termodinâmicas de seus componentes (tendo suas frações percentuais mostradas na Tabela 1). Estes resultados são apresentados na Tabela 2. Podemos observar uma influência substancial da massa molecular em cada aditivo estudado. A seguinte relação foi obtida entre as variações termodinâmicas: ETBE \approx DIPE > MTBE > Etanol > Metanol. Esta relação está de acordo com o grau de liberdade de cada componente.

Uma pequena diferença foi observada entre a variação termodinâmica do ETBE e DIPE, que pode ser correlacionada as seus graus de liberdade à temperatura ambiente, onde ambos ETBE e DIPE apresentaram seis ligantes químicos. Em conjunto com isto, é importante notar que para o ETBE dois trechos assimétricos podem ser vistos, dados por C3-C2-O1 e C2-O1-C4, enquanto que para o DIPE havia apenas uma assimetria estiramento, dado por C4-O1-C2, demonstrando que o ETBE é ligeiramente mais enérgico do que DIPE à temperatura ambiente.

Tabela 1 - Frações percentuais dos principais componentes da gasolina PS-6, juntamente com a entalpia de combustão padrão obtida na literatura e cálculo da DFT.

<i>Composição da PS-6</i>	<i>Frações percentuais (%)</i>	$\Delta_C H^\circ_{DFT}$ (kcal/mol)	$\Delta_C H^\circ_{EXP}$ (kcal/mol)	<i>Erro relativo (%)</i>
2-Metilbutano	8.72	-852.93	-843.36	1.13
M-Xileno	5.66	-1112.03	-1098.12	1.27
2,2,4-Trimetilpentano	5.22	-1328.14	-1313.7	1.10
Tolueno	4.73	-955.56	-943.58	1.27
2-Metilpentano	3.93	-1012.15	-1000.87	1.13
N-Butano	3.83	-695.18	-687.98	1.04
1,2,4-Trimetilbenzeno	3.26	-1268.10	-1253.04	1.20
N-Pentano	3.11	-854.38	-845.16	1.09
2,3,4-Trimetilpentano	2.99	-1333.37	-1315.30	1.37
2,3,3-Trimetilpentano	2.85	-1329.93	-1315.54	1.09
3-Metilpentano	2.36	-1012.81	-1001.51	1.13
O-Xileno	2.27	-1111.60	-1098.54	1.19
Etilbenzeno	2.00	-1114.57	-1101.13	1.22
Benzeno	1.94	-799.19	-789.08	1.28
P-Xileno	1.72	-1111.89	-1098.29	1.24
2,3-Dimetilbutano	1.66	-1011.47	-1000.04	1.14
N-Hexano	1.58	-1013.56	-1002.57	1.10
1-Metil-3-Etilbenzeno	1.54	-1271.97	-1255.92	1.28
1-Metil-4-Etilbenzeno	1.54	-1270.96	-1255.59	1.22
3-Metil-Hexano	1.30	-1174.98	-1158.94	1.38
2-Metil-Hexano	-	-1171.24	-1158.30	1.12

Tabela 2 - Potenciais termodinâmicos de combustão para cinco aditivos de gasolina, que têm sido utilizados ao longo dos anos, essas quantidades termodinâmicas também são mostradas para a gasolina PS-6

Aditivos	$\Delta_c H^\ominus$ (kcal/mol)	$\Delta_c S^\ominus$ (cal/mol.K)	$\Delta_c G^\ominus$ (kcal/mol)
ETBE	-975.71	297.60	-1064.44
MTBE	-819.69	252.56	-894.99
DIPE	-975.38	298.04	-1064.24
Etanol	-340.25	116.05	-374.85
Metanol	-183.91	70.80	-205.02
PS-6	-1059,19	232,74	-1128,58

Os potenciais de combustão (ou seja, $\Delta_c H^\ominus$, $\Delta_c S^\ominus$ e $\Delta_c G^\ominus$) foram estimados para os cinco tipos de mistura da gasolina com aditivos considerados neste estudo. Os potenciais foram calculados como funções da concentração de cada aditivo quando misturado com gasolina, e pode-se observar que os gráficos (ver fig. 6, 7, e 8) dos três potenciais termodinâmicos, para cada tipo de gasolina, são organizados de acordo com a seguinte sequência: ETBE = DIPE \approx MTBE > Etanol > Metanol, onde os valores obtidos para a gasolina + ETBE e gasolina + DIPE (que apresentaram resultados aproximados) foram mais expressivo, enquanto para gasolina + metanol, valores menores foram obtidos.

No que diz respeito à entalpia de combustão dos resultados da (Fig. 6) para os diferentes tipos de gasolina, foi encontrado que metanol e etanol são os aditivos que têm maior capacidade de reduzir o poder calorífico da gasolina, enquanto o ETBE e o DIPE demonstraram serem aqueles aditivos que menos alteram o poder calorífico da gasolina. Isto, pode sugerir que a diferença nos valores de $\Delta_c H^\ominus$ para ETBE e DIPE, assim como os de etanol e metanol, são devidos ao seu número de carbonos e ligações, que são os mesmos para ETBE e DIPE (justificando seus similares resultados), enquanto o etanol possui mais um grupo metil na comparação com o metanol e, portanto, libera energia durante a sua combustão.

Assim, conclui-se que o metanol e o etanol são aditivos (entre os aditivos considerados neste estudo) que mais reduzem o valor calorífico da gasolina, indicando que tipos de gasolina contendo estes aditivos possuem um nível mais baixo de economia de combustível do que a gasolina pura, já que seu conteúdo energético reduz quando os aditivos foram adicionados.

Por outro lado, ETBE, que corresponde ao aditivo com maior poder calorífico, é capaz de transferir essa característica à gasolina. Estes resultados, obtidos através da investigação da DFT, estão de acordo com a literatura (ELFASAKHANY, 2015b).

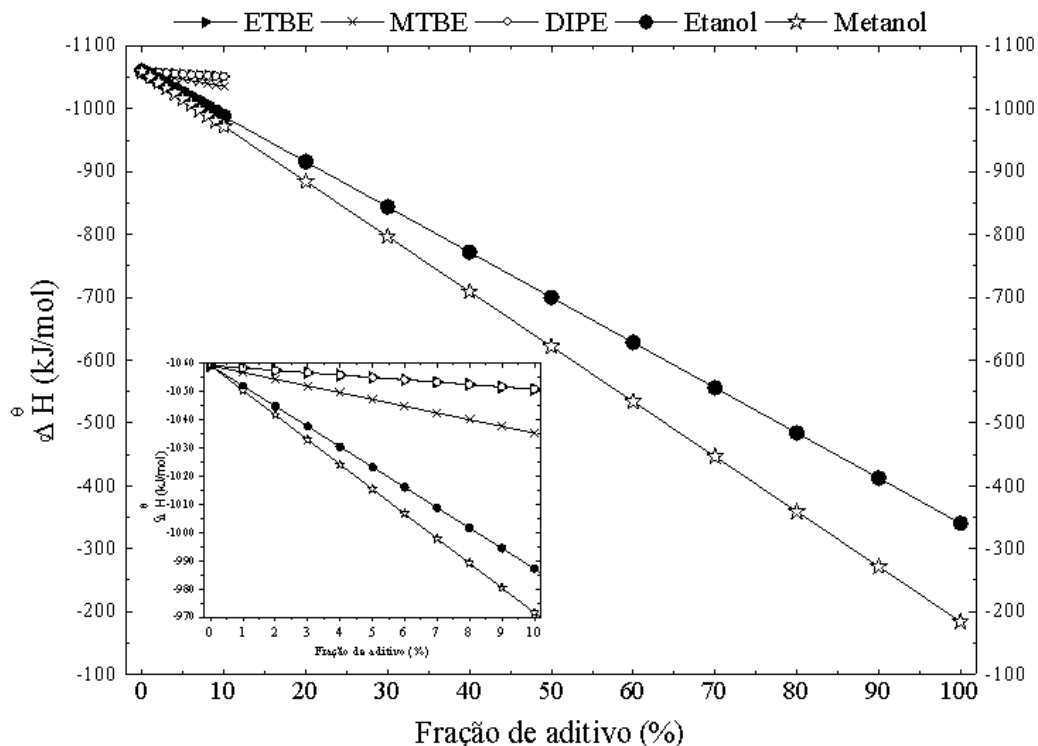


Figura 6 - Entalpia de combustão da gasolina (PS-6) em função das concentrações de aditivos. Os valores foram preditos pelo método CBS-QB3 DFT.

Adicionalmente, pode-se observar que os valores de $\Delta_c H^0$ para gasolina, como funções da concentração de cada um dos aditivos, podem ser descritos de acordo com as seguintes equações interpoladas do gráfico mostrado na Fig. 6: $\Delta_c H^0 = -1059.19 + 0.8348 * X$ (para ETBE), $\Delta_c H^0 = -1059.19 + 2,395 * X$ (para MTBE), $\Delta_c H^0 = -1059,19 + 0,8381 * X$ (para DIPE), $\Delta_c H^0 = -1059.19 + 7.1894 * X$ (para etanol) e $\Delta_c H^0 = -1059,19 + 8,7528 * X$ (para metanol).

A partir da Fig. 7, pode-se observar que os aditivos éteres ETBE, MTBE e DIPE têm capacidade de aumentar a entropia de combustão da gasolina e que este aumento é proporcional à quantidade de aditivo no combustível. Pode ser sugerido que os éteres investigados apresentam resultados relativos aos valores de $\Delta_c S^0$, uma vez que as suas estruturas moleculares apresentam várias semelhanças (número de carbonos e na quantidade e tipo de ligações químicas). No entanto, além dessas características, as moléculas desses três aditivos também possuem geometrias que podem beneficiar as quantidades aproximadas de graus de liberdade. É importante notar, portanto, que o aumento na entropia de combustão da gasolina, tendo sido causado pela adição desses três aditivos, indica que as moléculas de

ETBE, DIPE e MTBE possuem, em média, mais de liberdades do que os principais componentes da gasolina PS-6 considerado neste estudo.

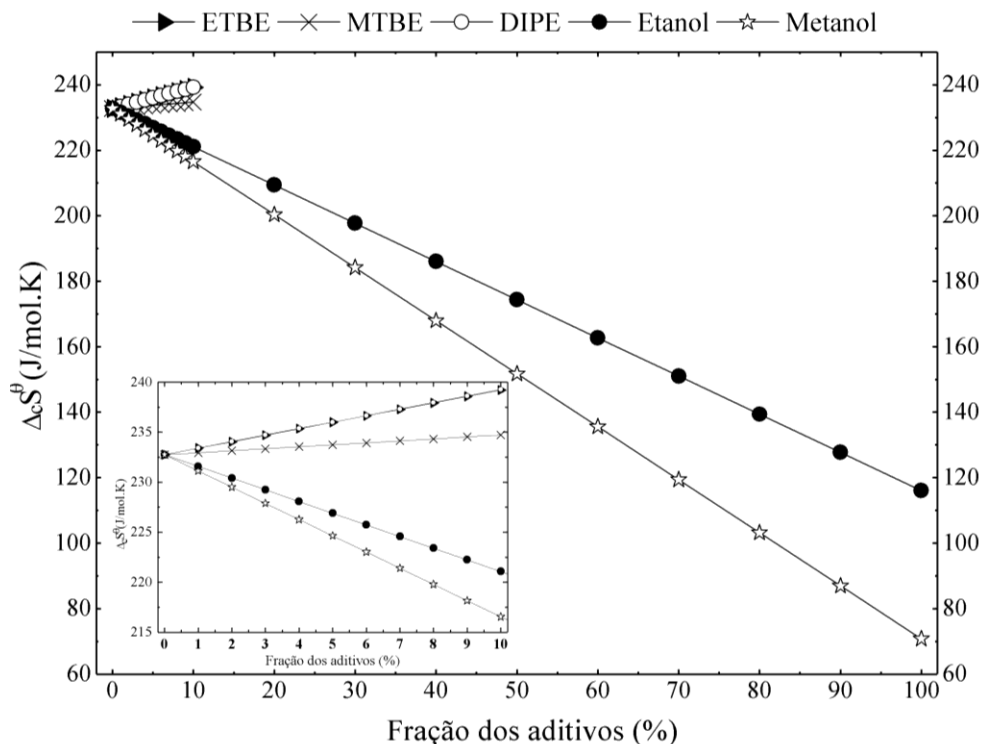


Figura 7 - Entropia de combustão da gasolina (PS-6) em função das concentrações de aditivos. Os valores foram preditos pelo método CBS-QB3 DFT.

Por outro lado, como evidenciado na Fig. 7, as moléculas de metanol e etanol, quando adicionados à gasolina, têm capacidade de reduzir a entropia de combustão. Esse resultado é também relacionado com os graus de liberdade dessas moléculas, que apresentam, em média, menos graus de liberdade do que principais componentes da gasolina. Além disso, é importante evidenciar que este fenômeno é proporcional às pressões de vapor do combustível, de modo que para a gasolina com álcool como um aditivo - que apresenta baixa variação de entropia e, conseqüentemente, baixas variações de pressão de vapor - uma grande quantidade de energia é necessária para queimar esses combustíveis. Por outro lado, os aditivos de éteres possuem a característica oposta, apresentando maiores variações de entropia, bem como mudanças de pressão de vapor e um aumento na eficiência de queima, como mencionado anteriormente na discussão deste estudo (NETO, et al., 2015).

Da mesma forma, a análise da energia livre de Gibbs (Fig. 8) mostrou quão altamente as reações de combustão são favoráveis para cada gasolina com um aditivo. Os seguintes Esta relação foi obtida para esta análise de energia livre de Gibbs: ETBE <DIPE <MTBE <etanol <metanol. Esta relação foi encontrada em relação ao número de octano da gasolina com estes

respectivos aditivos, que podem ser encontrados na literatura (ELFASAKHANY, 2015b). Assim, pode-se sugerir que os aditivos do tipo de álcool, que possuem valores menos expressivos de $\Delta_c G^\theta$, tornar a combustão da gasolina menos favorável, diferentemente do que ocorre para os aditivos do tipo éter, uma vez que estes, quando adicionados à gasolina, apresentam menos alterações no $\Delta_c G^\theta$ do combustível. Estes resultados estão ligados ao fato de que as moléculas de metanol e etanol têm menos graus de liberdade quando em comparação com os aditivos éteres (ETBE, DIPE e MTBE), o que torna a combustão da gasolina menos favorável.

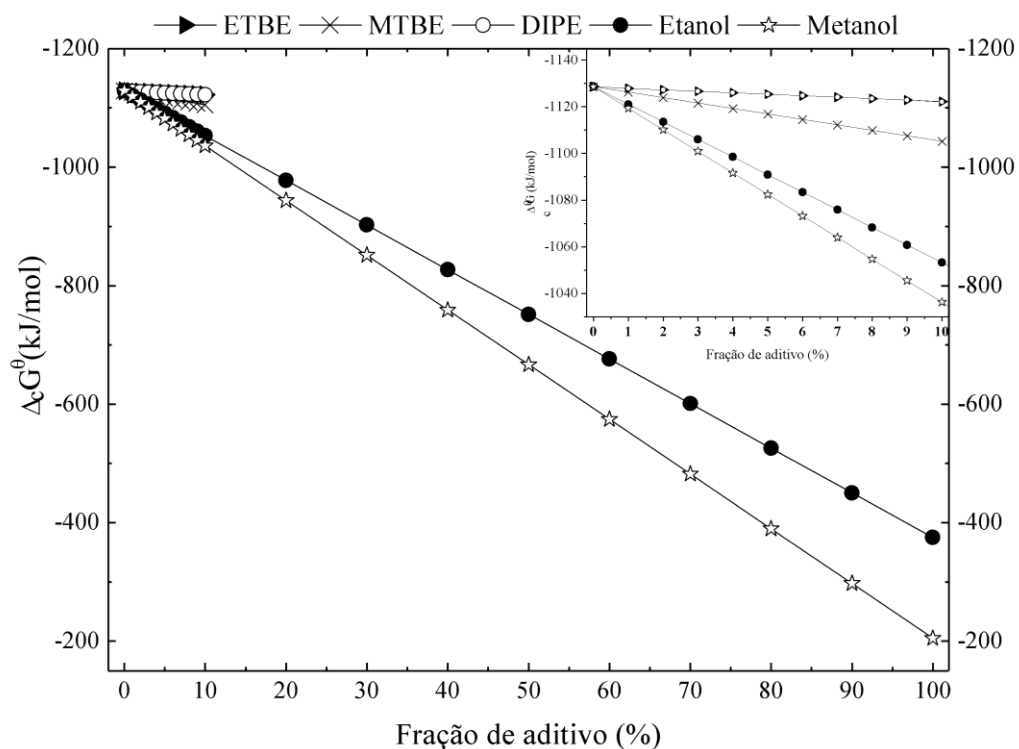


Figura 8 - Energia Livre de Gibbs da combustão da gasolina (PS-6) em função das concentrações de aditivos. Os valores foram preditos pelo método CBS-QB3 DFT.

4.2 POTENCIAIS TERMODINÂMICOS NAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO

Alterações termodinâmicas molares são apresentadas nas Fig. 9,10 e 11 para a gasolina com aditivos quando estas são submetidas a um aumento de temperatura de 298,15 K até 600 K, ambas a 1 atm. Assim, as variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs foram calculadas para a gasolina PS-6 e para os cinco tipos de gasolina (cada um com um aditivo diferente, que foram considerados neste estudo). Todos os combustíveis foram previstos em equilíbrio químico e na fase gasosa. Adicionalmente, todos os cálculos foram realizados através do método B3LYP/6-311++g(d, p). Esses resultados são relevantes para o entendimento da injeção de combustível no estágio da câmara de combustão, além de facilitar a obtenção de informações relacionadas à resistência térmica dos combustíveis na fase de queima e, portanto, conhecimentos relacionados à sua octanagem. Isso porque os combustíveis que apresentaram menor variação térmica da energia livre de Gibbs (que é dada por: $G = H - ST$) para a mesma faixa de temperatura apresentaram maior dificuldade na queima, demonstrando melhor comportamento antidetonante.

Analisando os resultados dessas propriedades no equilíbrio químico e na fase gasosa, é importante ressaltar que os cálculos não levaram em consideração as reações de combustão. Portanto, o que se observa na Fig. 9 é que o aditivo do ETBE torna a gasolina mais energética quando é aquecida de 298,15 a 600 K, uma vez que a variação de entalpia para o PS-6 + ETBE é de aproximadamente 247 kJ/ mol, enquanto para o PS-6 esse valor está em torno de 244 kJ/ mol. Em conjunto, pode-se observar que, no que diz respeito à entalpia, ambos os aditivos (MTBE e DIPE) apresentaram o mesmo comportamento quando adicionados à gasolina, de tal forma que tanto o MTBE + PS6 quanto o DIPE + PS6 apresentaram valores de mudança de entalpia em torno de 240 kJ/mol, que é um pouco menor que o valor obtido para o PS-6. Além disso, efeitos semelhantes foram observados com relação aos aditivos de álcool, onde os dois aditivos reduziram a mudança de entalpia da gasolina PS-6, sendo 218 kJ / mol para o etanol + PS-6 e 210 kJ/ mol para as misturas de metanol. Podemos sugerir, então, que esses aditivos podem reduzir significativamente o calor específico da gasolina a uma pressão constante, em comparação com os aditivos éteres.

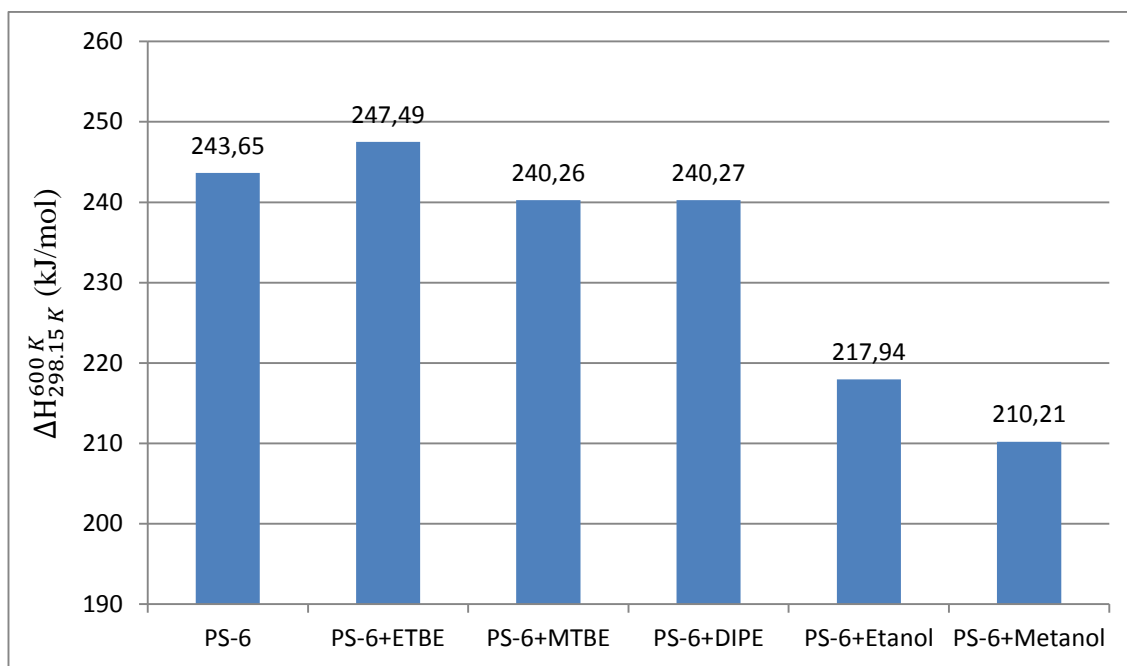


Figura 9 - Variação da entalpia para os aditivos e gasolina (PS-6) usando B3lyp 6-311++g (d, p).

Na Figura 10 é revelado os resultados das mudanças de entropia para a gasolina PS-6 e sua mistura com cada um dos cinco aditivos considerados neste estudo. Os valores de entropia correspondem a variações devido ao aquecimento do combustível de 298,15 a 600 K. Os resultados mostram que os aditivos éteres (ETBE, DIPE e MTBE) apresentaram padrões de comportamento relativamente diferentes, de modo que para ETBE e DIPE pode-se observar que estes aditivos aumentam a mudança de entropia da gasolina PS-6 quando cada um dos aditivos foi misturado com gasolina. Diferentemente desses dois aditivos, portanto, a adição de MTBE na composição de PS-6 causou uma redução nessa variação de entropia, e, portanto, após este aumento de temperatura, a mistura PS-6 + MTBE apareceu com um ganho de entropia mais baixo que a gasolina sem um aditivo, sugerindo que o MTBE é capaz de tornar a gasolina mais estável durante seu aquecimento. Justapondo-se a isso, os aditivos do tipo álcool (etanol e metanol) foram os que apresentaram as alterações mais significativas na variação da entropia da gasolina, de modo que para o etanol foi obtido $\Delta_c S^\theta = 481 \text{ J/mol K}$, e para o Metanol o valor foi reduzido para $\Delta_c S = 465 \text{ J/mol K}$. Assim, pode-se sugerir que o etanol e o metanol podem estabilizar o aquecimento da gasolina.

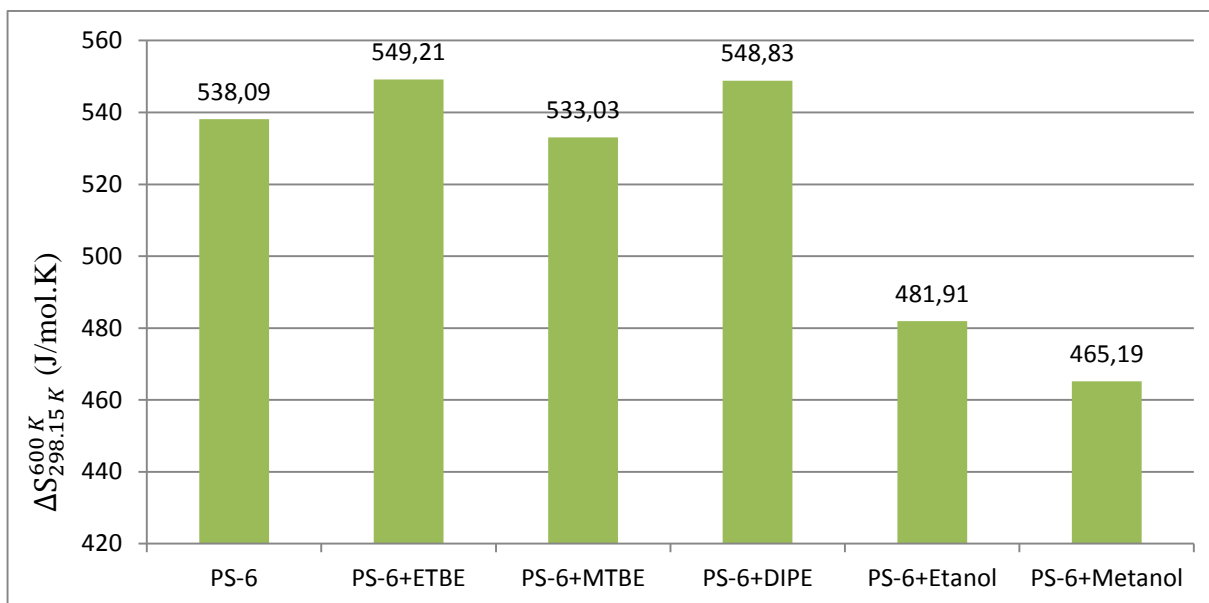


Figura 10 - Variação da entropia para os aditivos e gasolina (PS-6) usando B3lyp 6-311++g (d, p).

Para a variação da energia livre de Gibbs, apresentada na figura 11, os resultados foram ajustados proporcionalmente aos obtidos para a variação da entropia, mas com valores negativos. Assim, como $\Delta G_{298.15 K}^{600 K} < 0$ indica que a energia entrópica dos combustíveis, cuja definição é dada por $\Delta(ST)_{298.15 K}^{600 K}$, é predominante para os valores obtidos para a mudança de entalpia $\Delta H_{298.15 K}^{600 K}$ e, conseqüentemente, que $\Delta(ST)_{298.15 K}^{600 K} > \Delta H_{298.15 K}^{600 K}$, indica que o aquecimento da gasolina e suas diferentes misturas com aditivos é favorável. Portanto, observou-se que para os combustíveis PS-6 + ETBE e PS-6 + DIPE, cujos aditivos são do tipo éter, esse aquecimento torna-se mais favorável, comparado à gasolina sem aditivos. Para estas misturas verificou-se que, respectivamente, $\Delta G_{298.15 K}^{600 K} = -548$ kJ / mol e $\Delta G_{298.15 K}^{600 K} = -548$ kJ / mol, ambos os valores são mais expressivos do que o obtido para a gasolina PS-6 sem aditivos, cujo valor foi $\Delta G_{298.15 K}^{600 K} = -539$ kJ / mol.

Por outro lado, verificou-se que os aditivos de etanol e metanol, que são do tipo álcool, reduziram os valores de $\Delta G_{298.15 K}^{600 K}$ da gasolina, indicando que eles têm a capacidade de tornar o aquecimento deste combustível menos favorável, de tal forma que para o PS- 6 + Etanol $\Delta G_{298.15 K}^{600 K} = -511$ kJ / mol foi obtido, enquanto para PS-6 + Metanol o combustível $\Delta G_{298.15 K}^{600 K} = -499$ kJ / mol foi obtido. Portanto, estes resultados mostrados nas figuras de 9 a 11 sugerem que os aditivos ETBE e DIPE melhoraram a combustão e a taxa de queima e evaporação da gasolina PS-6. Por outro lado, metanol, etanol e MTBE tenderam a retardar a queima da gasolina, além de diminuir a queima em si.

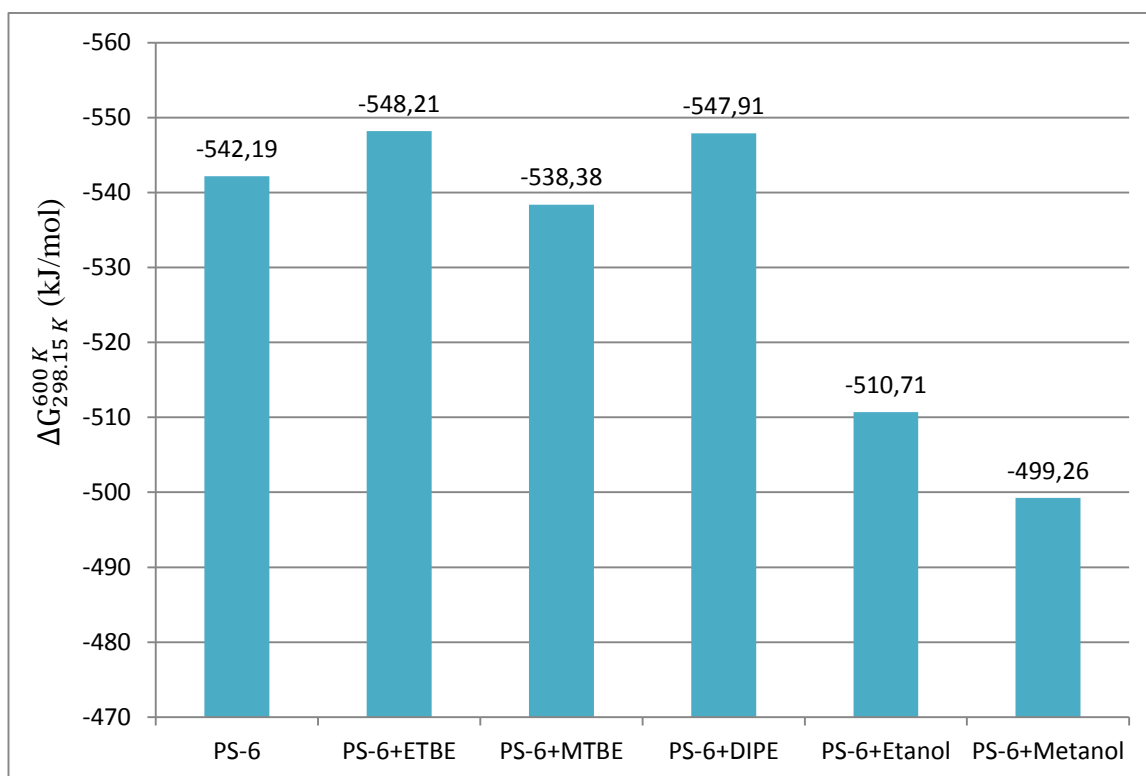


Figura 11 - Variação da energia livre de Gibbs para os aditivos e gasolina (PS-6) usando B3lyp 6-311++g (d, p).

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, os efeitos termodinâmicos de cinco tipos de aditivos (ETBE, DIPE, MTBE, etanol e metanol) foram analisados quando estes foram adicionados à gasolina. Propriedades relevantes foram previstas, o que corresponde a um potencial termodinâmico para dois casos: primeiro para a combustão, e depois, para o aquecimento da mistura de gasolina + aditivo, no intervalo de 298,15 a 600 K. Observou-se que o método CBS-QB3 apresentou resultados consistentes com os dados experimentais, que corresponde ao poder de combustão dos hidrocarbonetos na composição da gasolina. Assim, neste cálculo, o CBS-QB3 apresentou um erro relativo abaixo do 2%, indicando que este método é recomendável para a predição das propriedades de combustão termodinâmicas para os componentes da gasolina e, conseqüentemente, para as misturas gasolina + aditivo. Além disso, verificou-se que metanol e etanol foram os aditivos que mais reduziram o poder calorífico da gasolina. Assim, essa propriedade pode sugerir que ambos os aditivos possam contribuir para a promoção econômica de combustível durante a queima da gasolina, já que liberar menos energia durante a fase de combustão. Finalmente, a partir dos dados de energia livre de Gibbs, foi observado que os aditivos de álcool apresentaram os menores valores expressivos de energia livre padrão de Gibbs, tornando sua combustão de gasolina menos favorável, enquanto os aditivos de éter não alteraram significativamente essa quantidade na gasolina. Estes resultados são devido aos graus de liberdade dos aditivos, uma vez que os álcoois (etanol e metanol) mostram menos vibração e modos rotação que os aditivos éter (ETBE, DIPE e MTBE). Um efeito semelhante foi obtido para a termodinâmica em relação ao aquecimento de misturas de gasolina + aditivo, onde pode ser visto que os aditivos de etanol e metanol têm uma capacidade para tornar o aquecimento deste combustível menos favorável.

Este trabalho também gerou um artigo publicado na revista *Theoretical Chemistry Accounts* (2018), com o título “*DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and metanol*”, que está no anexo 1.

6. REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, N. Background hydrocarbon vapor concentration study for fuels storage tanks. **Geoscience Consultants Ltd**, U.S. EPA C, n. #68-03-3409, 1988.
- ANDERSON, J. E. et al. Octane Numbers of Ethanol– and Methanol–Gasoline Blends Estimated from Molar Concentrations. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 12, p. 6576–6585, 16 dez. 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef101125c>>.
- AWAD, O. I. et al. Alcohol and ether as alternative fuels in spark ignition engine: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2586–2605, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032117313254>>.
- BALAJI, D., MARIDURAI, T., VARMAA, S. N. M. Combustion Analysis of Diethyl Ether Blends in Gasoline Engine Operated with Ethanol. n. *Icemie*, p. 237–240, 2016.
- BARRAZA-BOTET, C. L., WOOLDRIDGE, M. S. Combustion chemistry of iso-octane/ethanol blends: Effects on ignition and reaction pathways. **Combustion and Flame**, v. 188, p. 324–336, 2018.
- BATISTA, V. H. S. C., GRANATO, A. C., ANGELOTTI, W. F. D. COMPARISON OF DENSITY FUNCTIONAL IN THE STUDY OF ELECTRONIC PROPERTIES OF ARTEMISININ DERIVATIVES. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 298-304, 2016. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20160040>>.
- BELINCANTA, J., ALCHORNE, J. A., TEIXEIRA DA SILVA, M. The Brazilian experience with ethanol fuel: Aspects of production, use, quality and distribution logistics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 1091–1102, 2016.
- BURRI, J. et al. Gasoline composition determined by 1H NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 83, n. 2, p. 187–193, jan. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236103002618>>.
- ÇAKMAK, A., ÖZCAN, H. Benzin İçin Oksijenli Yakıt Katkıları. **Journal of Polytechnic**, v. 0900, n. 4, p. 831–840, 2018. Disponível em: <<http://dergipark.gov.tr/doi/10.2339/politeknik.457956>>.
- CASTRO, A. A. de et al. Enzimas degradantes de organofosforados: Base molecular e perspectivas para biorremediação enzimática de agroquímicos. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 5, p. 471–482, set. 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-70542017000500471&lng=pt&tlng=pt>.
- DA ROCHA, E. P. et al. Insights into the value of statistical models and relativistic effects for the investigation of halogenated derivatives of fluorescent probes. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 135, n. 5, p. 135, 25 maio 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00214-016-1862-4>>.
- DANILOV, A. M. Progress in research on fuel additives (review). **Petroleum Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 169–179, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S0965544115030020>>.
- DE MENEZES, E. W., CATALUÑA, R. Optimization of the ETBE (ethyl tert-butyl ether) production process. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 11, p. 1148–1152, nov. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382008001100>>.

DEMIRBAS, A. et al. Octane Rating of Gasoline and Octane Booster Additives. **Petroleum Science and Technology**, v. 33, n. 11, p. 1190–1197, 2015.

DOMINGUES, L. et al. Model Development and Validation of Ethyl tert -Butyl Ether Production Reactors Using Industrial Plant Data. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 46, p. 15018–15031, 21 nov. 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie302030j>>.

ELFASAKHANY, A. Investigations on the effects of ethanol–methanol–gasoline blends in a spark-ignition engine: Performance and emissions analysis. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 18, n. 4, p. 713–719, dez. 2015a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jestch.2018.04.001>>.

_____. Investigations on the effects of ethanol–methanol–gasoline blends in a spark-ignition engine: Performance and emissions analysis. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 18, n. 4, p. 713–719, dez. 2015b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215098615000737>>.

FERNÁNDEZ-RAMOS, A. et al. Symmetry numbers and chemical reaction rates. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 118, n. 4, p. 813–826, 12 out. 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00214-007-0328-0>>.

FITE, C. et al. Kinetics of the Liquid-Phase Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether (ETBE). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 3, p. 581–591, mar. 1994. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00027a015>>.

GONÇALVES, M. A. et al. Comparing Structure and Dynamics of Solvation of Different Iron Oxide Phases for Enhanced Magnetic Resonance Imaging. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 31, p. 10136–10142, 31 out. 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/slct.201701705>>.

GONZALEZ-OLMOS, R., IGLESIAS, M., MATTEDI, S. Influence of temperature on thermodynamics of ethanol + hydrocarbon gasoline additives. **Physics and Chemistry of Liquids**, v. 48, n. 3, p. 337–384, jun. 2010. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00319100902894223>>.

ILDIZ, G., AKYUZ, S. Conformational analysis and vibrational study of sulfanilamide. **Vibrational Spectroscopy**, v. 58, p. 12–18, 2012.

ILDIZ, G. O., AKYUZ, S. Conformational analysis and vibrational spectroscopic studies on dapsona. **Optics and Spectroscopy**, v. 113, n. 5, p. 495–504, 2012.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons Ltd, 2007.

KIM, Y. J. et al. An analysis of fuel–oxidizer mixing and combustion induced by swirl coaxial jet injector with a model of gas–gas injection. **Aerospace Science and Technology**, v. 37, p. 37–47, ago. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1270963814001011>>.

KOHN, W., HOHENBERG, P. Inhomogeneous Electron Gas. **PHYSICAL REVIEW JOURNALS ARCHIVE**, v. 136, n. 3B, 1964.

KOHN, W., SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **PHYSICAL REVIEW JOURNALS ARCHIVE**, v. 140, n. 4A, 1965.

LASEMAN, W. G. Water contamination by gasoline permeating a polybutylene pipe. **J Water Works Assoc**, v. 78, n. 11, p. 39–43, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1986.tb05845.x>>.

MANIN, J. et al. Microscopic investigation of the atomization and mixing processes of diesel sprays injected into high pressure and temperature environments. **Fuel**, v. 134, p. 531–543, out. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236114005225>>.

MCQUARRIE, D., SIMON, J. **Molecular thermodynamics**. [S.l.]: University Science Books, 1999.

NETO, A. F. G. et al. DFT and canonical ensemble investigations on the thermodynamic properties of Syngas and natural gas/Syngas mixtures. **Renewable Energy**, v. 130, p. 495–509, jan. 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148118307432>>.

NETO, A. F. G. et al. Thermodynamic analysis of fuels in gas phase: ethanol, gasoline and ethanol — gasoline predicted by DFT method. **Journal of Molecular Modeling**, v. 21, n. 10, p. 267, 19 out. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00894-015-2815-x>>.

NETO, A. F. G. et al. Thermodynamic DFT analysis of natural gas. **Journal of Molecular Modeling**, v. 23, n. 8, p. 224, 14 ago. 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00894-017-3401-1>>.

NETO, A. M. de J. C. Carbon Nanotube and Iron Circle as Molecular Motor Under Temperature Effect. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 5, n. 3, p. 314–316, 2008.

NETO, A. M. de J. C., MOTA, G. V. da S. Carbon nanotube and ordinary nanowire track as molecular motor under temperature effect. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 5, n. 3, p. 311–313, 2008.

NETO, A. M. de J. C., MOTA, G. V. da S., PONTES, A. N. Oscillating Semicircle and Carbon Nanotube as Molecular Motor Under Temperature Effect. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 5, n. 4, p. 602–604, 2008.

ORESHENKOV, A. V. et al. Effect of Anti-Knock Additives on the Chemical Stability of Automotive Gasolines. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 51, n. 6, p. 572–580, 15 jan. 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10553-016-0641-1>>.

OZBAY, N., OKTAR, N. Thermodynamic Study of Liquid Phase Synthesis of Ethyl tert - Butyl Ether Using tert -Butyl Alcohol and Ethanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 12, p. 3208–3214, 10 dez. 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jc900208n>>.

PATNAIK, P. P. et al. Effect of FeCl₃ and diethyl ether as additives on compression ignition engine emissions. **Sustainable Environment Research**, v. 27, n. 3, p. 154–161, maio 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468203916301479>>.

PICKARD, F. C. et al. Comparison of CBS-QB3, CBS-APNO, G2, and G3 thermochemical predictions with experiment for formation of ionic clusters of hydronium and hydroxide ions complexed with water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 2, p. 024302, 8 jan. 2005. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1811611>>.

PONGKUA, W., DOLPHEN, R., THIRAVETYAN, P. Effect of functional groups of biochars and their ash content on gaseous methyl tert-butyl ether removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 558, n. September, p. 531–537, 2018.

POTRA, A., RUHL, L. S., SAMUELSEN, J. R. Legacy lead from past mining activity and gasoline additives: Evidence from lead isotopes and trace element geochemical studies in the white river basin, southern ozark region, USA. **Geosciences (Switzerland)**, v. 8, n. 6, 2018.

PROSEN, E. J., ROSSINI, F. D. HEATS OF COMBUSTION AND FORMATION OF THE PARAFFIN HYDROCARBONS AT 25 °C. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 34, p. 263–269, 1945.

PROSEN, E., JOHNSON, W., ROSSINI, F. Heats of combustion and formation of the parafn hydrocarbons at 25 °C of the alkylbenzenes through C₁₀H₁₄, and of the higher normal monoalkylbenzenes. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 36, p. 455–461, 1946.

RAMALHO, T. C., CUNHA, E. F. F. da, ALENCASTRO, R. B. de. Solvent effects on 13 C and 15 N shielding tensors of nitroimidazoles in the condensed phase: a sequential molecular dynamics/quantum mechanics study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 34, p. 6159–6170, 1 set. 2004. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/16/i=34/a=015?key=crossref.d61439ccf84dbbda287c676a58566df8>>.

RIOS, S. M., BARQUÍN, M., NUDELMAN, N. S. Characterization of oil complex hydrocarbon mixtures by HSQC-NMR spectroscopy and PCA. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 352–357, abr. 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/poc.3233>>.

SOMERS, K. P., SIMMIE, J. M. Benchmarking Compound Methods (CBS-QB3, CBS-APNO, G3, G4, W1BD) against the Active Thermochemical Tables: Formation Enthalpies of Radicals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 33, p. 8922–8933, 20 ago. 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.5b05448>>.

THIEL, C., SUNDMACHER, K., HOFFMANN, U. Synthesis of ETBE: Residue curve maps for the heterogeneously catalysed reactive distillation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 66, n. 3, p. 181–191, mar. 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894796031737>>.

URNS, S. R. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. 3. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Science, 2011.

UTHUPPAN, J., SONI, K. CONFORMATIONAL ANALYSIS: A REVIEW. **INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES AND RESEARCH**, v. 4, p. 34–41, 2013.

VESSECCHI, R. et al. APLICAÇÃO DA QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL NO ESTUDO DE PROCESSOS QUÍMICOS ENVOLVIDOS EM ESPECTROMETRIA DE MASSAS. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 840–853, 2008.

WESTPHAL, G. A. et al. Ether oxygenate additives in gasoline reduce toxicity of exhausts. **Toxicology**, v. 268, n. 3, p. 198–203, fev. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300483X09006386>>.

YANG, B.-L., YANG, S.-B., YAO, R. Synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol on strong acid cation-exchange resins. **Reactive and Functional Polymers**, v. 44, n. 2, p. 167–175, jan. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514899000929>>.

YEE, K. F., MOHAMED, A. R., TAN, S. H. A review on the evolution of ethyl tert-butyl ether (ETBE) and its future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 22, p. 604–620, 2013.

ANEXO 1



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

Igor L. G. Pereira¹ · Abel F. G. Neto^{2,3} · Edmilson S. Moraes^{2,3} · Brunna S. M. Sousa¹ · James Chen⁴ · José F. S. Costa³ · Antonio M. J. C. Neto^{2,3}

Received: 11 July 2018 / Accepted: 21 September 2018 / Published online: 26 September 2018
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

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

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

1 Introduction

Antiknock additives for gasoline are of vital importance for the operation of engines for two principal reasons: (1) they improve the burning of fuel, increasing its octane rating and (2) they prevent the internal buildup of carbon in the engine. The first antiknock additive, tetraethyl lead (TEL), was first used during the 1920s, but was quickly prohibited after World War II due to its toxicological properties [1–6]. Subsequent to this, a number of other oxygenated additives, such as methyl tert-butyl ether (MTBE) [7], ethyl tert-butyl

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

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

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

✉ Antonio M. J. C. Neto
 amchaves@ufpa.br

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

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

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

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