



INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES TERMOQUÍMICAS DOS EFEITOS ESTRUTURAIS DOS ADITIVOS NA OCTANAGEM DE GASOLINA

ALESSANDRO MORAIS CUNHA^{1*}, Kassio Felipe da Costa Serra¹, Raquel Maria Trindade Fernandes¹, Alamgir Khan^{1**}

¹Universidade Estadual do Maranhão – al3ssandro.moraes@gmail.com*
alamgir@cecen.uema.br**

INTRODUÇÃO

Durante todo o século XX até os dias atuais a sociedade vem dependendo do uso contínuo de combustíveis oriundos do, que se difere em seus respectivos pontos de ebulição (SPEIGHT, 2002). Diariamente há um aumento em todo o mundo no consumo desses combustíveis e energia, sedo assim há um enfoque em reduzir o aquecimento global. Com isso em mente, torna-se viável uma maior busca por novas formas de energia e combustíveis renováveis (DIAS, 1993).

As emissões de gases de efeito estufa podem ser potencialmente reduzidas com uso de biocombustíveis. Atualmente vários países usam bioetanol e biodiesel como combustíveis alternativos, provenientes de fontes renováveis (GROBA, 2018).

Apesar da preocupação om o meio ambiente, é necessário manter a qualidade do combustível. Portanto, antes de ser comercializado o combustível passa por diversos testes para verificar suas propriedades. A portaria N° 309 da ANP descreve as características que a gasolina deve possuir para ser comercializada no Brasil e seus limites de variações (SEINFELD, 2006).

A octanagem da gasolina é frequentemente avaliada através de dois parâmetros: o número de octano motor (MON) e número de octano pesquisa (RON). Os procedimentos são descritos pelas normas ASTM D-2700 e ASTM D-2699. Entretanto são procedimentos experimentais caros, necessitam de equipamento altamente especializado e substancias de referencia, além de demorados (ANDRADE, 1997).

A literatura reporta trabalhos científicos nos quais a octanagem de uma mistura de hidrocarbonetos foi estimada a partir das concentrações dos constituintes puros e das suas octanagens. Essa abordagem é usada em caso de gasolina simples, onde a octanagem dos componentes pode ser encontrada em base de dados como a do Projeto API-45 (NICOLAU, 2004). Mas quando a gasolina é complexa, existem componentes cuja octanagem não é encontrada em base de dados. Dessa forma fica evidente necessidade de dispor de metodologias que permitam estimar o NO desses hidrocarbonetos.

Nos últimos anos vem sendo frequentes os testes envolvendo misturas de biocombustíveis com combustíveis tradicionais (DOGAN, 2011), como etanol-gasolina (YU, 2009), butanol-biodiesel (ZHENG, 2016) entre outros, nos setores de transportes envolvendo aplicação nas áreas da aviação e navegação marítima (MOHD, 2018), e automotiva (SAKTHIVEL, 2004).

O butanol tem despertado interesse no setor de transportes como combustível alternativo (NOUREDINE, 2001). Ele possui propriedades semelhantes às da gasolina (ROBIN, 2019). Existem quatro isômeros do butanol que, apesar da mesma formula, possuem propriedades únicas de solubilidade (BARRIENTOS, 2016).

É crescente a utilização de softwares para simular reações e prever modelos que possam identificar caminhos reacionais. No ramo da modelagem molecular encontramos



aqueles que calculam estruturas e espectros vibracionais, outros que utilizam abordagem termodinâmica, físico-química (NOUREDINE, 2003).

Tendo em vista que as propriedades físico-químicas são estudadas para compreender o processo de combustão e a necessidade de fontes alternativas de combustíveis, o presente estudo tem o propósito de investigar as propriedades termoquímicas e espectroscópicas de isômeros do butanol como aditivo na gasolina, utilizando-se os métodos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com os conjuntos de bases cc-pVTZ (STEVENS, 1984). Neste contexto, O trabalho tem por objetivo principal a determinação das propriedades termodinâmicas de formação dos isômeros do butanol. E os específicos de gerar espectros infravermelhos teóricos; determinar a entalpia e energia de Gibbs padrão de formação dos isômeros de interesse; fazer um estudo termoquímico das moléculas de interesse.

METODOLOGIA

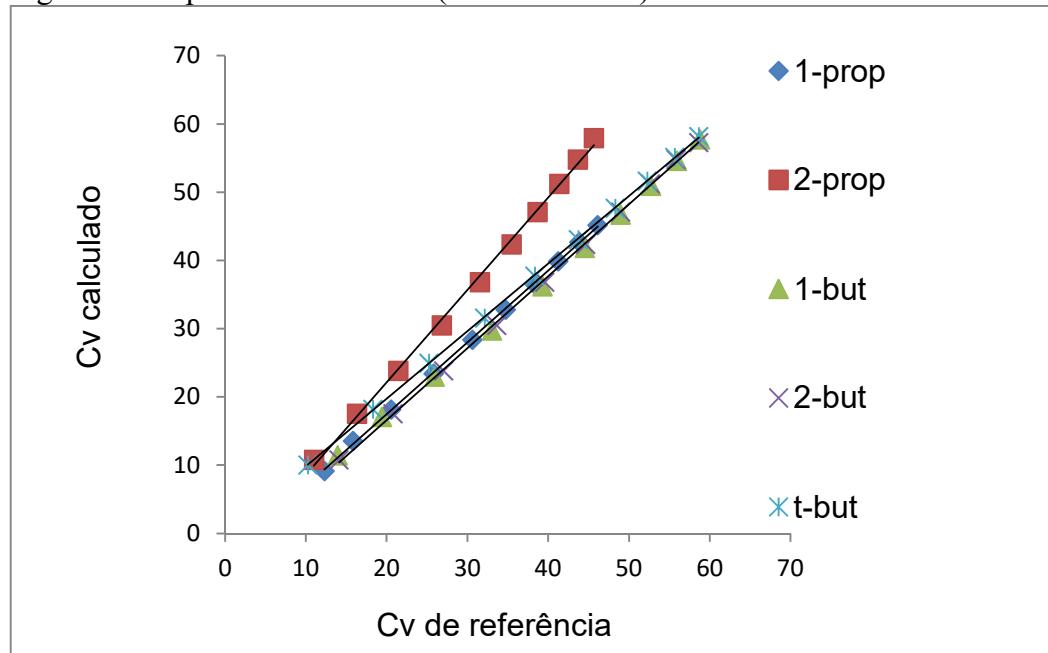
Inicialmente, as moléculas foram modeladas usando o programa Gaussview 5.0, considerando os dados experimentais para as ligações entre C-C, C-H, C-O e O-H para todas as moléculas de interesse.

Em seguida serão otimizadas usando o modelo B3LYP funcional de DFT com conjunto de base 3-21G, em diferentes temperaturas. Variando a temperatura em 100K. Começando com 100K e terminando em 1000K.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com o modelo, os resultados extraídos para as propriedades capacidade caloríficos e entropia, estão apresentados nas figuras:

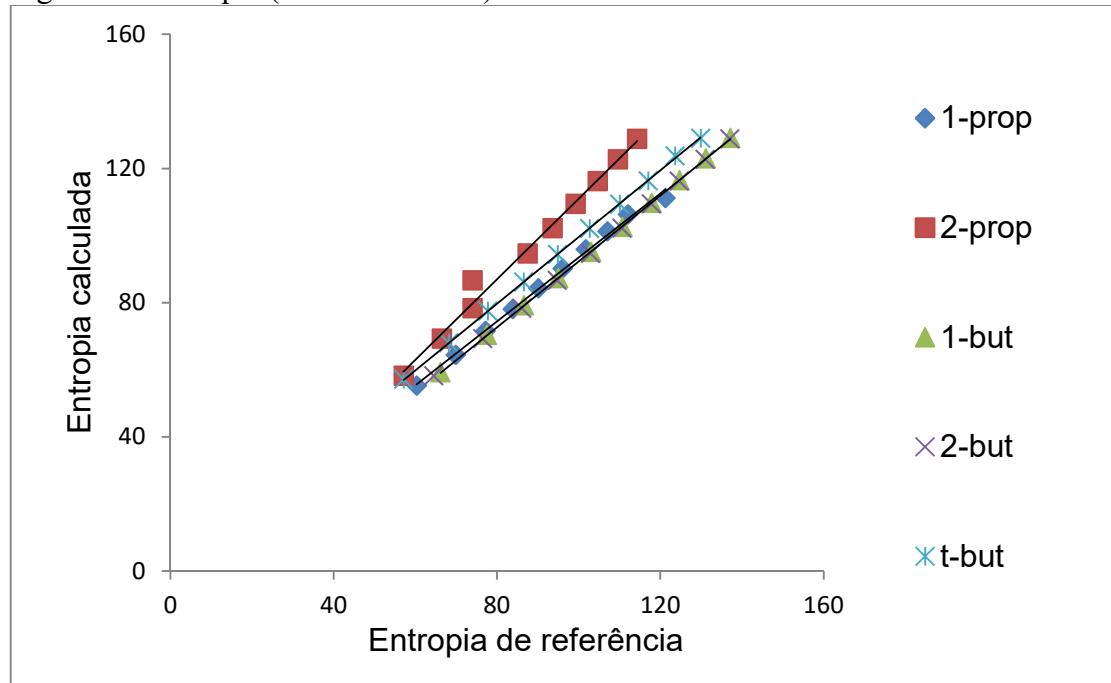
Figura 01: Capacidade calorífica (cal/mol*kelvin)



Nota-se a boa concordância entre os valores extraídos teoricamente e os valores empíricos, em especial o terc-butanol que obteve os melhores resultados. Sua correlação chega a 99,99%, com o menor erro quadrático de apenas 0,99. Depois do t-butanol, o 1-propanol teve o melhor desempenho. Uma correlação de 99,98% e o dobro de seu erro, 2,08.

1-butanol e 2-butanol seguem muito próximos com 99,93% e 99,98% de correlação, respectivamente, e erro quadrático de 2,42 e 2,49. A maior discrepância fica por conta do 2-propanol. Apesar da boa correlação de 99,99%, seu erro quadrático é de 7,3.

Figura 02: Entropia (cal×mol×kelvin)



Um comportamento semelhante, porém mais acentuada diferença entre valores é observado para a entropia. A menor correlação, de 99,82% fica por conta do 1-propanol, ainda assim muito boa, com erro quadrático de 6,32. Perde só para o t-butanol, com apenas 0,55 e 99,99% para a correlação. 1-butanol e 2-butanol empata com a mesma correlação, 99,98%, diferindo nos erros de 6,32 para 7,83, respectivamente. Em ultimo lugar diferindo apenas no erro quadrático, 9,62, dos dois anteriores, esta o 2-propnol.

Como observado nas figuras, a menor concordância fica por conta do 2-propanol mas os resultados são, de fato, próximos dos preditos. A tabela a seguir mostra de forma simplificada a comparação dos parâmetros.

Tabela 01: valores de R e $RMSE$ para Cv e entropia

Estrutura	Capacidade Calorífica a Volume Constant (Cv)		Entropia (S)	
	R	RMSE	R	RMSE
T-BUTANOL	0,99996	0,99992	0,99999	0,55378
1-PROPOL	0,99981	2,06690	0,99823	6,32489
1-BUTONL	0,99937	2,42375	0,99996	7,83454
2-BUTNOL	0,99980	2,49862	0,99986	8,02468
2-PROPNOL	0,99990	7,36006	0,99986	9,62285

CONCLUSÃO

Diante da urgência da questão ambiental e a busca por forma de produzir energia limpa, os biocombustíveis surge como um alternativo potencial. Apesar de ser mais saldáveis

para o meio ambiente, ainda representa um minúsculo percentual frente aos convencionais, em crescimento gradativo.

Alternativas como etanol e biodiesel já são bastante discutidas. Outra que vem despertando interesse especial é butanol, que apresenta propriedades semelhantes às da gasolina. É notável a necessidade de dispor de metodologias que possam predizer essas propriedades importantes.

O método utilizado se mostrou em eficaz ao obter uma boa aproximação dos resultados preditos experimentalmente. A menor proximidade observada no 2-propanol não entra em desacordo com os demais. Não sendo uma diferença tão grande, comprova a eficiência da metodologia proposta.

REFERENCIAS

- SPEIGHT, J. G. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. 1^a. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- DIAS, J. L. M. QUAGLINO, M. A. *A Questão do Petróleo no Brasil – Uma História da Petrobras*. Edição Fundação Getúlio Vargas, CPDOC/SERINST, PETROBRAS, 1993.
- GROBA, P. *Rádio Senado*. Percentual de biodiesel que é adicionado ao diesel comum pode subir para 11%, 2018.
- BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- Schuchardt, U. Ribeiro, M. Gonçalves, A. R. *Quim. Nova* 24 (2001) 24.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2. ed. New York: WileyInterscience, 2006.
- ANDRADE, J. M., MUNIATEGUI, S., PRADA, D. *Prediction of clean octane numbers of catalytic reformed naphthas using FT- m.i.r. and PLS*. *Fuel*, 1997. v. 76, 1035-1042 p.
- NIKOLAOU et al. *A new non-linear calculation method of isomerisation gasoline research octane number based on gas chromatographic data*. *Fuel* 83. 2004. 517-523 p).
- FRANCIS, A. W. *Relations between Physical Properties of Paraffin Hydrocarbons*. *Ind. Eng. Chem.* 1941. 554-560 p.
- ALBAHRI, T. A. *Strutural Group Contribution Method for Predicting the Octane Number of Pure Hydrocarbon Liquids*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. 657-662 p.
- LIVINGSTON, H. K. *Knock Resistance of Pure Hydrocarbons. Correlation with Chemical Structure*. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 43, n. 12, p. 2834-2840, 1951.
- HOSOYA, H. *Chemical Meaning of Octane Number Analyzed by Topological Indices*. *Croatica Chemica Acta CCACAA* 75 (2). 2002. 433-445 p.
- ALBAHRI, T. A. *Strutural Group Contribution Method for Predicting the Octane Number of Pure Hydrocarbon Liquids*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. 657-662 p.