



PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE PROPANÓIS NA FASE GASOSA VIA DFT

FRANKLIN DOS SANTOS LOPES

BELÉM - PA

2021



PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE PROPANÓIS NA FASE GASOSA VIA DFT

FRANKLIN DOS SANTOS LOPES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química-**PPGEQ**, do Instituto de Tecnologia-**ITEC**, da Universidade Federal do Pará-**UFPA**, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos Orgânicos

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

BELÉM - PA

2021

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)

- L864p Lopes, Franklin dos Santos.
Propriedades Termodinâmicas de Propanóis na Fase Gasosa Via DFT / Franklin dos Santos Lopes. — 2021.
LXX, 70 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2021.
1. DFT, Propanois, Gasolina, Diesel, querosene, Calor de Combustão. 3. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. I. Título.

CDD 662.6692

FRANKLIN DOS SANTOS LOPES

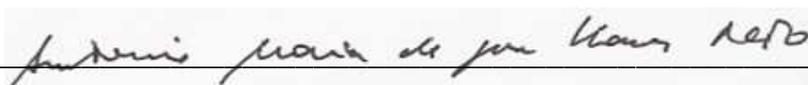
**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE PROPANÓIS NA FASE GASOSA
VIA DFT**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, do Instituto de Tecnologia – ITEC, da Universidade Federal do Pará – UFPA, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Data da defesa: 03 / 05 / 2021

Conceito: APROVADO

Comissão Examinadora



Prof. Dr. Antonio Maia Jesus Chaves Neto
(PPGEQ – ITEC – UFPA – Orientador)



Prof. Dr. Lênio Jose Guerreiro de Faria
(ITEC – UFPA – Membro Interno)



Prof. Dr. Ossalin de Almeida
(ICEN – UFPA – Membro Externo)



Prof. Dr. Fabio Luiz Paranhos Costa
(PPGCAS – UFG – Membro Externo)

BELÉM - PA

2021

Dedico este trabalho a Deus que me deu a vida, também me deu saúde e perseverança nesses quatro anos de luta, sem deixar-me desistir dos meus sonhos! E a minha família que compartilhou comigo cada etapa e desafio em minha vida e que me apoiou em todos os momentos, tornando possível essa conquista. Obrigado!

AGRADECIMENTOS

Me sinto hoje grato e feliz por tudo que foi proporcionado a minha pessoa até os dias de hoje pelo meu altíssimo, pelos caminhos traçados e guiados em todo meu processo de ensino e aprendizagem, me sustento em seus ensinamentos como minha base em todos os momentos de minha vida, principalmente pela realização de mais esse sonho.

Gratidão e reconhecimento sempre pelos benefícios e auxílios a mim concedidos pelos meus queridos pais Francisco Lopes Filho, Lindalva Cruz dos Santos ao meu irmão Francisco dos Santos Lopes e a minha companheira e mulher Evane do Socorro Igreja Paz, incentivo, coordenação pessoal serviram de base para essas conquistas que são substancialmente importante para minha projeção educacional, servindo assim como objetivo e inspiração alcançado durante todos esses anos na UFPA.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Maia de Jesus Chaves Neto, pelo direcionamento e rumo desempenhado nessa minha jornada acadêmica dentro da universidade, aos ensejos e oportunidades que me projetaram hoje mais qualificado, capacitado e habilitado não só profissional mas também como projeto de vida me tornando-o mas idôneo com uma recongnição abrangente. Grato aos dois anos de bastantes trabalhos e aprendizagem exercidos nesse periodo. agradeço honrosamente pelo imenso apoio financeiro da CAPES que permitiu a realização desse trabalho. Obrigado!

A todos os integrantes e ex-integrantes do grupo do Laboratório de Preparação e Computação de Nanomateriais (LPCN) que me proporcionaram grandes momentos de aprendizagem e debates relacionados a assuntos de conhecimento científico elevando o patamar de assuntos teóricos e experimentais que caracterizaram perfeitamente a natureza, vivenciei muitos momentos felizes junto a esse grupo nota 1000.

Agradecido pelas situações e dadivas compartilhadas e pelas amizades e amigos adquiridos nessa jornada de autoconhecimento proporcionado pelo ambiente de pesquisas e estudos ao longo de minha pós-graduação, apoio que foram essenciais para que se chegasse a esse momento de realização deste trabalho. Obrigado!

“A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada”.

(Albert Einstein)

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao PPGEQ/UFPA como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau de Mestre em Engenharia Química.

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE PROPANÓIS NA FASE GASOSA VIA DFT

Franklin dos Santos Lopes

Maio/2021

RESUMO

Orientador: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Area de Concentração: Desenvolvimento de Processos

O objetivo principal deste estudo é avaliar o efeito das propriedades termodinâmicas dos propanóis propan-1-ol, propan-2-ol e seus isômeros 2-metilpropan-1-ol e 2-metilpropan-2-ol além de elaborar uma proposta de misturas com os combustíveis, gasolina, diesel e querosene baseado na Teoria Funcional da Densidade a fim de determinar as propriedades termodinâmicas, tais como: calor específico molar a pressão constante, entropia, energia livre de Gibbs, variação da entalpia de formação para cálculo de calor de combustão. O efeito da introdução de átomos de hidroxilas sobre a reatividade do estado excitado dos propanóis e dos seus isômeros, foi de fundamental importância para o entendimento das suas termodinâmica junto ao funcional híbrido envolvendo estruturas B3LYP, nas bases 6-311++g(d, p) e 6-31g(d) foram simulados utilizando o pacote de software Gaussian 09W e pelo método semi-empírico PM3. Para a obtenção das propriedades físicas à reatividade química em fase gasosa de cada componente e de seus isômeros combustíveis, foi utilizada a faixa de temperatura de 0,5K - 1500K a pressão constante de 1atm e no vácuo. Os acréscimos de propanois e seus isômeros na fase de combustão proporcionaram maior balanço energético como um todo, sendo que 2-metilpropan-1-ol e 2-metilpropano-2-ol geraram 13,38 e 13,88 KJ/g a mais de ganho energético por unidade de massa que o etanol (22,73 KJ/g) e o metanol (12,70 KJ/g), o aumento progressivo de frações 10%, demonstra que o propanol-1-ol com 33,49 KJ/g e propano-2-ol 33,53 KJ/g tiveram as maiores perdas de energia quando comparados a gasolina que chegaram a 13,81 e 13,77 KJ/g respectivamente em pressões, padrões de

temperaturas. A combustão de propano-1-ol foi a menor em todos os eventos ao longo de frações em se tratando dos combustíveis diesel 11,31 KJ/g e querosene 12,71 KJ/g.

Palavras-chave: DFT, Propanóis, Gasolina, Diesel, Querosene, Entalpia, Calor de Combustão.

Abstract of Dissertation presented to PPGEQ/UFGA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF PROPANOLS IN THE GASEOUS PHASE VIA DFT

Franklin dos Santos Lopes

May/2021

ABSTRACT

Advisor: Antonio Maia de Jesus Chaves Neto

Research Area: Process Development

The main objective of this study is to evaluate the effect of the thermodynamic properties of propanols propan-1-ol, propan-2-ol and their isomers 2-methylpropan-1-ol and 2-methylpropan-2-ol in addition to elaborating a proposal for mixtures with fuels, gasoline, diesel, and kerosene-based on the Functional Density Theory to determine thermodynamic properties, such as specific molar heat at constant pressure, entropy, Gibbs free energy, a variation of the formation enthalpy for calculating the heat of combustion. The excited state of the propanols and their isomers, applied to their energy figures transferred by the functional hybrid of the B3LYP structures, in the bases 6-311 ++ g (d, p) and 6-31g (d) were simulated using the software package Gaussian 09W and the semi-empirical method PM3. To obtain the physical properties of the chemical reactivity in the gas phase of each component and its combustible isomers, the temperature range of 0.5K - 1500K was used at a constant pressure of 1atm and in a vacuum. The addition of propane and its isomers in the combustion phase provided a greater energy balance as a whole, with 2-methylpropan-1-ol and 2-methylpropan-2-ol generating 13.38 and 13.88 KJ / ga more of gain energy per unit mass than ethanol (22.73 KJ / g) and methanol (12.70 KJ / g), the progressive increase of fractions 10%, demonstrates that propan-1-ol with 33.49 KJ / g and propan-2-ol 33.53 KJ / g, obtained the highest energy losses when compared to gasoline, which reached 13.81 and 13.77 KJ / g respectively in pressures, temperature patterns. The

combustion of propan-1-ol was the lowest in all events over fractions in the case of diesel fuel 11.31 KJ / g and kerosene 12.71 KJ / g.

* **Keywords:** DFT, propanol's, gasoline, diesel, kerosene, enthalpy, the heat of combustion.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de álcool combustível no Brasil.....	16
Figura 2 – Consumo de carros movido a Biocombustíveis no Brasil ao longo do tempo.....	17
Figura 3 – Estruturas moleculares do Álcool n-Propanol e seus isômeros.	21
Figura 4 – Diagrama da metodologia conjunta desenvolvida.....	28
Figura 5 – C_P e os valores experimentais (NIST) dos isômeros do propanol e o teórico em função da temperatura.....	31
Figura 6 – Desvios teóricos de C_P em relação aos valores experimentais dos isômeros dos propanóis em função da temperatura.....	33
Figura 7 – C_P dos isômeros do propanol em função da temperatura para o funcionais: B3LYP-6-311++g(d,p), B3LYP/6-31++g(d).....	35
Figura 8 – Entropia dos isômeros de propanol com base B3LYP-6-311++g(d,p) versus temperatura	37
Figura 9 – Energia livre de Gibbs (G) dos isômeros dos propanóis em função da temperatura para o funcional B3LYP/6-311++g(d,p).....	38
Figura 10 – Calor Especifico a volume constante dos isômeros do propanol em função da temperatura para o funcional B3LYP/6-311++g (d, p)	40
Figura 11 – Entalpia (H) dos isômeros do Propanol em função da temperatura para o funcional B3lyp-6-311++g (d, p)	41
Figura 12 – Entalpias de combustão dos Propanol e seus isômeros sob as bases de B3LYP utilizadas	42
Figura 13 – Entalpias de combustão dos isômeros de propanóis adicionados em frações percentuais aos combustíveis gasolina, diesel e querosene.....	47
Figura 14 – Comparação de entalpia de combustão dos isômeros dos propanóis e álcoois comerciais etanol e metanol adicionados em frações percentuais aos combustíveis gasolina, diesel e querosene.....	51

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Temperatura de combustão, auto-ignição, grau de concentração e massa molecular para diferentes substâncias de Propanol e seus isômeros.....	21
Tabela 2 – Valores experimentais da literatura para a entalpia de combustão e da entropia.....	43
Tabela 3 – Desvio percentual da entalpia de combustão em relação aos valores experimentais dos isômeros do Propanol	45
Tabela 4 – Dados expostos da entalpia de combustão em relação aos valores experimentais dispostos dos combustíveis gasolina, diesel e querosene.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory).
PCM	Modelo Contínuo Polarizável.
PM3	Método Semiempírico Parametrizado.
NIST	National Institute of Standards and Technology.
H	Entalpia molar.
nP	Propan-1-ol
iP	Propan-2-ol
ΔH_c	Varição Entalpia de combustão por aumento de temperatura, kJ/mol.
ΔH_f°	Entalpia Padrão de Formação, kJ/mol.
ΔS°	Varição de entropia devido ao aumento de temperatura, kJ/mol.K.
ΔG°	Varição de energia livre de Gibbs por aumento de temperatura, kJ/mol.
C_v°	Calor Específico à Volume constante, kJ/mol.K.
C_p	Calor Específico à Pressão constante, kJ/mol.K.
isP30G	Isômeros de propanóis com 30% de Gasolina.
isP30D	Isômeros de propanóis com 30% de diesel.
isP30Q	isômeros de propanóis com 30% de querosene.
R-CH ₃	Grupo Metila ligada ao radical principal de um álcool.
ZPE_j	Energia Ponto zero.
$Dr(\%)$	Desvio Relativo
HCCI	Ignição por Compressão Homogênea.
SFS	Software Flexfuel Sensor.
CO _(g)	Monóxido de Carbono Gasoso.
CO _{2(g)}	Dióxido de Carbono Gasoso.

$\text{CH}_{4(g)}$	Metano Gasosa.
ER (%)	Desvio Relativo Percentual.
2M2P30G	30% de 2 - Methylpropan-2-ol acrescida a gasolina.
2M2P30K	30% de 2 - Methylpropan-2-ol acrescida a querosene.
2M2P30D	30% de 2 - Methylpropan-2-ol acrescida a diesel.
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Formula Quimica geral de um Àlcool de três átomos de carbono com um oxigênio acrescida de hidrogênio.
B3LYP	Funcional Híbrido Becke, 3-Parâmetros e Lee-Yang-Parr; 6-311++g(d,p), 6-31+g(d) Métodos, Bases de George Petersson e colegas.

SUMÁRIO

1	Introdução	15
1.1	Programa Brasileiro de Alcool-PróAlcool	15
1.2	Tipos e usos	16
1.3	Software Flexfuel Sensor (SFS)	18
2	Revisão da Literatura	19
2.1	Álcoois Combustíveis.. ..	20
2.2	Propanois	24
3	Objetivos	26
3.1	Objetivo Geral	26
3.2	Objetivo Especifico	27
4	Materiais e Métodos	27
4.1	Materiais.....	27
4.2	Métodos.....	28
5	Resultados e Discursão	30
6	Conclusão	54
7	Referências	57

1 INTRODUÇÃO

O setor energético global se encontra em expansão e vêm alavancando e diversificando ainda mais o crescimento industrial de biocombustíveis líquidos para motores de combustão interna em todo o mundo, optando sempre atento aos novos combustíveis de energias limpas e renováveis extraídos da própria natureza como os biodegradáveis, isso se deve principalmente ao desempenho exercido pelos biocombustíveis na Descarbonização (WALKER et al., 2011). Tendo assim uma rede cada vez maior de países com uma visão crítica acerca do desenvolvimento sustentável verde em se tratando de meio ambiental seja ela no setor público ou privado (SOVACOOOL et al., 2013).

A bioconversão de biomassas agrícolas vem se desenvolvendo positivamente devido ao seu entendimento sobre os efeitos e impactos das emissões de gases sobre efeito estufa, contribuindo assim fortemente para amenização das mudanças climáticas (KHANNA et al., 2013). O Brasil é considerado hoje como um dos desbravadores nesse setor energético assumindo um papel de referência nesse setor, se apresentando ao mundo não só como um grande produtor possuidor de grande e vasta biodiversidade de biomassas, mas também tendo um papel de destaque na Produção de matérias energético como os biocombustíveis, se posicionando hoje o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (33,9%), de açúcar (18,5%) e etanol (25,0%), e também uns dos maiores exportadores de açúcar e etanol do mundo (CRAGO et al, 2010).

O Brasil ganhou grande notoriedade e espaço no mercado energético devido ter sido um dos pioneiros em abrir novas frentes em se tratando de combustíveis renováveis que se desenrolou no âmbito de programas que tiveram grande incentivo do governo Brasileiro como o programa brasileiro de álcool-Proálcool, tendo havido ao mesmo tempo, uma melhora na qualidade do ar onde tais combustíveis foram inseridos (ANDERSON et al., 2009).

1. PROGRAMA BRASILEIRO DE ALCOOL-PRÓALCOOL

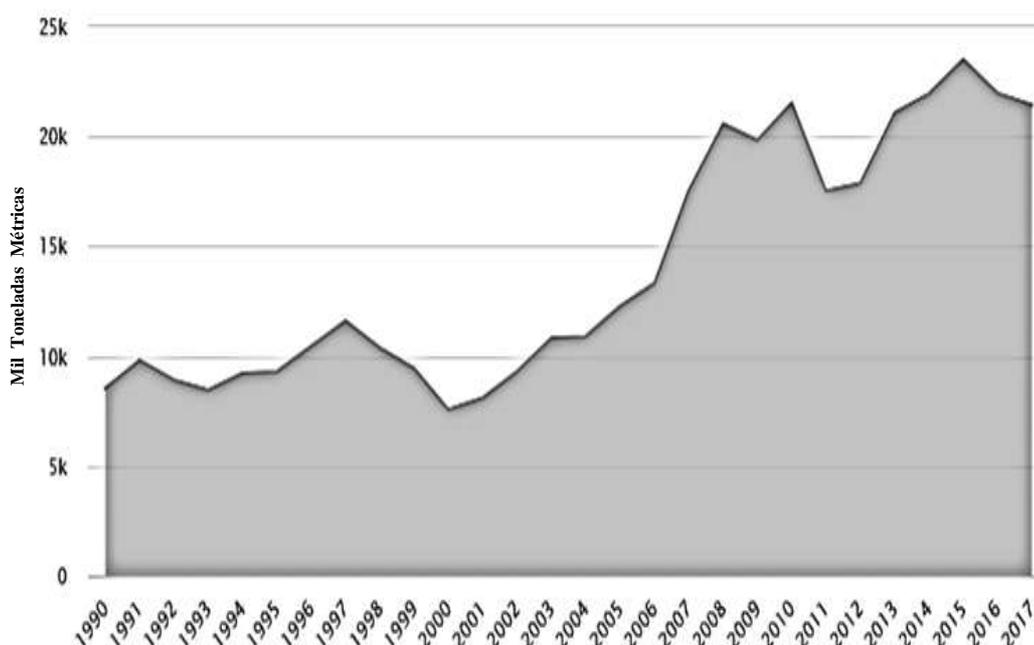
O PROÁLCOOL foi um ambicioso programa bem-sucedido que resultou na criação de uma nova rota energética tendo grande notoriedade do governo

brasileiro e no mercado internacional para substituição em larga escala dos derivados da destilação fósseis diminuindo assim a sua dependência externa por tau matéria-prima. Isso forçou que muitos países criassem rotas energéticas paralelas aos derivados da desintegração fósseis através de suas próprias bases energéticas renováveis peculiar de cada região diminuindo assim a dependência do mercado externo (JUNIOR et al., 1990).

1.2 TIPOS E USOS

No Brasil, o etanol anidro e o hidratado são produzidos a partir de uma mesma fonte renovável a cana-de-açúcar, tendo grande destaque pelo fato de uma grande abundância disponível em se tratando de matéria-prima, o álcool anidro (etanol), se caracteriza pelo seu teor de massa de água de 0,7% restando 99,3 sendo utilizado como aditivo antidetonante a gasolina comum com teor de 25%. Já etanol hidratado se configura como uma mistura hidroalcoólica (álcool e água) possui uma concentração máxima de água de 7,4% restando 92,6% composto por álcool etílico, abastece automóveis e veículos comerciais leves, tornando-os, mas flexível podendo assim ser alimentado por gasolina ou etanol, sendo um dos principais impulsionador que alavancou as vendas de automóveis no Brasil (COSTA et al., 2010).

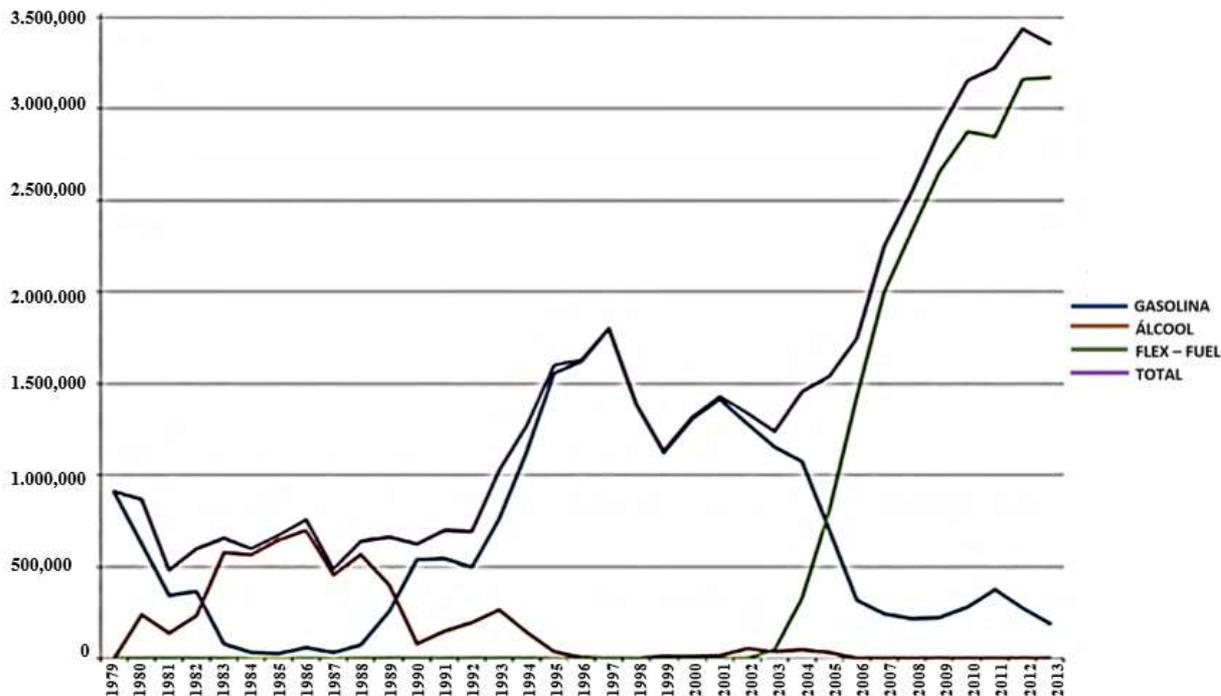
Figura 1: Produção de álcool combustível no Brasil.



Fonte: UN Data.

A produção de álcoois combustíveis no Brasil vem aumentando ao longo dos tempos como demonstrado na Figura 1. Atualmente, sabe-se que os automóveis movidos a bicombustíveis caíram no gosto popular se enquadrando como matriz energética com maior percentual de consumidores em se tratando de suas frotas de automóveis leves no Brasil tendo chegado ainda em 2012 a margem de 65% (UNICA, 2011).

Figura 2: Mercado de combustíveis e automóveis no Brasil.



Fonte: ALMEIDA et al., (2017)

Contudo, cabe mencionar que o período do programa Pró-álcool, houve diversificação do conhecimento, garantindo ao Brasil, acumulação de mão de obra qualificada e tecnológica aproximando centros de pesquisas e universidades tanto na produção de etanol quanto no desenvolvimento de inovações em biotecnologia envolvendo combustíveis para motores de veículos adaptados ao utilizar etanol como combustível (SCHEITERLE et al., 2018) o que certamente contribuiu para o posterior avanço dos veículos bicombustíveis no mercado automotivo brasileiro, introduzido em março de 2003 como demonstrado na Figura 2. No mesmo ano em outubro a Volkswagen lançou no mercado brasileiro o primeiro motor 1.0 flex (ABRAHAM et al., 2010) vindo a sofrer grandes críticas pelo fato de nos motores por não ter o mesmo desempenho que os movidos exclusivamente por álcool ou gasolina, mas o avanço tecnológico veio atenuando esses problemas (LUQUE, et al., 2008).

1.3 SOFTWARE FLEXFUEL SENSOR (SFS)

O *Software Flexfuel Sensor* é uma tecnologia de ponta desenvolvida e patenteada no mercado brasileiro ainda na década de 90, pela empresa de tecnologia automobilística, situada no estado de São Paulo, Magneti Marelli que utilizou um programa de computador inserido diretamente no módulo de comando da injeção eletrônica fazendo uma interação direta entre componentes eletrônicas e fluidos energéticos. Sendo esse um marco na história automobilística não só brasileira mas do mundo, sua aplicação hoje envolve a tecnologia de multicomcombustível que abrange hoje diversos seguimentos como setor automotivo, aeronáutico, e de campo (ANFAVEA, 2007).

É uma tecnologia popularmente conhecida como flex que se estabeleceu definitivamente e se adapta a veículos movidos por novas matrizes energéticas, como os híbridos (OLIVA, et al., 2014). O Brasil hoje tem dois combustíveis energéticos que dominam cerca de 90% do mercado nacional, um e o combustível flex (DU, et al., 2014) que hoje representaram 85% da frota total de veículos (REGINA, et al., 2017), sendo assim os preferidos dos consumidores, em 2025 o etanol brasileiro pode substituir 5% da demanda mundial de gasolina (LEITE, et al., 2019). Já o restante é dividido entre os combustíveis a diesel (BREEZE, 2008) e movidos a gás natural (GNV) (LIMA, et al., 2019). Esse novo sistema diversificou a opção de utilização de combustíveis renováveis, pondo assim um fim à dificuldade enfrentada nos anos 1980 e 1990 pela falta de abastecimento nas bombas, as constantes flutuações nos preços observados pelos consumidores de carros movidos exclusivamente a álcool (CAVALCANTI et al., 2012).

Os veículos flex resulta do vigor da engenharia e da tecnologia automotiva do Brasil, representam a viabilização de toda uma cadeia econômica, que vai desde a base agrícola de produção de cana-de-açúcar, à produção de álcool combustível, ao setor de equipamentos para usinas e aos veículos flex para o mercado consumidor, além de ganhos ambientais para o País. Colocando o Brasil na dianteira na corrida dos combustíveis alternativos com grande potencial para gerar novos negócios para o país no exterior (SOLARIN et al., 2019). A cadeia econômica

do álcool combustível transformou-se em importante vantagem competitiva para o Brasil no novo cenário energético mundial que se apresenta agravado em razão do mercado internacional do Petróleo.

O país passou a ser visto como grande produtor não só pela disponibilidade abundante de matéria-prima de proventos renováveis, mas também grande fomentador de tecnologia, não só na área veicular, mas também se destacando na produção de biocombustíveis elevando assim sua competitividade há outro patamar, se tornando referência nesse setor no mercado energético mundial (CARRASCO et al., 2012). O biodiesel e o H.Bio (óleo vegetal para adição ao óleo diesel) também são novas possibilidades de viabilização de outras cadeias econômicas de combustíveis alternativos, a exemplo do álcool (ALTIN, et al. 2001).

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os bicompostíveis se caracterizam pela sua origem e pela transformação material que se baseia em derivados de fontes orgânicas e não fósseis, como, por exemplo, os álcoois (ALGAYYIM et al., 2018), biomassa (STOUGIE et al., 2018), biodiesel (TAKAHASHI et al., 2010) ou mistura de combustíveis gasosos/gaseificadas como gás natural e gás de síntese (NETO et al., 2019), além dos resíduos agrícolas (ALVES et al., 2017). Sua ação prática como é bastante antiga e longa, teve um fator de impacto positivo dentro de nossa sociedade havendo uma valorização de passo de se ajustar de modo a substituir como umas fontes alternativas aos combustíveis fósseis (HENRIQUES et al., 2018), essa supervalorização dos biocombustíveis atualmente no cenário internacional, foi importante principalmente na melhora e no aperfeiçoamento de tecnologia nessa área para utilização desses combustíveis (SANNA, 2014), em contraposto ao crescente aumento no preço do petróleo, além é claro do apelo ambiental (BARBIR et al., 1990).

A instabilidade petrolífera ocorrida em decorrência das incertezas geopolítica ou causada pelo setor financeiro ao longo dos tempos, como ocorreu a partir de

1979 nos países árabes, forçou uma desorganização no setor produtivo de bens manufaturados do petróleo bruto no oriente, elevando seus preços no mercado mundial (UDDIN et al., 2018), tais eventos fizeram aflorar nos mercados várias frentes de bases energéticas de energias renováveis, tais como resíduos sólidos urbanos (EDDINE et al., 2012), palha (Zeng et al., 2007), resíduos florestais (GONÇALVES et al., 2019) e biogases (PALSAUSKAS et al., 2013; ALVES et al., 2017).

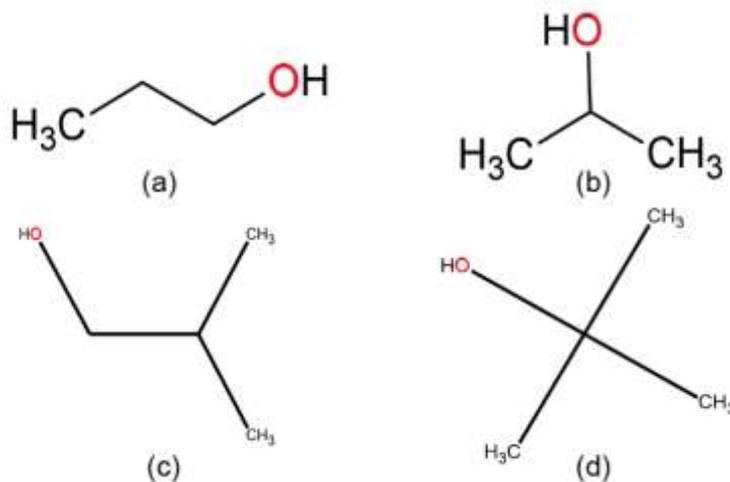
O Brasil se destaca por sua grande e vasta biodiversidade em biomassa para produzir biocombustíveis (WELFLE, 2017), matérias-primas intituladas, primeira, segunda, terceira e quarta geração que se utiliza desde culturas alimentares a espécies de plantas e microalgas (KASTURI D et al., 2014; Milledge et al., 2014). Tais materiais orgânicos são obtidos de origem animal ou vegetal sendo enquadrada atualmente como alto sustentável e reciclável, essa característica promove a sua absorção pela própria natureza provocando nenhum ou quase nada de degradação ao meio ambiente (RUTHERFORD, 2015).

A conversão em combustível de matérias-primas, rígida (IRMAK, 2017; KUMAR et al., 2011) ou líquida (THOMAS, 2003) necessita de uma transformação de estado físico de sua matéria que só é possível através de processos químicos (BEER et al., 1991). A utilização de combustíveis verdes (SOCCOL et al., 2016) vem obtendo um fator de impacto ambiental significativo devido a sua interação que as torna viável e compatível para com combustíveis fósseis assim seu processo industrial obteve êxito em converter essas matérias, fazendo uma relação quase linear entre tais combustíveis se tornando menos tóxico (GU et al., 2013).

2.1.ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS

Como alternativa de combustíveis verdes, os álcoois de baixa massa molecular como o etanol (SURISSETTY et al., 2011), metanol (VERHELST et al., 2019) e propanol (LAIBAO et al., 2017) vêm ganhando atenção como alternativa de uso como combustíveis de motores (ZHEN et al., 2015; SATSANGI et al., 2017).

Figura 3: Estruturas moleculares do Álcool n-Propanol e seus isômeros.
 a) propan-1-ol, b) propan-2-ol, c) 2-metilpropan-1-ol e d) 2-metilpropan-2-ol



Fonte: LAIBAO et al., (2017); ZHEN et al., (2015); SATSANGI et al., (2017).

Tabela 1: Temperatura de combustão, auto-ignição, grau de concentração e massa molecular para diferentes substâncias de Propanol e seus isômeros.

	propan-1-ol	propan-2-ol	2-methyl propan-1-ol	2-methyl propan-2-ol
Molecular formula	C_3H_8O	C_3H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_4H_{10}O$
Calor de Combustão (kcal/mol)	482,71	474,35	637,67	631,93
Ponto de Ebulição (K)	370,15	355,60	381,00	355,03
Densidade a 20° C (kg/m ³)	805,30	786,00	802,00	781,00
Peso Molecular (g/mol)	60,10	60,10	74,12	74,12

Fonte: BASF, (2020); KUMAR et al., (2019); GOLDSMITH et al., (2012); BRANDÃO et al., (2018).

As estruturas conformacionais para a molécula de propan-1-ol (nP) e alguns de seus isômeros, tais como, propan-2-ol (iP), 2-metilpropan-1-ol (2M1P) e 2-metilpropan-2-ol (2M2P) (Figura 3), são interessantes para motores de combustão interna devido à sua densidade energética e volatilidade adequada para atuar como combustível (ZHOU, 2017).

Sua produção comercial se dá através da fermentação de biomassas, conversão (glicose) e do processamentos petroquímicos (SHEN et al., 2008; BASTIAN et al., 2011; ATSUMI et al., 2008; RODRIGUEZ et al., 2014). Os países que compõem a União Europeia deferiram a obrigatoriedade para a utilização de propanóis e seus isômeros para fins de utilização como misturas juntamente com combustíveis fósseis qualificando-os como álcoois combustíveis sendo esta medida aplicada a todos os estados-membros (EUROPEIA et al., 2014).

O etanol, metanol e os propanol são mais indicados em temperaturas elevadas (NACEF et al., 2011), no entanto, quanto maior a concentração de etanol e metanol maior é o teor de oxigênio, melhorando assim a combustão com diminuição de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC), com relação ao dióxido de carbono (CO₂) e óxido de nitrogênio (NO_x), o etanol apresenta um melhor resultado em relação à gasolina pura (CANAKCI et al., 2013).

O teor de oxigênio está relacionado ao número de octanos e que influencia diretamente o fator de resistência e detonação de tais combustíveis, quando se misturados o etanol e o propanol até 20% a gasolina sem chumbo, há uma redução de materiais particulados como CO, HC e enxofre (S), quanto maior a porcentagem de álcool maior é o número de octanagem, aumentando proporcionalmente o CO₂ e NO_x que foram influenciadas diretamente pelas misturas (KESKIN et al, 2011).

Em outra frente alternativa como atrelada as preocupações ambientais alguns álcoois superiores podem ser extraídos como uma nova via metabólica, microrganismos são estabelecidos como abordagem biológica, se estabelecendo assim como uma das saídas futura da crise energética (RACHIT et al., 2011). Sabe-se que tanto o conceito de álcool como de etanol, metanol, propanol e butanol se apresentam com configurações de ate quatro átomos de carbonos pertencem a mesma família de substância segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) no Brasil.

A utilização de álcool puro ou adicionados em gasolina são utilizados para fins automotivos em veículos leves (BELINCANTA et al., 2016). O álcool puro ou fracionado podem abastecer hoje veículos de motores com tecnologia flex-fuel (VFF), ou biocombustível, seu comportamento nas queimas permite que ele forneça um melhor desempenho ao motor, equilibrando assim seu alto consumo, no Brasil os veículos fabricados se destacam do restante dos mercados por serem usados em qualquer quantidade de mistura de bioetanol a gasolina (KHUONG et al., 2017; ANP, 2020; WIGHT, 1985).

O etanol (GRAVALOS et al., 2011) e metanol (OZCAN et al., 2018) são os principais biocombustíveis alternativos utilizados em operação hoje nos veículos movidos à gasolina, sendo descritos pelo setor energético como álcool etílico e metílico, o seu funcionamento ocorre através da mistura ar-combustível que é acionada por uma centelha, da vela de ignição, ocorrendo dentro da câmara de combustão do motor de carros convencionais ou flex (PINTO et al., 2010; WANG et al., 2015).

O motor diesel consegue se desenvolver através da elevação da sua temperatura, influenciando diretamente a sua ignição por compressão, garantindo assim a sua combustão que é acionada pela intensa pressão interna inflamando-as instantaneamente (Breeze et al., 2018), essa visibilidade sempre deixou os propanóis sem a devida atenção que atrelado ao seu alto custo inviabilizava a sua utilização em larga escala em comparação aos demais álcoois como combustível alternativo e sustentável, tais fatos vêm mudando a sua dinâmica ao longo dos tempos, porém tais custos vêm diminuindo ao longo dos anos (RODRIGUEZ et al., 2014).

Os propanóis são álcoois combustíveis para definir qual pode obter melhor influência que é determinada pela posição do grupo hidroxila no combustível (GODWIN et al., 2019), vem sendo investigada ao passo de suas diferenças entre chamadas dos combustíveis serem detectadas através desses isômeros e sendo pronunciadas como intermediários oxigenados que podem ser formados diretamente do combustível, essa indicação de que os carbonos em ambos os propanóis é enquadrado nos primeiros passos do consumo de combustível (KASPER et al., 2009).

2.2 PROPANOIS

O propanol é considerado um biocombustível alternativo avançado, nesse sentido, ficou evidente que seu valor de aquecimento é maior que o etanol podendo com isso ser amplamente utilizado (QIAN et al., 2018), por ser um álcool de três átomos de carbono com um oxigênio acrescida de hidrogênio com fórmula química de C_3H_8O (U.S, 2019). Estes quatro tipos de propanóis sendo dois de cadeias lineares (Propan-1-ol, Propan-2-ol) e outros dois são isômeros de cadeias ramificadas (2-metilpropan-1-ol e 2-metilpropan-2-ol) (SHIRAZI et al., 2020; ARALAGUPPI et al., 2006; VENKATESULU et al., 1997), cada propanol e seus isômeros por serem da família dos álcoois também podem se distinguir com base na posição de suas hidroxilas ligadas a um dos seus átomos de carbono na cadeia principal (SKRÍNSKY et al., 2019), cada um de seus isômeros possui propriedades físicas e químicas bastante diferentes.

Quando comparado aos álcoois etílicos e metílicos que são os mais utilizados, o propanol possui algumas propriedades que excedem tais combustíveis alternativos, isso se deve ao seu maior ponto de ebulição/densidade de energia, em relação ao butanol e pentanol se caracterizou por apresentar maior quantidade de oxigênio tornando-o um combustível mais semelhante aos fósseis, seus isômeros possuem mesma polaridade que se ajusta a mistura sem alterar suas propriedades físicas/químicas (STELMASIAK, 2014).

Hoje os álcoois podem ser atrelados puros ou como aditivos na gasolina, diesel, ou querosene (LI et al., 2017; TURYSBA et al., 2017; SUHAIMI et al., 2018). É certo que tais álcoois de cadeias curtas (metanol, etanol) quando agregados ao diesel tiveram uma elevação de sua função oxigenada, em contrapartida, apresentaram desvantagem no seu número de cetanos, aquecimento e miscibilidade influenciando diretamente no aumento de hidrocarboneto - HC (SALUJA et al., 2017), tais álcoois são utilizadas na produção de biodiesel participando diretamente de seu processo de transesterificação (VERMA et al., 2016; YUSRI et al., 2017).

Os propanóis demonstram potenciais para ser mais bem empregado no futuro por serem considerados como álcoois de cadeias longas, sendo uma contrapartida de outros álcoois pré-estabelecidos como base energética comum, o propanol apresenta um fator importante por produzir oxigênio e apresentar uma maior área

de contato que interfere diretamente no seu desempenho de combustão, melhorando significativamente as reduções globais de emissões de gases e exaustão, podendo ser empregado como combustível viável (LIU et al., 2016).

O desempenho dos isômeros de propanol tem sido estudado ao longo dos tempos como aditivos de gasolina em motores de ignição de compressão homogênea (HCCI). Os resultados também mostraram que tal adição resulta em uma alta afinidade com hidrocarbonetos (HC) presentes (AMMAR et al., 2013). Sabe-se que através de matérias-primas renováveis os álcoois podem ser obtidos através das bactérias que se utiliza de manipulação genética e metabólica com o aperfeiçoamento dos processos fermentativos para a produção de um combustível limpo e abundante, atenuando o efeito de emissões ao meio ambiente (ATMANLI et al., 2020).

Os propanóis assim como seus isômeros não necessitam de mudança em suas propriedades físico-químicas quando comparados aos hidrocarbonetos, logo podem ser considerados como combustíveis superiores (SKRÍNSKY, 2018), sendo alternativo por apresentarem grande influência na sua estabilidade térmica, aumentando a capacidade de certas substâncias e garantindo assim, maior ponto de ebulição, densidade energética e maior percentual de oxigênio devido à estrutura isomérica quando comparados ao etanol, metanol, butanol e pentanol sugerindo que tal álcool pode sim ser tratados muito além de que aditivos (CABRAL et al., 2014).

Entender a atuação de algumas propriedades estruturais como $H_2(g)$, $CO(g)$, $CO_2(g)$, e $CH_4(g)$ é importante, pois através desses parâmetros iremos observar como tais combustíveis podem ser mais bem aproveitados na câmara de combustão do motor, diminuindo seus efeitos de pós-combustão ao meio ambiente quando associados aos fósseis (SARAVANAN et al., 2008; BUCHHOLZ et al., 2016; ANDRES et al., 2011; BEYNON et al., 1963). Seu uso pode ser agregados aos derivados fósseis em diversas proporções de até 27,5 % a 30,0% em volume como o que ocorre com o etanol no Brasil, podendo chegar a 40% em 2030 através de decretos que está gerando um grande debate na sociedade como um todo (TURNER et al., 2018; MASIERO, 2011).

A maioria dos países impõe limites legais de sua porcentagem se baseando em levantamentos e estudos técnicos esses limites diferem entre os países devido

à lei em vigor que tem relação direta como forma de política de estado (OLIVEIRA, 1991), as características das misturas seguem os padrões de qualidade definidos pela ANP (ANP, 2013). Uma saída viável vem sendo explorado para biocombustíveis que vem dando devida atenção aos recursos que são brotados do solo o que pode ter um impacto econômico/social relevante na cadeia produtiva tanto para países sub-desenvolvidos quanto para industrializados (DEMIRBAS, 2017).

A Teoria Funcional da Densidade (DFT) cujo formalismo foi estabelecido a partir dos estudos de Hohenberg & Kohn (LUDENA, 2014) foi usado para estudar a estrutura de sistemas de muitos corpos de elétrons interagindo com seus potenciais, neste caso em particular, moléculas de combustíveis (ZHOU et al., 2017) e biocombustíveis (PEREIRA et al., 2018).

Diversos estudos associam a misturas de propanóis com a gasolina, diesel e querosene proveniente do petróleo (GRAVALOS et al., 2011; RAVI et al., 2019; SEN, 2019; MIRAS et al., 2018), os resultados aqui expostos descritos pelo método DFT na fase gasosa, o qual acontece aproximadamente na câmara de combustão, servirá como base para se analisar como se desenvolveu tais combustíveis associados em misturas dos propanóis e seus isômeros e de como tal aumento de porcentagem ira tratar a massa específica e conseqüente sua volatilidade, que poderá interferir diretamente na combustão.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo é de propor que o biocombustível envolvendo o propan-1-ol (MOURAD et al., 2018) e seus isômeros: propan-2-ol, 2-metilpropan-1-ol e 2-metilpropan-2-ol podem ser mais explorados podendo complementar ou substituir álcoois, combustíveis quando misturados aos combustíveis fósseis tradicionais, utilizando o método da teoria funcional de densidade (DFT) para descrever propriedades termodinâmicas e químicas (GUTHRIE, 1991) e como a elevação da temperatura influencia os parâmetros termodinâmicos dos combustíveis, tais como: mudança na variação de entalpia, entropia, calor

específico, energia livre de Gibbs e sua eficiência, alimentada com combustíveis renováveis.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Ao se fazer técnicas que envolvam simultaneamente a química quântica e computacional (SAM, et al., 2020) de tais combustíveis puros ou em componentes de misturas (KREMER, et al., 2020) através das propriedades termodinâmicas foi possível prever como o álcool propanol e os seus isômeros podem sim ser considerados como álcool combustível (PINZI, et al., 2020), assumido o mesmo patamar energético que etanol (SILVA et al., 2020) e o metanol (COHCE et al., 2020). O calor produzido foi essencial para o desenvolvimento mecânico em motores de combustão interna (SCHILLER, et al., 2020), dando destaque à observância da influência dos propanóis nas propriedades termodinâmicas nas formas gasosas, preverem obter uma boa forma de calor quando associadas a Gasolina, Diesel e Querosene tratando-as assim como substâncias-combustível, envolvendo os seus processos físico-químicas.

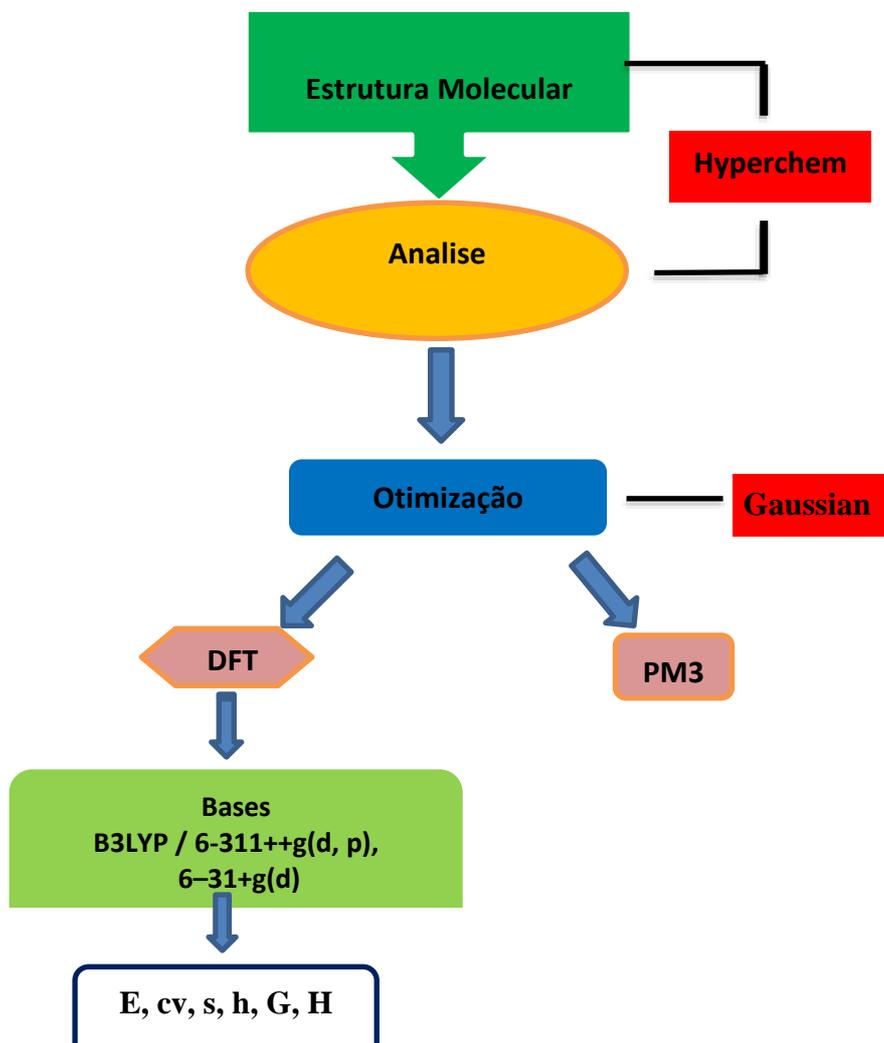
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Neste estudo foram utilizados quatro propanóis, sendo ordenado de acordo com suas temperaturas de auto-ignição: propan-2-ol < propan-1-ol > 2-metilpropan-2-ol > 2-metilpropan-1-ol (Tabela 1).

4.2. MÉTODOS

Figura 4: Diagrama da metodologia conjunta desenvolvida.



Fonte: Autor (2020)

Foram desenvolvidos estudos teóricos de DFT (ZIEGLER et al., 1991), semi-empírico PM3 (WU et al., 2014) de cálculo de frequências e assim determinar as propriedades num sistema termodinâmico bem definido exercido pelas energias livres na fase gasosa de ΔH° (entalpia), ΔS° (entropia), ΔG° (energia livre de Gibbs), C_v° (calor específico) como demonstrado na Figura 4. A confrontação dessas energias nessa fase nos fornece diferenças em suas medidas entre suas energias de solvatação (BETOWSKI et al., 2006), nos quais serão realizadas simulações com os componentes do propanol e seus isômeros que foram modeladas.

Inicialmente, foram feitas a análise conformacional (HYPERCHEM, 2020) de todas as moléculas dos combustíveis utilizados (BROUGHTON et al., 1997), o software Gaussian 09W (GAUSSIAN et al., 2009) foi também utilizado partindo das leis fundamentais de mecânica quântica prevendo suas energias, estruturas e frequências de vibrações realizando cálculos de otimização das geometrias moleculares usando a DFT e o modelo contínuo polarizável (PCM) (SCALMANI et al., 2010) com funcional híbrido B3LYP (JIMENEZ et al., 2012), além do método semi-empírico PM3.

Para a otimização molecular, foram calculados frequências fundamentais de vibração das moléculas para que se possam obter propriedades termodinâmicas fundamentais para a caracterização das moléculas estudadas, calculadas através dos métodos DFT. Por meio do DFT determinamos às propriedades de um sistema multieletrônico utilizando o funcional híbrido B3LYP com 311++g(d, p) (CLARK et al., 1983) e 6-31+g(d) (PETERSSON et al., 1988) como funções de polarização, permitindo uma modelagem mais precisa e sensível, neste caso a densidade eletrônica foi essencial para descrever a distribuição de carga em cada molécula (MCLEAN et al., 1980; DIERKSEN et al., 2004). Além do método mencionada, utilizou-se o método semi – empírico PM3 a efeito de comparação de dados elementar e termodinâmico que inclui carbono, hidrogênio e oxigênio, os principais constituintes químicos dos combustíveis e biocombustíveis (GALVÃO et al., 1993).

A utilização dessas moléculas na fase gasosa de propanóis e seus isômeros, cujo se tem seus pontos de fulgor variando na temperatura entre 298,15K-600K ou ponto de inflamação, sendo a menor temperatura na qual esses combustíveis liberam vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. Foram tomados por base a diferencial da entalpia das moléculas desses gases para a extração e obtenção da capacidade calorífica à pressão constante (C_p), assim através de cada resultado suas médias ponderadas de sua composição são confrontadas com as técnicas experimentais tabeladas, para assim fazer uma mistura entre si e obter as taxas de porcentagens de cada moléculas em relação a seus percentuais (PEREIRA et al., 2018).

Os tempos de atraso prolongou uma combustão mais energética e eficiente ao se fazer suas análises da entalpia que envolve diretamente seus carbonos

saturados ligados a outros três átomos de carbono e a hidroxila suas ignições se desenvolveram através das misturas de propanóis (Propan-1-ol e Propan-2-ol, 2-Metilpropan-1-ol e 2-Metilpropan-2-ol) em oxigênio diluído com gasolina, diesel e querosene na fase gasosa utilizando DFT é comparada aos experimentais obtidos do banco de dados do NIST (NIST, 2020), nas temperaturas de 0,5K-1500 K, pressões de 1 atm, foram proposto concentrações de combustível de 10%, 20%, 30% em razões de suas equivalências associadas a essas diferentes taxas de propanóis e seus isômeros em valores de análise de até 30% expresso IsP30GS (propanois com 30% na Gasolina), IsP30D (propanois com 30% no diesel), IsP30Q (propanois com 30% no querosene), com estes dados de modelagem computacional temos por objetivos levantar suas propriedades termodinâmicas.

Uma validação adicional do mecanismo cinético foi realizada comparando os resultados simulados com dados do banco de dados experimentais na fase gasosa do NIST medidos experimentalmente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

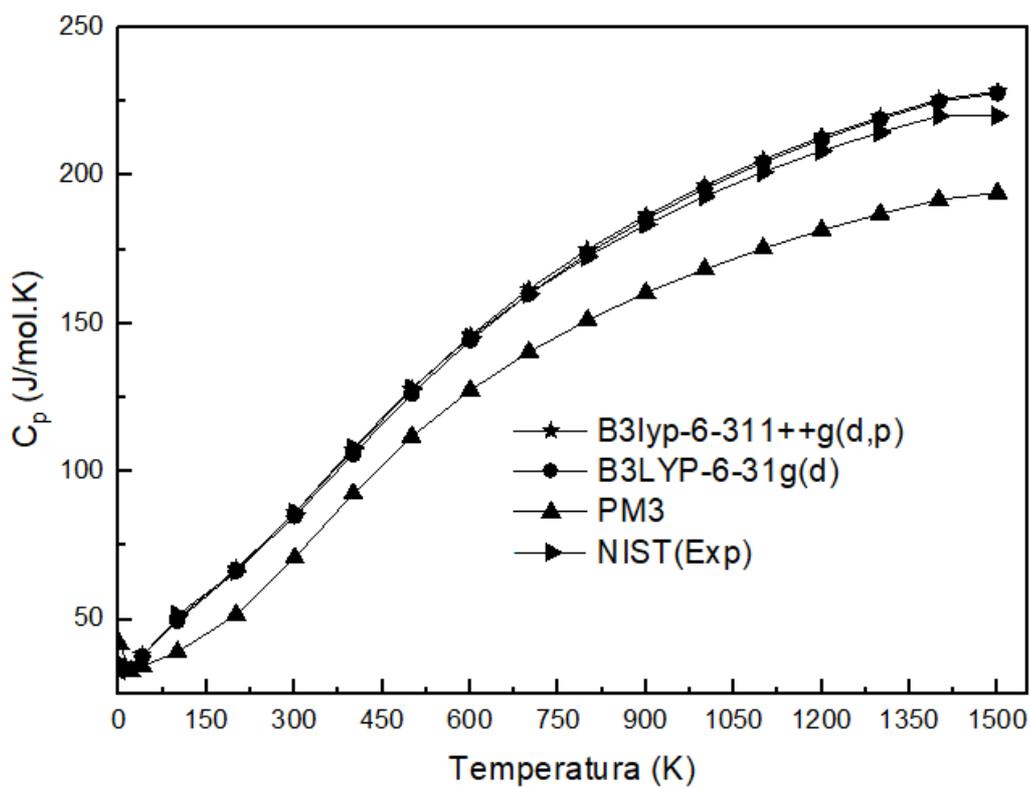
O calor específico a pressão constante foi obtida se apropriando diretamente da diferencial envolvendo a primeira lei da termodinâmica na equação 1 no intervalo de temperatura (300K a 600K) dentro da câmara de explosão do motor. Trata de força unitária que é exercida pela variação de pressão gerando expansão e compressão de deslocamento envolvendo sua energia interna (ΔU) e conseqüentemente o calor ($\Delta \theta$) gerado.

$$\partial W = \partial \theta - \partial U . \quad (1)$$

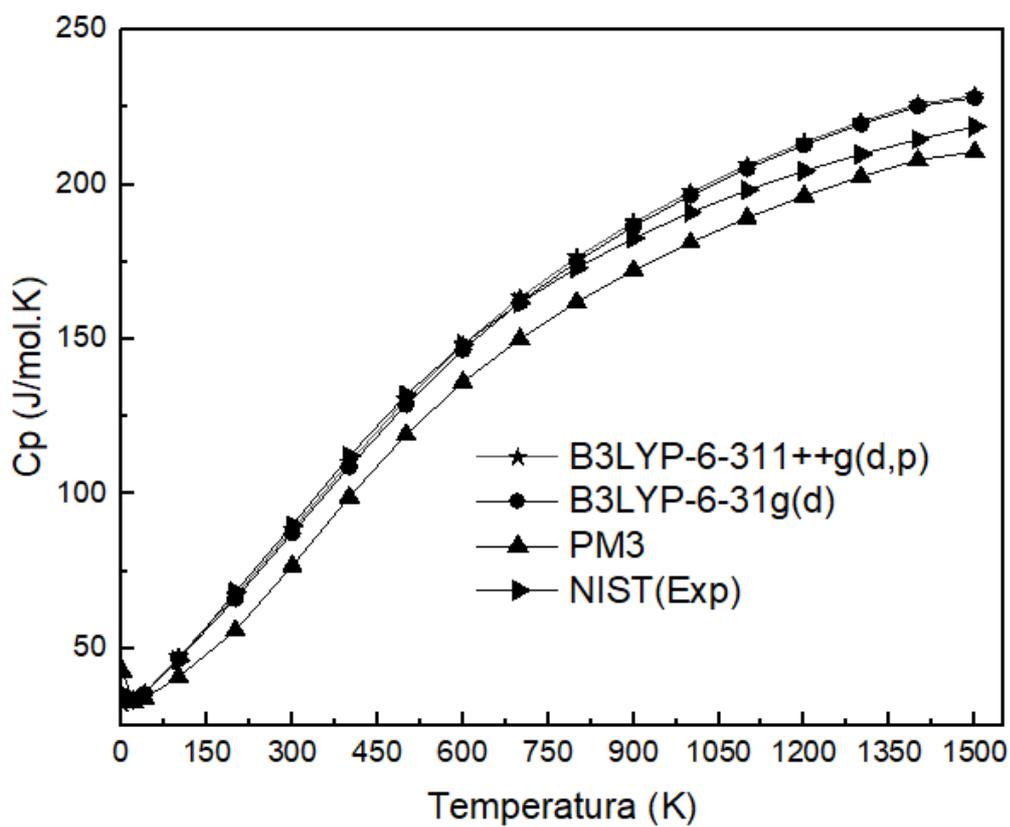
O calor específico a pressão constante C_p foi determinado pela Equação (2).

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p . \quad (2)$$

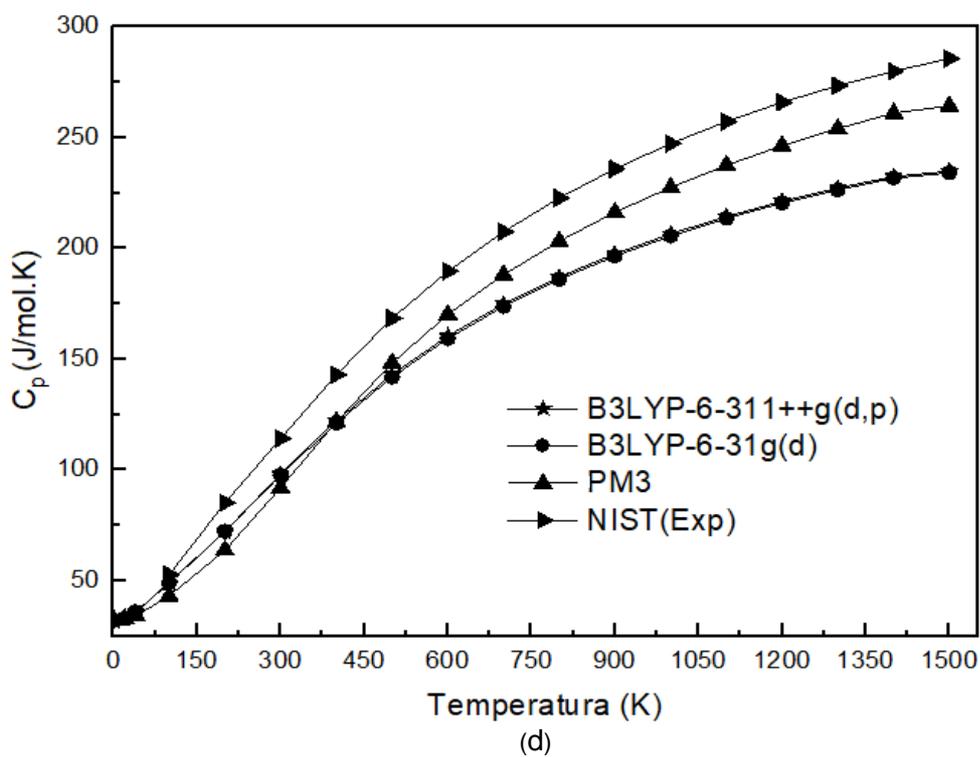
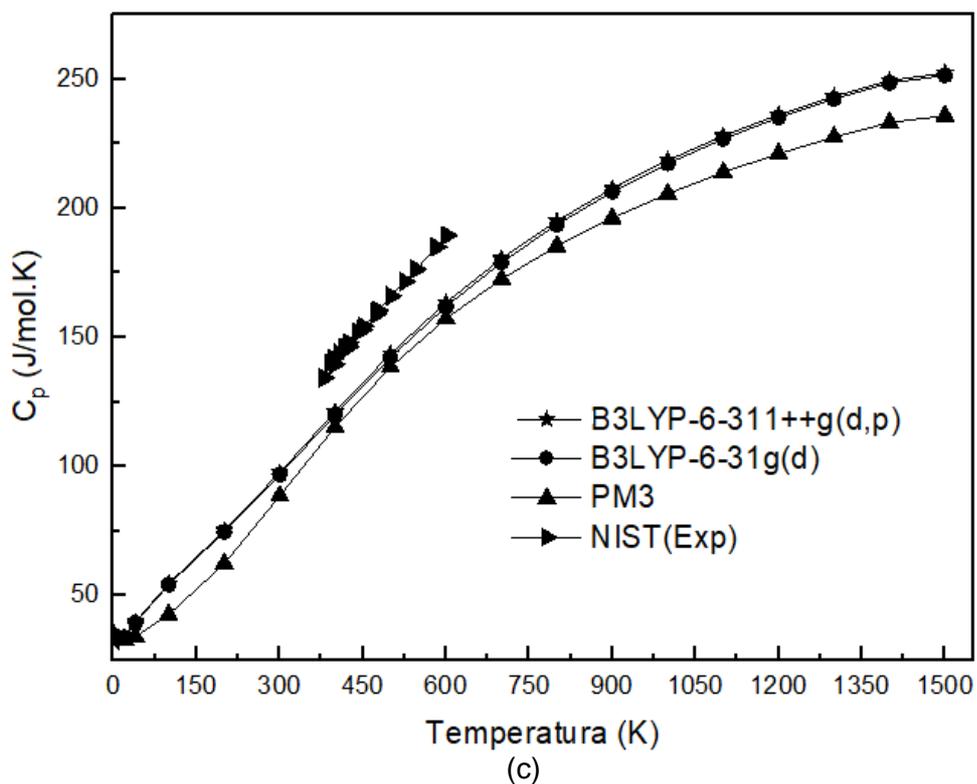
Figura 5: C_p e os valores experimentais (NIST) dos isômeros do propanol e o teórico em função da temperatura: a) propan-1-ol, b) propan-2-ol, c) 2-metil-propan-1-ol e d) 2-metil-propan-2-ol.



(a)



(b)



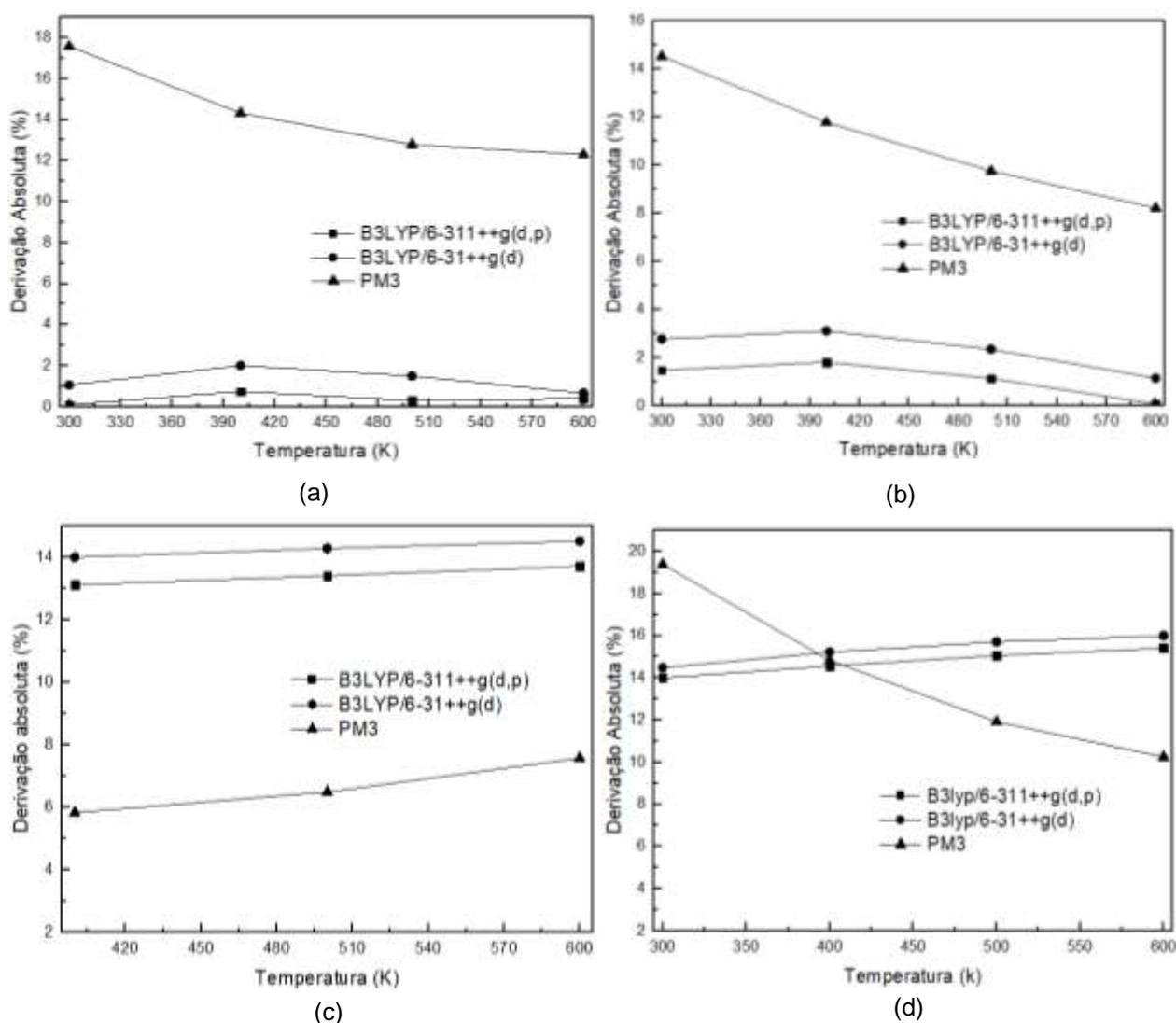
Fonte: Autor (2020).

Na Figura 5 podemos observar que os dados expostos alcançaram uma boa compatibilidade entre os valores de C_p teóricos e experimentais disponíveis na literatura acadêmica. As aproximações com o método DFT pelo funcional B3LYP com o conjunto de funções de base 6-31++G(d) e 6-311++G(d, p) apresentaram

baixos desvios no que tange aos valores teórico/experimental conferindo, assim, uma confiabilidade do método utilizado para esta análise.

Esses dois conjuntos de bases, mencionados anteriormente, foram os que mais descreveram as propriedades em fase gasosa, evidenciando-se mais adequados para a descrição de características nominais e experimentais de cada isômero de propanol. Ainda, tal abordagem obteve resultados satisfatórios e com precisão para os isômeros nP e iP até a temperatura de 600K, permitindo a obtenção de resultados equivalentes à valores experimentais nas faixas de temperatura de combustão.

Figura 6: Desvios teóricos de C_p em relação aos valores experimentais dos isômeros dos propanois em função da temperatura: a) propan-1-ol, b) propan-2-ol, c) 2-metil-propan-1-ol e d) 2-metil-propan-2-ol.



Fonte: autor (2020).

Os dados obtidos para desvio relativo envolvem valores teóricos e experimentais no intervalo de temperatura de 298,15K-600K extraída da equação

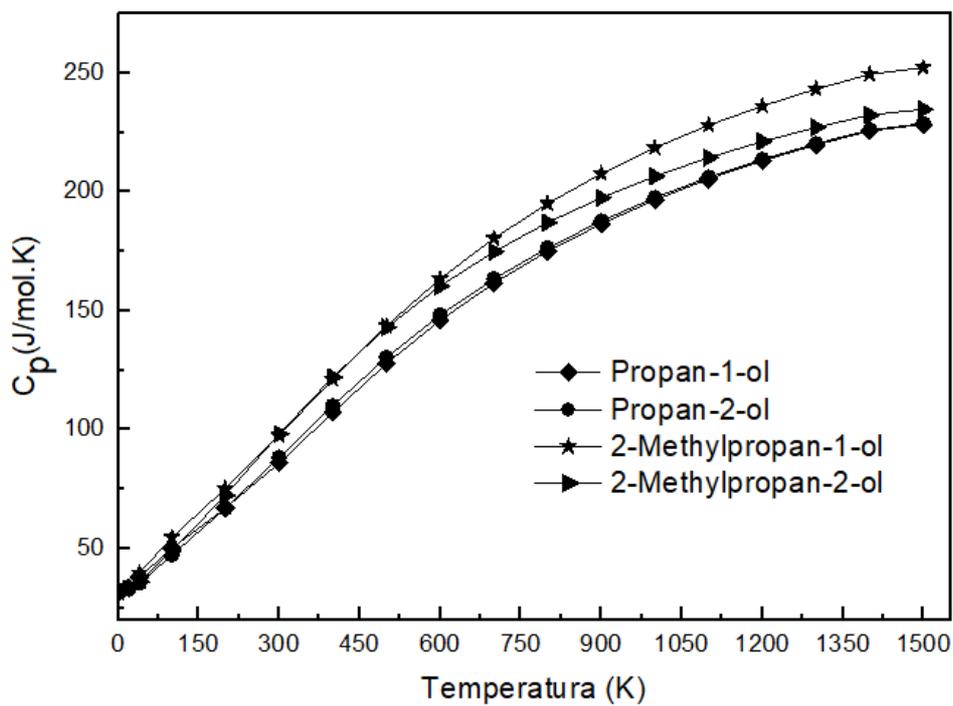
3. Figura 6, mostraram que o métodos B3LYP com as bases 6-311++g(d, p), 6-31+g(d) apresentaram graus elevados de fidelidade dos valores teóricos e experimentais para o isômeros de propan-1-ol e propan-2-ol com desvios abaixo de 1% e 2%, respectivamente.

$$dr = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \quad (3)$$

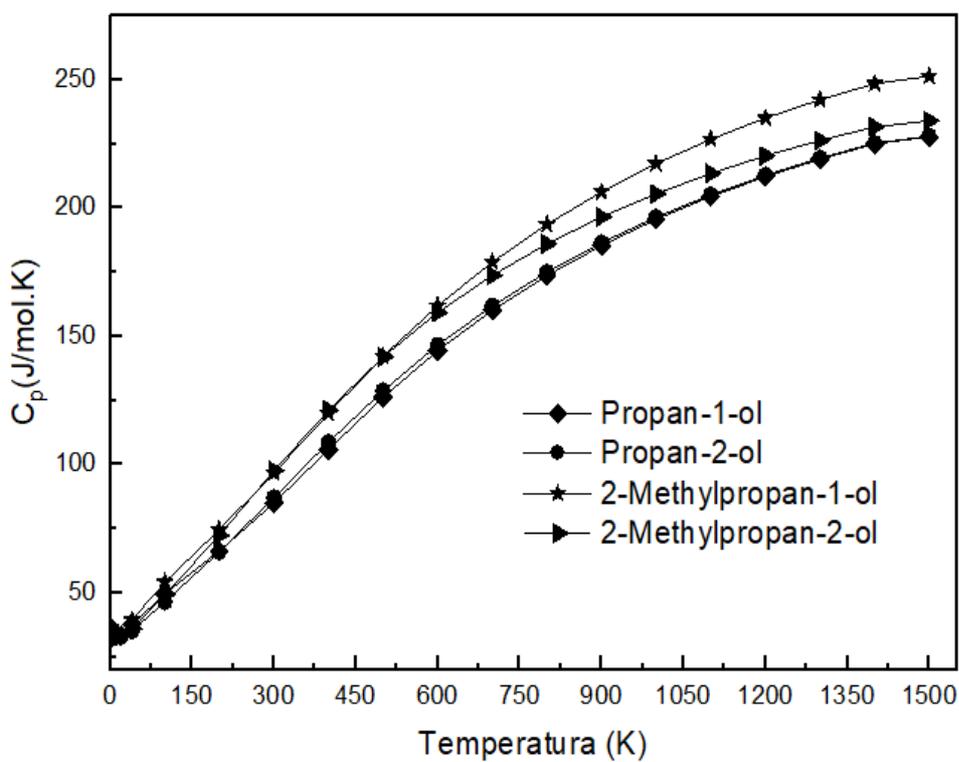
Já os resultados obtidos para 2M1P e 2M2P apresentaram desvios relativos que variaram de 6% à 20% para todos os métodos utilizados. Demonstraram, ainda, que os métodos utilizados para a obtenção das propriedades termodinâmicas foram menos precisos em relação aos isômeros de menor cadeia molecular. Na Figura 6, observa-se ainda que a molécula de 2M2P teve o menor de desvio relativo com o método PM3. Tal método permitiu resultado satisfatório em termo de suas geometrias para ângulos de ligação dos hidrogênios porem menos exato para energia de ligação tais hidrogênios, formando assim, ligações mais fracas. O método empregado leva em consideração valores otimizados e com grande disponibilidade de algoritmos utilizando funções gaussianas desde o início do seu processo (MONCRIEFF et al., 1996).

Quando comparamos os resultados da base PM3 com os nossos resultados com DFT obtivemos um resultado inferior devido o seu alto desvio quando comparados aos resultados experimentais. A base PM3 é indicada apenas para um cálculo rápido, onde há um custo computacional reduzida.

Figura 7: C_p dos isômeros do propanol em função da temperatura para o funcionais: a) B3LYP-6-311++g(d,p), b) B3LYP/6-31++g(d).



(a)



(b)

Fonte: autor (2020).

A Figura 7 exibe o calor específico a pressão constante (C_p), demonstrando a performance com que cada isômero de propanol obteve na fase gasosa para cada ponto de temperatura. Vale ressaltar que ficando claro de que para baixas temperaturas de 0,5K todos apresentaram o mesmo valor de $C_p=31,2$ J/mol.K.

Com a variação de temperatura, observou-se que as moléculas de nP e iP apresentaram os menores poderes caloríficos em relação aos outros isômeros. Tal comportamento está relacionado pelo fato destas moléculas possuírem cadeia linear, em relação aos outros isômeros, tendo grau de liberdade vibracional maior bem como maior repulsões de van der Waals intermoleculares das áreas apolares do propan-1-ol e propan-2-ol fazendo com que as mesmas tenham menor capacidade de armazenar calor em relações aos demais isômeros percam calor mais facilmente.

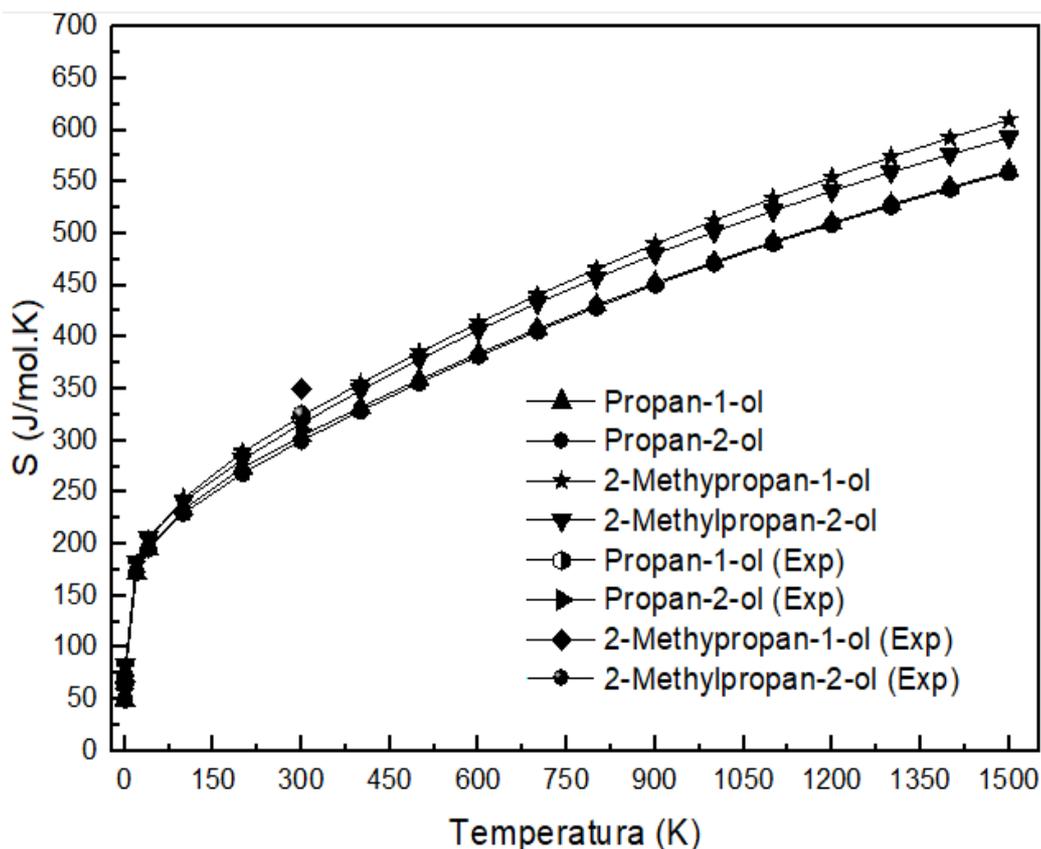
O 2M1P e o 2M2P apresentaram valores maiores de C_p em relação ao nP e iP, devido ao fato de que essas moléculas apresentarem em suas estruturas grupos radicais volumosos ($-CH_3$) havendo certa limitação vibracionais devido às repulsões intramoleculares entre os substituintes $-CH_3$ influenciando em valores maiores de C_p apresentando maior capacidade de absorver e reter mais calor em relação ao nP e iP.

Acompanhar as propriedades termodinâmicas nos intervalos de temperaturas de 298,15K a 600K é de fundamental importância econômica para sua incorporação aos combustíveis, tais misturas no estado gasoso sem interação intermolecular, dependendo de suas porcentagens interferem diretamente no arrefecimento e aquecimentos nas misturas que serão empregadas nesse trabalho, obtendo o propan-1-ol com configuração B3LYP/6-311++g(d,p) foi mais adequado em comparação aos seus isômeros.

Os potenciais termodinâmicos das moléculas na fase gasosa foram tratados a seguir em função dos seus estados, relacionando diretamente a termodinâmica química que é um dos principais fatores para o estudo energético de tais combustíveis para observação de seus parâmetros, devido às conversões de energia necessária, envolvendo a transformação de energia química e térmica ou vice-versa, observando atento as suas variáveis relacionadas, entropia, energia livre de Gibbs, calor específico e entalpia (OCHTERSKI, 2020) sendo nomeadas e

caracterizados em função de suas temperaturas para moléculas de nP, iP, 2M1P e 2M2P.

Figura 8: Entropia dos isômeros de propanol com base B3LYP-6-311++g(d,p) versus temperatura.



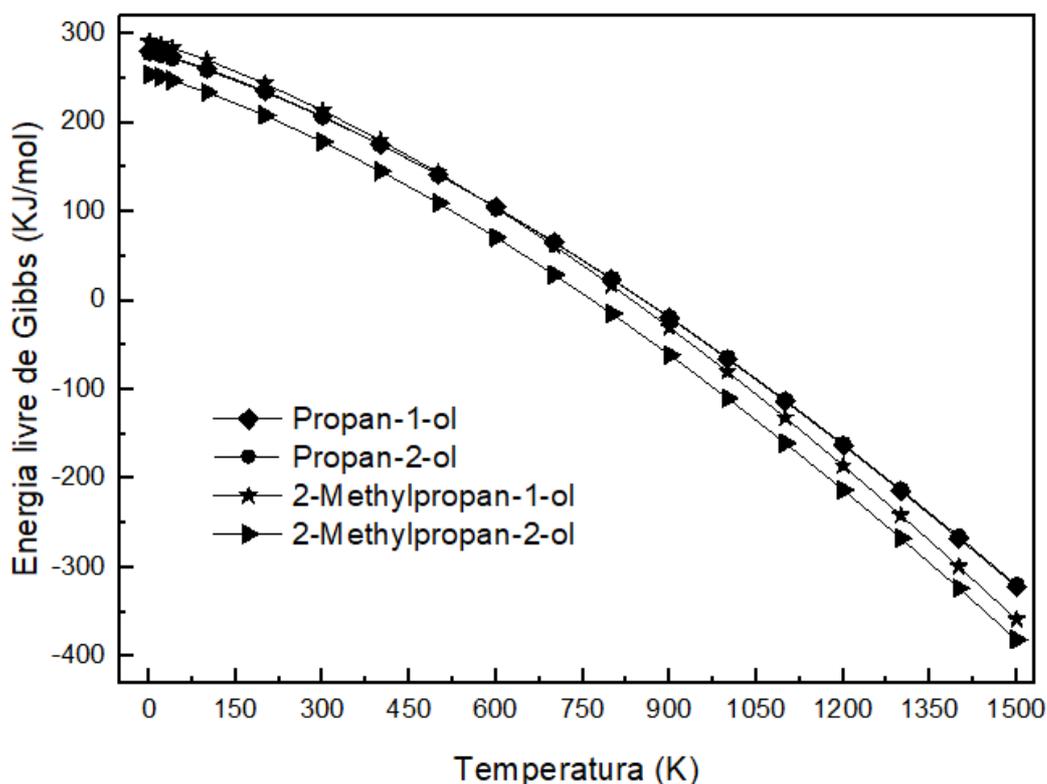
Fonte: autor (2020).

A entropia dos propanóis e isômeros descritos nesse trabalho foram confrontados com seus respectivos valores experimentais apenas no ponto na temperatura de 298,15K, obtendo resultados bastante próximos como definido na Figura 8. Observou-se que tais combustíveis crescem com o aumento de suas temperaturas isso só foi possível devido a volatilidade que cada componente comportou em seu meio térmico variando no intervalo de 0,5-1500K. É possível observar que as moléculas de 2M1P e 2M2P obtiveram os maiores valores de entropia caracterizando assim uma maior variação de energia interna adquirindo um maior grau de agitação junto ao aumento de temperatura melhorando suas

interações na fase gasosa como combustíveis, pois podem reagir espontaneamente, ou seja, com liberação de energia.

O propan-1-ol e propan-2-ol tiveram os menores valores quando atrelada ao aumento de temperatura devido possuir menor quantidade de carbono e hidrogênio quando comparados as outras moléculas estudadas neste trabalho, com isso podendo suportar baixas taxas de compressão, demonstrando um aumento de perdas energéticas ao longo do seu desenvolvimento de interação num motor de combustão interna em relação aos outros propanóis de cadeias ramificadas. Com isso, uma menor agitação térmica influenciando diretamente na sua dissipação energética quando associada a um outro combustível com grande volatilidade, afetando diretamente a performance de conversão de energia química-mecânica nas suas resistências junto aos combustíveis fosseis, como a gasolina, diesel e o querosene, exercendo uma baixa interação em sua octanagem quando combinado a esses combustíveis, essas características acabam por não explorar ao máximo o potencial termodinâmico envolvendo tais misturas.

Figura 9: Energia livre de Gibbs (G) dos isômeros dos propanóis em função da temperatura para o funcional B3LYP/6-311++g(d,p).



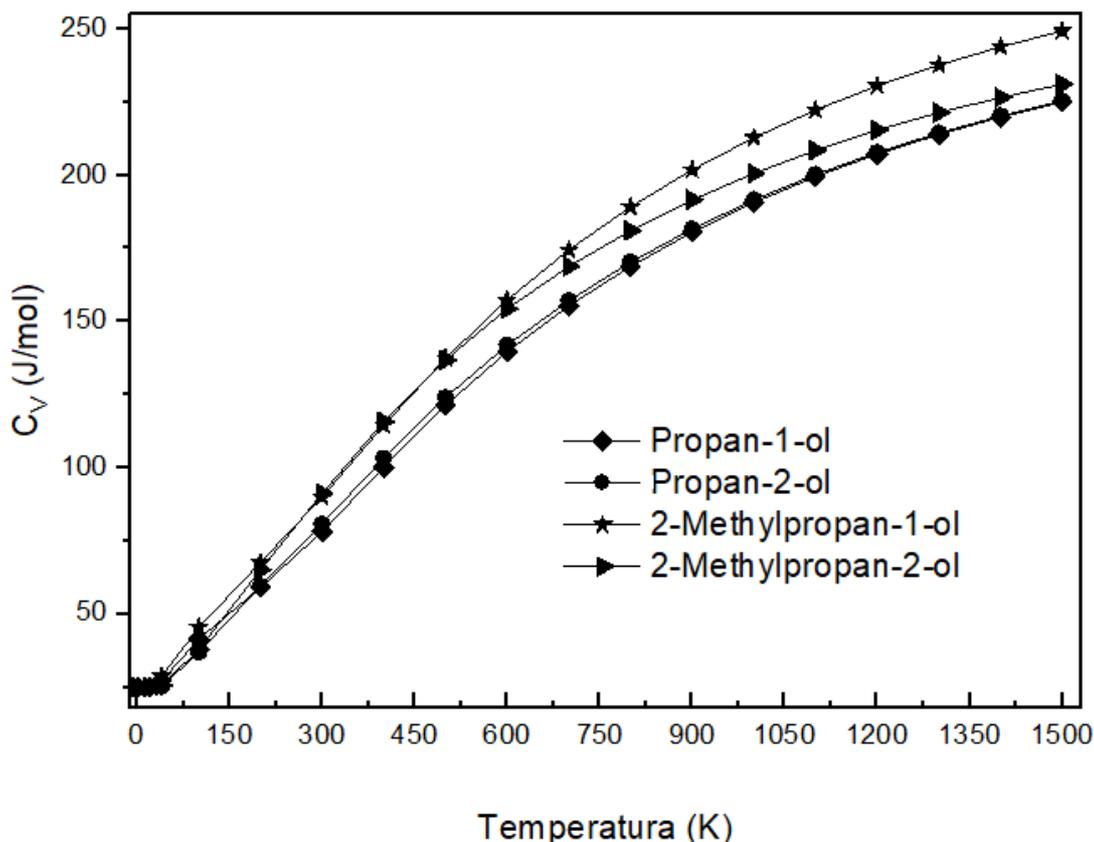
Fonte: autor (2020).

A grandeza envolvendo a energia livre de Gibbs esta atrelada a um sistema termodinâmico que pode medir a espontaneidade de uma reação química ao realizar trabalho, provocando mudanças dentro de um sistema específico na Figura 9.

Por ser um processo que potencializa a liberação de energia que trata de converter uma energia em outra como descrita pela primeira lei da termodinâmica que envolve energias cinéticas associadas no sentido direto para formação de mais produtos descritos pela ($\Delta G < 0$), produtos esses menor que a energia livre dos reagentes. A espontaneidade foi analisada levando em consideração a energia liberada durante a reação, entropia e a elevação da temperatura para cada moléculas de propanois e seus isômeros. Tanto nP, iP, 2M1P e 2M2P desenvolveram boa espontaneidade energética com o aumento de temperatura sendo vulnerável a reação química.

As moléculas de nP, iP e 2M1P apresentaram maior susceptibilidade de realizar trabalho na câmara interna de combustão de um motor no intervalo de temperaturas de 298,15K-600K, podendo desempenhar uma melhor performance em suas interações energéticas quando associados a outras fontes de combustíveis. E importante notar para a temperatura 650K, também e possível verificar que o 2-metilpropan-2-ol teve a menor tendência para influenciar entre os quatro combustíveis analisados.

Figura 10: Calor Específico a volume constante dos isômeros do propanol em função da temperatura para o funcional B3LYP/6-311++g(d,p).



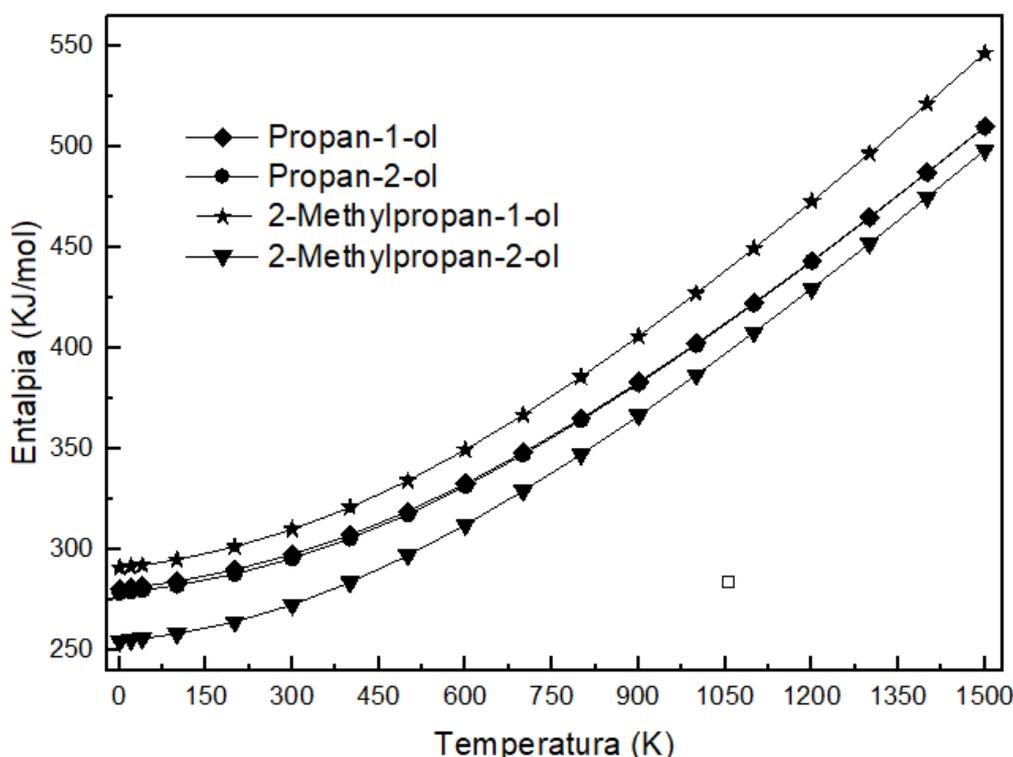
Fonte: Autor (2020).

A capacidade térmica em volume constante de qualquer gás, incluindo um gás ideal, trata o calor cedido ou absorvido sobre forma de seu estado gasosa esta sendo demonstrado na Figura 10. Isso representa a capacidade térmica sobre uma forte influência da variação de energia interna realizado em função da temperatura em suas interações de forças intermoleculares, demonstrando como tais combustíveis de propanóis e seus isômeros foram influenciados para se expressar o seu calor específico (C_v).

Observou-se como a capacidade intensiva molar envolvendo a natureza de álcoois propanóis e seus isômeros apesar de apresentarem a mesma capacidade calorífica as quatro moléculas tiveram desenvolvimento energético distintos através das propriedades físico-químicas. O C_v para todas a moléculas demonstraram ser uma quantidade positiva ao aumento isovolumétrico da temperatura implicando necessariamente em um aumento da energia interna do sistema, tanto para 2M2P como 2M1P entre 298,15K-600K expressaram ter uma

boa quantidade de energia em potencial para interação intramolecular e uma elevada capacidade térmica constatando que tais moléculas podem trocar calor sobre volume constante, para $200\text{K} < T < 600\text{K}$ a molécula de 2M1P maior capacidade de absorção energética e conseqüente maior capacidade armazenar energia. As moléculas de nP e iP apresentaram menor capacidade de armazenar energia, ficando claro que a energia interna e a capacidade calorífica a volume constante são também uma função da temperatura.

Figura 11: Entalpia dos isômeros do propanol em função da temperatura para o funcional B3LYP/6-311++g(d,p).



Fonte: Autor (2020).

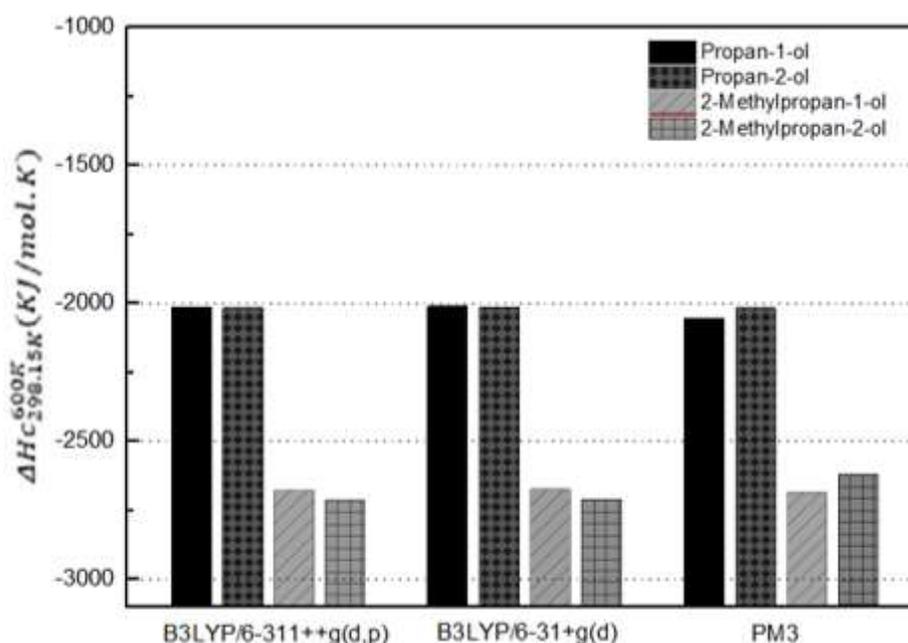
Na Figura 11 demonstra através do sistema termodinâmico como se pode obter as entalpias dos quatro combustíveis de propanóis fazendo uma relação das suas componentes de reações químicas atreladas ao calor do seu sistema ao seu conteúdo calorífico contido numa substância ao sofrer reação.

A entalpia molar (H) pela temperatura a pressão constante descreveu processos de reações endotérmicas que tratou de energia transferida ao sistema na forma de calor de cada componente. O fator de grandeza que possui interesse de fato para a análise é a variação de entalpia positiva ($\Delta H > 0$) demonstrando

notoriedade nas variações de temperaturas, onde maiores variações de temperatura há maiores variações de suas entalpias. O 2M1P possui disposição espacial na qual há uma área de superfície maior que as demais moléculas tendo, portanto, uma capacidade de absorção maior de energia (ΔH).

O nP e o iP apresentaram valores muito semelhantes em relação um ao outro e, ainda, apresentaram valores de entalpia intermediários em relação aos outros isômeros. Tal constatação pode se dar ao fato de os mesmos possuírem área de superfície plana efetiva maior que o 2M2P e menor que o 2M1P. Já este último por mais que apresente um volume molecular maior apresenta valores menores de (ΔH) devido a total substituição do carbono central por grupos R-CH₃ o que diminui a área plana superficial de contato.

Figura 12: Entalpias de combustão dos propanol e seus isômeros sob as bases de B3LYP utilizadas.



Fonte: Autor (2020).

A entalpia de combustão serve para calcular a combustão (SARATHY et al., 2014) levando em consideração as reações de combustão envolvendo seus processos exotérmicos. O calor e a energia passam a ter características de fluir espontaneamente de um corpo (sistema) mais quente para o mais frio, quando este sistema é operado a pressão constante, o calor fornecido ou liberado é igual à

própria propriedade de entalpia. A metodologia utilizada para o cálculo das entalpias de combustão fora empregada utilizando 6–311++g(d, p), 6–31+g(d) e o PM3 na Figura 12, utilizando a Equação (4) para se verificar qual método teve melhor performance utilizando tais propanóis e seus isômeros.

$$\Delta H_{c,298,15K}^{600K} = H(600K) - H(298,15K). \quad (4)$$

Ficou evidente para todos os três métodos se utilizando das moléculas de nP e iP obtiveram as melhores concepções de ajuste em seus dados e parâmetros obtendo assim os melhores resultados em relação aos 2M1P e 2M2P que obtiveram desvio menor refletindo diretamente seus desempenhos.

Como as simulações ocorreram a pressão constante, o calor trocado equivale à entalpia de combustão dos álcoois considerados. Como resultados teóricos encontramos os seguintes valores para as entalpias de combustão dos álcoois estudados, utilizando a base funcional B3LYP-6–311++g(d, p): $\Delta H_c(\text{propan-1-ol}) = -2013,15\text{KJ/mol}$; $\Delta H_c(\text{propan-2-ol}) = -2015,07\text{KJ/mol}$; $\Delta H_c(\text{2-methyl-propan-1-ol}) = -2676,63\text{KJ/mol}$ e $\Delta H_c(\text{2-methyl-propan-2-ol}) = -2714,01\text{KJ/mol}$. Estes resultados não diferem muito dos valores das entalpias de combustão descritos na literatura como demonstrado na tabela 2.

Tabela 2: Valores experimentais da literatura para a entalpia de combustão e da entropia.

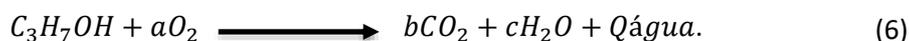
Fuel	ΔH_c (kJ/mol)	Referências	S (J/mol.K)	Referências
Propan-1-ol	-2023,14	(GONG et al., 2015)	322,49	(CHEMÉO, 2020)
Propan-2-ol	-1984,70	(HE et al., 2017)	309,91	(GREEN, 1963)
2-Methylpropan-1-ol	-2668,00	(CHEMICAL, 2014)	350,00	(GHAHREMANPOUR et al., 2016)
2-Methylpropan-2-ol	-2644,00	(KHARASCH, 1929)	326,00	(NIST, 2020)

Os métodos descritos utilizados para se determinar suas entalpias de combustão à temperatura de 298,15K necessitam primeiro de sua análise a partir da sua entalpia de formação utilizando dados extraídos da própria DFT se apropriando das suas energias eletrônicas (energia ponto zero e correções térmicas, com seus coeficientes pelas suas correções atômicas como descrito por Osmont (2007) e outros.

A obtenção da entalpia de combustão (Equação 5) resulta da combinação dos átomos de reagente e do produto como base para queima de suas reações químicas exotérmicas tendem a entalpia de formação como parte do reagente servindo como parâmetro para que a reação ocorra, ficando as moléculas de combustíveis descrita pelas equações (6) e (7) respectivamente todas as moléculas descritas irão reagir ao oxigênio (comburente) para poder se adquirir diversos produtos resultantes de energia em forma de calor e luz.

$$\Delta_c H = \sum \Delta H_{(Produto)} - \sum \Delta H_{(reagente)}. \quad (5)$$

Para que as reações ocorressem e a combustão fosse adquirida era necessário que tanto o reagente quanto o produto adquirisse seu equilíbrio, os coeficientes (a, b, c) foram necessárias para que tais moléculas proporcionaram ao número de elementos iguais que só foi possível através de seus balanceamentos.



Em geral os valores dos métodos utilizados tiveram desvios abaixo de 3% como demonstra a Tabela 3. É objetivo notar que 2-methylpropan-1-ol utilizando as bases B3LYP-6-311++g(d, p) e B3LYP/6-31++g(d) e PM3 obtiveram os melhores resultados com desvio inferiores a 0,6% o que rótulo tal combustível com uma melhor escolha para ser empregada na câmara de combustão do motor seja ela

por ignição ou por compressão. Em se tratando de retardamento houve um melhor processo de frequência de combustão prolongada observou-se que as ramificações de seus isômeros tiveram um fator preponderante tornando a combustão mais extenso devido uma maior energia empregada para que ocorra sua ruptura refletindo diretamente numa melhor eficiência de combustão.

Tabela 3: Desvio percentual da entalpia de combustão em relação aos valores experimentais dos isômeros do propanol.

Propan-1-ol		Propan-2-ol		2-methylpropan-1-ol		2-methylpropan-2-ol	
Funcional	Desvio (%)	Funcional	Desvio (%)	Funcional	Desvio (%)	Funcional	Desvio (%)
B3LYP/6-311++g(d,p)	0,493	B3LYP /6-311++g(d,p)	1,530	B3LYP / 6-311+g(d)	0,322	B3LYP /6-311++g(d,p)	2,648
B3LYP/6-311+g(d)	0,611	B3LYP /6-311+g(d)	1,397	B3LYP /6-311+g(d)	0,203	B3LYP /6-311+g(d)	2,553
PM3	1,566	PM3	1,552	PM3	0,590	PM3	0,8977

Fonte: Autor (2020).

A queima de combustíveis necessita de uma boa relação entre tais combustíveis e a entalpia desenvolvida na interação que ocorre no motor influenciando seus pistões e conseqüentemente sua admissão, compressão, explosão e escape. Os valores de suas combustões descritas na literatura estão demonstrados na Tabela 4.

O comprimento de uma cadeia carbônica envolvendo todos os grupos funcionais como aqui descrito obtiveram também uma diminuição nos atrasos nas suas ignições, sendo esse um fator de impacto positivo para o entendimento de suas composições. Avaliar os efeitos individuais dos isômeros lineares: propan-1-ol, propan-2-ol e ramificados: 2-methylpropan-1-ol, 2-methylpropan-2-ol sobre as

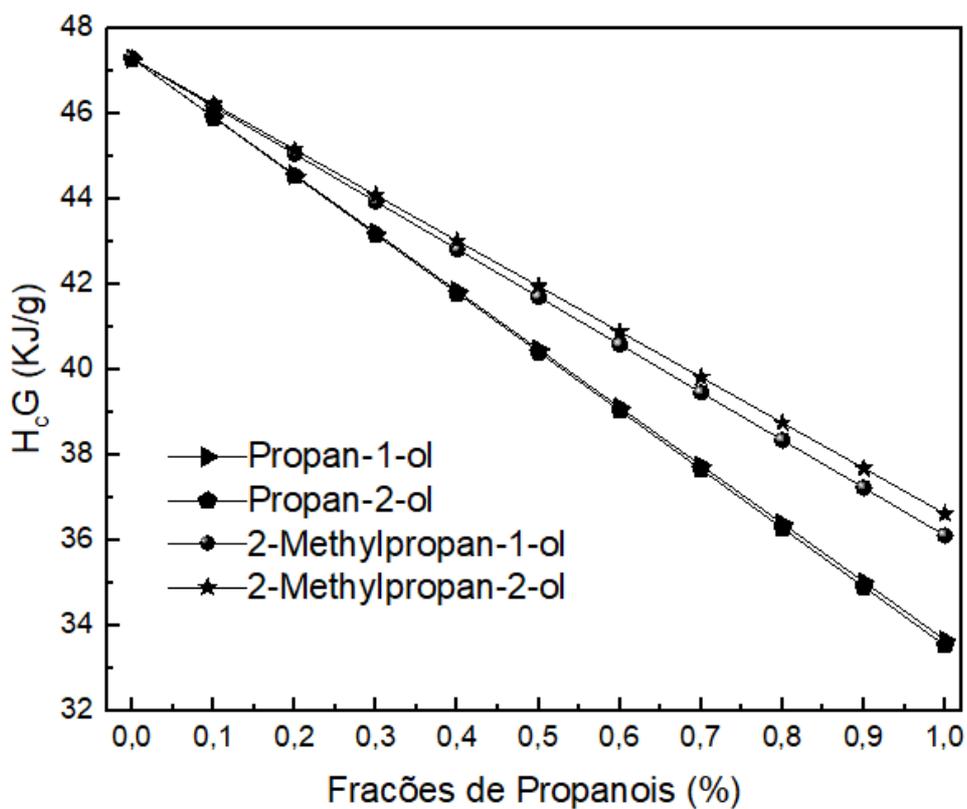
propriedades das misturas em gasolina, diesel e querosene, em proporções de até 100%.

Tabela 4: Entalpia de combustão em relação aos valores experimentais dispostos dos combustíveis gasolina, diesel e querosene.

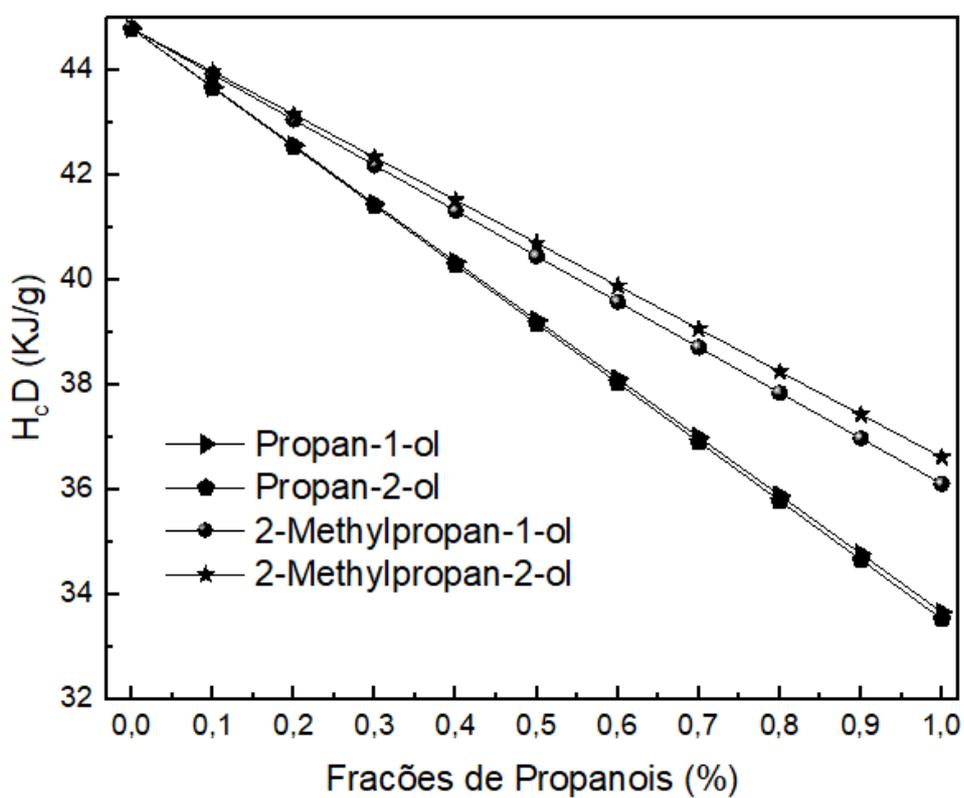
Fuel	H_c (kJ/g)	Referências	Valor Calorífico (MJ/kg)	Referências
Gasolina	47,30	(NIST, 2020)	43,92-46,50	(COSTA et al., 2018)
Querosene	46,20	(NEUTRIUM, 2020)	43,11	(ZHOU et al., 2015)
Diesel	44,80	(PRESSER et al., 2018)	43,70	(SILVA et al., 2017)

Os resultados das características de combustão desenvolvidas teoricamente são apresentados e discutidas para misturas (0–100%) de álcool / Gasolina, Diesel e Querosene tais resultados foram analisados em condições de baixas e altas proporções de propanóis na temperatura de 298,15K, por possuírem uma boa mistura envolvendo assim uma melhor absorção levando em consideração a polaridade com esses combustíveis, obtivemos com isso uma influência direta na mistura, ar/combustível, podemos assim observar que todas as moléculas de propanóis e seus

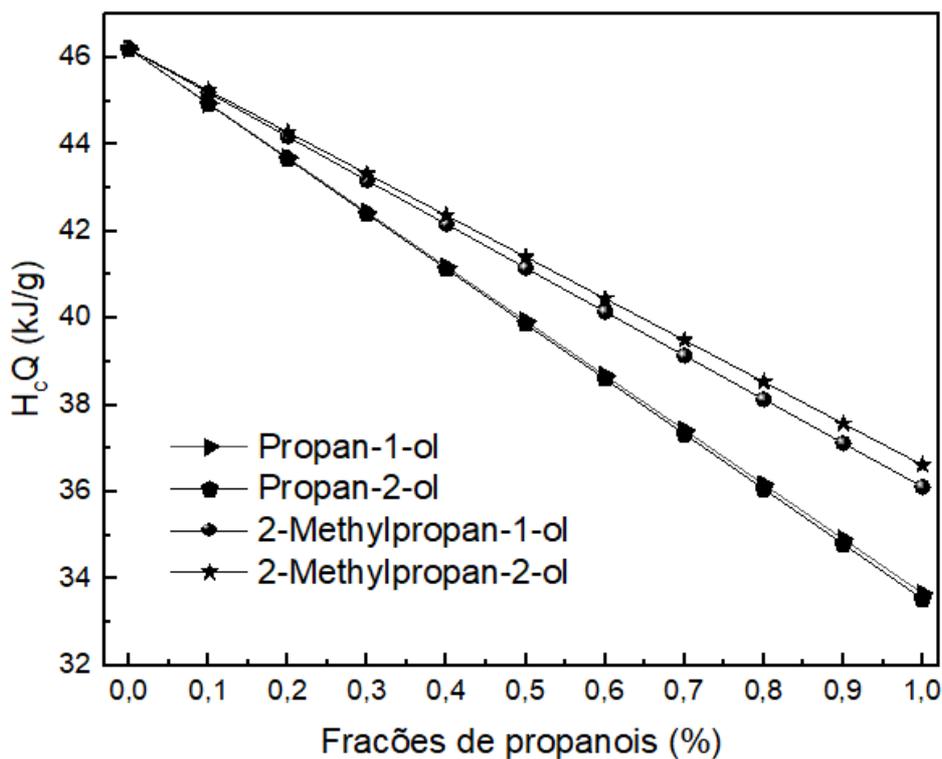
Figura 13: Entalpias de combustão dos isômeros de propanois adicionados em frações percentuais aos combustíveis: a) gasolina, b) diesel e c) querosene.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor (2020).

isômeros tiveram um desempenho de redução ao passo de acréscimos em média de 10% ao longo da análise de suas Hc dos propanóis adicionados a gasolina, diesel e querosene. Assim através de um tempo de permanência mais longo de interação e possível diferenciar a atuação que cada molécula exerceu nos combustíveis fósseis em condições de baixa e alta carga, Figura 13.

Embora os propanóis de cadeia mais longa como o 2M1P e 2M2P possuem mais número de hidrogênio, eles ainda podem aprimorar a qualidade e a fase de combustão pré-misturada, interferindo diretamente em um retardo na temperatura de ignição tornando-os relativamente mais longos, permitindo assim a mistura suficiente de ar / combustível que desempenhem uma melhorar na sua fase de combustão gasosa, obtendo assim seu máximo aproveitamento em se tratando de tais combustíveis agregados. Pode-se observar na Figura 9 que a ordem do atraso da ignição e de reatividade ao longo de todo o processo envolvendo a combustão é (do menor para o maior): iP, nP, 2M1P e 2M2P. Essa ordem está diretamente correlacionada com a suas propriedades de ignição que levam em consideração o número de cetanos, octanagem e os grupos metil que estão presentes nesses álcoois quando adicionados aos combustíveis fósseis como

propriedades de combustão, com efeito direto na propagação das chamas laminares, ignição e espécies formadas.

Observou-se que a medida que se adiciona álcoois propanóis e seus isômeros variando na proporção de dez porcentos todos os álcoois combustíveis apresentaram redução nas suas entalpias ao passo que a combustão ocorre em se tratando da associação massa energia, observou-se também que todos os propanóis em misturas apresentaram valores energéticos menores que os combustíveis provenientes fósseis, gasolina, diesel e querosene puros, mas em compensação foi possível observar que a redução desses fósseis combustíveis aumento o número de octanas e reduziu emissões, garantindo assim uma melhor qualidade comercial aceitável.

A proporção de mistura envolvendo os propanóis e seus isômeros com misturas que variaram de (0–100%) adicionados à gasolina/diesel e querosene respectivamente, ao analisarmos os biocombustíveis nP e iP eles obterem os melhores resultados comparados aos outros isômeros de propanóis verificou que estes são miscíveis com os combustíveis fosseis e obtiveram os melhores resultados quando analisados suas partes termodinâmicas, em contrapartida, as moléculas 2M1P e 2M2P demonstraram os melhores resultados para a fase de combustão na proporção de mistura quando associados demonstrando um melhor desempenho de batida na câmara de combustão do motor.

Experimentos disponíveis para consulta sobre as entalpias de combustão envolvendo a molécula de nP foi realizada num motor de ignição comandada por injeção direta em mistura a gasolina fosseis em 30% (QIAN et al., 2018) assim como para a molécula de 2M1P e 2M2P adicionado tanto a gasolina como ao diesel fosseis (BRANDÃO et al., 2018; WANG et al., 201). Nessa mesma vertente para efeito de análise foi proposto modelo cinético químico teórico e computacional destinado a promover a química de combustão nessa faixa de misturas, a utilização dos propanóis e seus isômeros foram aqui arredondados a trinta porcentos adicionados a gasolina, diesel e querosene, essa proporção de análise servirá como parâmetro de discurso por ser uma boa aproximação de mistura ao que é denominado para os álcoois etanóis especificado hoje a 27,15% (BELINCANTA et al., 2016) e máximo de 33% de metanol de acordo com ANP (ANP, 1991) pré-estabelecidos no mercado brasileiro para o seu uso em combustíveis fosseis.

Comparamos assim quais combustíveis ou substâncias associadas liberam mais energia em suas massas energéticas queimadas após sofrerem aquecimento de energia térmicas fornecidas e consumidas completamente em oxigênio, sofrendo mudanças de temperaturas e de proporções com esses álcoois introduzidos. Observou-se na Figura 13 que a proposta de trinta por cento de misturas de suas energias térmicas dissipadas em combustão se comportaram $2M2P > 2M1P > iP = nP$. Houve uma variação de 2kj/g das moléculas lineares para as ramificadas em cada uma das derivações fósseis. O 2M2P teve a maior temperatura de alto ignição quando se aumenta sua proporção na gasolina, diesel e querosene, o grau de ramificação presente nesse álcool também afetou o seu atraso na ignição, isto se deve ao lento processo de ruptura da sua isomerização presente nesses álcoois.

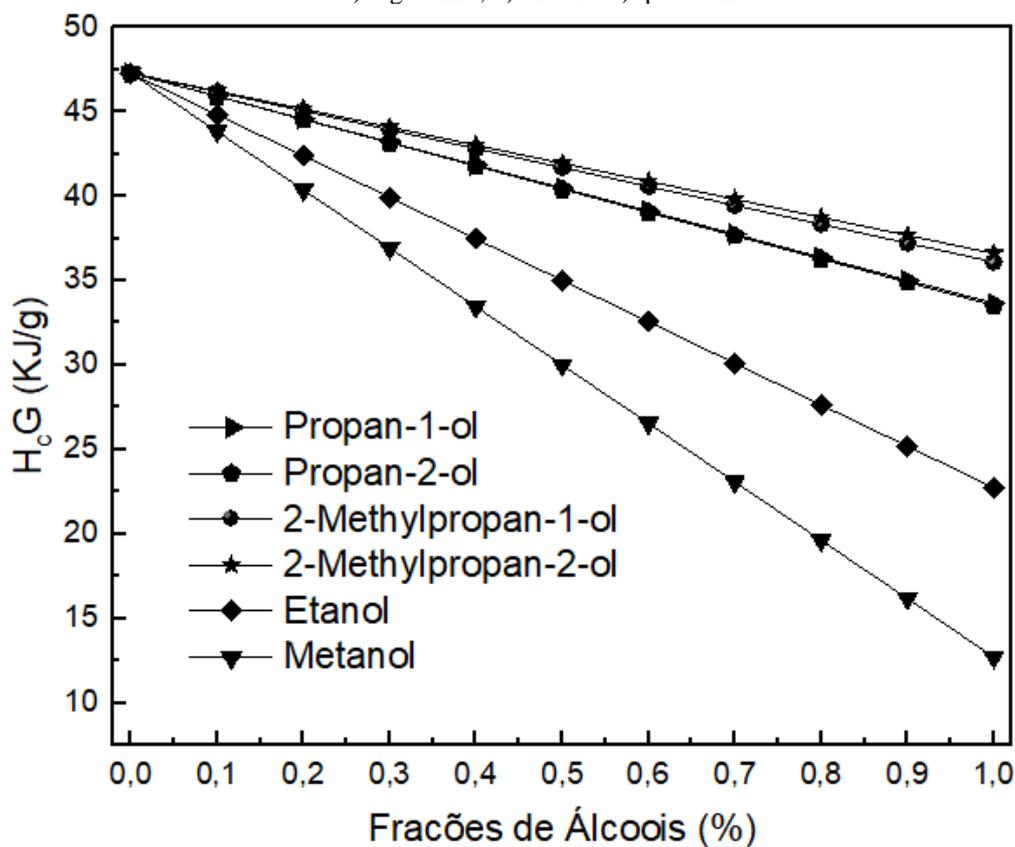
Para se chegar a essa conclusão, devemos conhecer a quantidade de calor gerado por esses quatro biocombustíveis associados aos combustíveis fósseis, o que está diretamente relacionado com a sua energia por unidade de peso para cada uma dessas misturas como se observa na Figura 10, seu desempenho geral, podemos ver a seguir: $2M2P30G \cong 44KJ/g$ (30% de 2-methylpropan-2-ol adicionado a 70% de gasolina) $> 2M2P30K \cong 43KJ/g$ (30% de 2-methylpropan-2-ol adicionado a 70% com adição de querosene) $> 2M2P30D \cong 42KJ/g$ (30% de 2-methylpropan-2-ol adicionado a 70% de diesel) verificando uma variação de 1KJ/g em relação à unidade de energia por massa em relação a cada um.

A variação de energia por unidade de massa (KJ/g) de 30% em mistura de propanois e seus isômeros adicionados a gasolina, diesel e querosene foram também comparados a gasolina pura sem mistura, diesel puro e querosene puro, demonstrando assim como se comportou tais biocombustíveis aos fósseis nessa faixa de proporção, num geral os álcoois propanóis e seus isômeros nessa configuração teve os maiores valores quando adicionados a gasolina seguida do querosene e do diesel respectivamente.

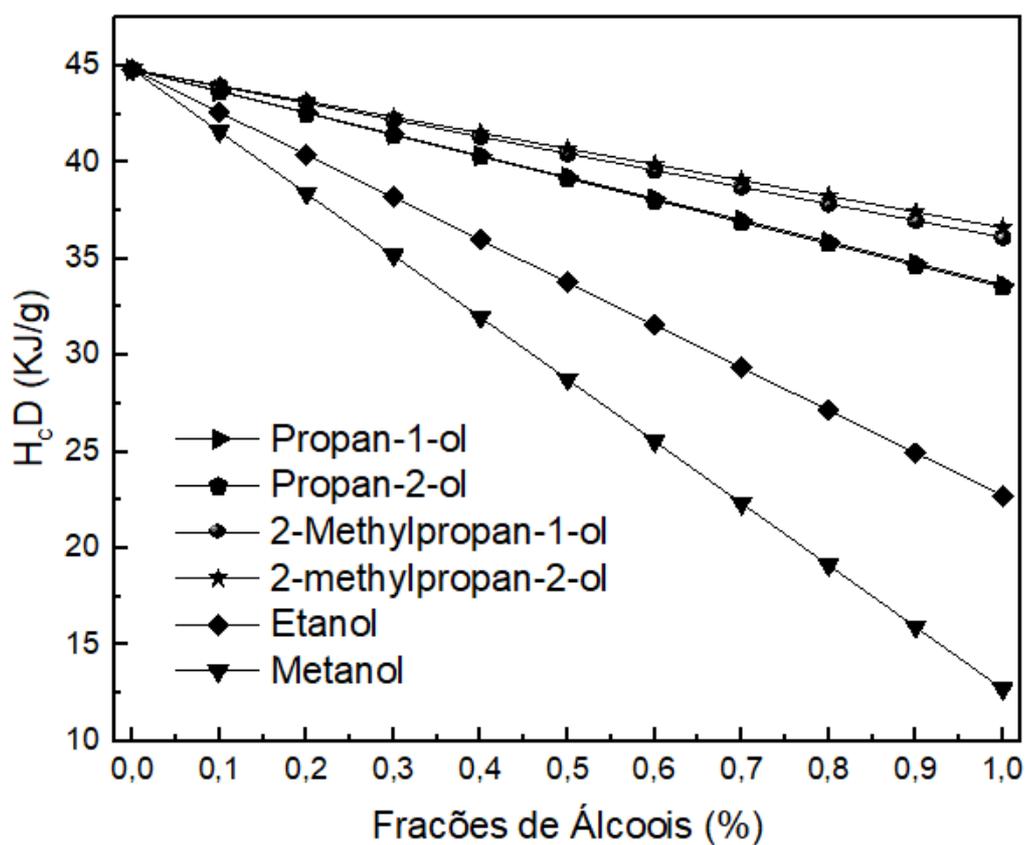
O álcool 2M2P teve a mais alta energia por unidade de peso comparativamente em qualquer combustível associado, a utilização de G2M2P30 tiveram valores correspondentes com redução em torno de 3KJ/g, 2,454KJ/g e 2,874KJ/g quando comparados aos poderes de combustão dos hidrocarbonetos presente na (gasolina, diesel, querosene) respectivamente, mas, por outro lado o Diesel com 30% de 2M2P teve o menor valor de variação de energia por unidade de massa quando se faz uma comparação entre as próprias moléculas de 2M2P adicionados aos combustíveis derivados fosseis. Houve uma substituição parcial que reduzira o uso de combustível fóssil, isso irá refletir diretamente nas emissões de gases que afetam diretamente o meio ambiente.

Figura 14. Comparação de entalpia de combustão dos isômeros do propanois e álcoois comerciais etanol e metanol adicionados em frações percentuais aos combustíveis:

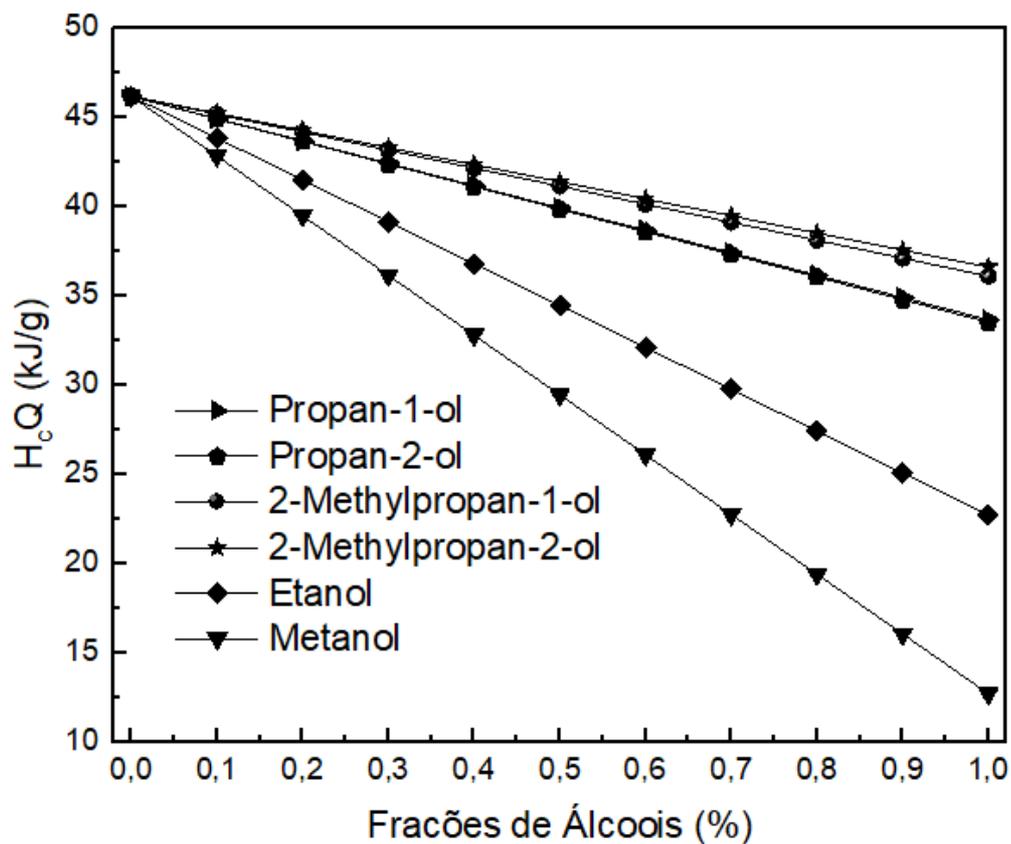
a) gasolina, b) diesel e c) querosene



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor (2020).

Os álcoois propanóis e seus isômeros, após serem adicionados em misturas aos derivados do petróleo (tais como gasolina, diesel e querosene) (LAPUERTA et al., 2014; BARI et al., 2020), foram propostos e combinados para análise sobre sua perspectiva termodinâmica avaliando suas entalpias de combustão com os álcoois comerciais etílicos (etanol) e metílico (metanol) também adicionados aos fósseis, com as mesmas proporções de misturas como demonstrado na Figura 14.

Podemos observar como a família de álcoois teve efeito na entalpia de combustão tanto na gasolina, diesel e querosene, sendo a diferença do menor para o maior álcool em mistura, expressado em metanol, etanol, propan-1-ol e propan-2-ol com os mesmo valores seguidos de 2-methylpropan-1-ol e 2-methylpropan-2-ol. Já em relação aos seus atrasos nas temperaturas de ignição o metanol obteve menor valor e o 2M2P o maior, é plausível compreender melhor a entalpia de combustão quando analisamos o comprimento da cadeia de carbono nessas variações de álcoois foi de fundamental importância, atento assim ao maior número de carbono e suas ramificações tiveram um melhor desempenho energético refletindo numa melhor combustão.

O propulsor gasoso formulado a partir da família do álcool demonstrou como o etanol realmente obteve melhor aproveitamento de energia nas suas fases gasosas de combustão que o metanol, por isso ser o preferível pelo mercado além de ser uma molécula orgânica com sua produção sendo em larga escala, com o mesmo percentual em peso adicionado em até 100% como agentes combustíveis. Observou-se que a entalpia de combustão utilizando o álcool 2M2P conteve uma perda bastante acentuada quando comparado aos outros álcoois em se tratando de suas energias ao passo de seus aumentos em frações sobre os combustíveis fósseis puros. O radical metila assim como suas propriedades e estruturas carbônicas em maior quantidade presente nestas moléculas ramificadas demonstraram ser uma associação com característica mais robusta, formaram um composto estrutural que os tornar um agente de batida térmica mais eficiente envolvendo suas energias cinéticas e térmicas para produção de calor.

6. CONCLUSÃO

Através deste estudo realizamos uma investigação teórica de novas composições propondo compostos de propanóis e seus isômeros misturados com gasolina, diesel e querosene, para verificar a qualidade e eficiência de tais combustíveis e biocombustíveis, assim como as divergências entre elas, através de métodos computacionais de princípio com base em química quântica. Observou-se que concordâncias razoáveis entre valores teóricos e experimentais foram alcançados para todas as condições de teste observado, além disso, a análise da via de reação indicou uma análise de sensibilidade demonstrando que algumas reações de espécies de combustível podem ser mais prováveis para os propanóis e isômeros, sendo estas principais as reações de obtenção de combustão, os estudos experimentais foram utilizados para validação dos presentes resultados de isômeros de propanóis.

O método adotou o nível de teoria de base B3LYP 6-311++g(d, p), por apresentar o menor desvio comparando seus valores teóricos-experimental para moléculas lineares propan-1-ol e propan-2-ol, apesar de que os testes para as moléculas de 2-methylpropan-2-ol e 2-methylpropan-1-ol terem apresentados desvios acima para o método PM3 e dispersão da literatura, provavelmente devido aos métodos de medições utilizadas terem dificuldades em escrever suas propriedades volumosas e ramificadas envolvendo seus pesos e estrutura química de metilas, esse método adotado foi o que apresentou os melhores resultados dentro desse formalismo de família semi - empírico implementado no pacote computacional para essas moléculas desenvolvida nesse trabalho a nível de comparação.

A B3LYP 6-311++g(d, p) foi a melhor entre todos as bases testados desse trabalho envolvendo sua propriedade termodinâmica, tendo seus resultados condizentes para cada molécula de propanol e seus isômeros com suas fases de queimas. Os propanóis ramificados (2-methylpropan-1-ol e 2-methylpropan-2-ol) atuaram como retardantes em se tratando de sua combustão, tendo um reflexo direto de seus resultados termodinâmicos, que demonstrou os maiores valores C_p , S , C_v , exibindo que tais moléculas desempenharam boa forma de absorver e reter energia interna devido suas características volumosas do tipo metila R-CH₃, tendo

maior variação de energia interna com maior grau de agitação, melhorando suas interações na fase gasosa com expansão de energia ao aumento de temperatura. Estas estruturas expressaram ter uma boa quantidade de energia em potencial para uma elevada capacidade térmica constatando que tais moléculas podem trocar calor com melhor disposição energética em suas combustões.

As propriedades que envolveram energia livre de Gibbs e entalpia ambos apresentaram a menor tendência de espontaneidade energética sendo assim menos vulneráveis a reação química em comparação aos outros álcoois propanóis, demonstrando retardamento ao realizar trabalho no interior de um motor, no entanto, seus processos endotérmicos apresentaram disposição espacial e área de superfícies maiores que as demais moléculas, exercendo uma capacidade de absorção maior em termos energéticos, podendo assim desempenhar uma melhor performance de atraso em suas interações quando associados a outras fontes de combustíveis tornando-as, mas eficiente.

O experimento teórico demonstrou uma reatividade mais lenta nas temperaturas de 298,15K - 600K tais moléculas, sendo as estruturas químicas ramificadas responsáveis pelo controle da reatividade geral que se baseando nos experimentos quanto nos resultados do modelo utilizados indicam que 2M2P teve um tempo de retardo na temperatura de ignição.

Simulações realizadas sob as condições relevantes para gasolina, diesel e querosene indicam que a reatividade dos dados experimentais na temperatura de ignição e pressão de 1 atm. Foram condições ricas e necessárias para verificar essas tendências previstas pela DFT, o modelo proposto reproduz bem essas mudanças que podem afetar a velocidade das chamas devido à temperatura de ignição, observou-se porque e preferível o etanol ao metanol para desempenho mecânico, também podemos observar que o propanol e seus isômeros apesar de possuir maior estrutura podem também apresentar melhor eficiência energética de combustão, maior que o próprio etanol.

O presente estudo também esclareceu como o potencial e uso de técnicas computacionais encurtou todo o processo para se chegar a uma análise teórica

fazendo jus ao experimental demonstrando suas características em propriedades conformacionais e termodinâmicas de moléculas lineares e ramificadas.

Concluimos que o tempo de início da combustão depende muito mais da temperatura, sendo a combustão altamente dependente de suas composições de misturas que influencia diretamente sua eficiência e desempenho em um motor. É por estas e outras razões que os propanóis e seus isômeros podem ser um provável substituto assim como o etanol já foi no passado, devido obter intensamente incentivos, subsidiados por parte do poder público através de programas que incentivam o uso de biocombustíveis sustentáveis podendo ainda ganhar um espaço de destaque no setor energético.

7. REFERÊNCIAS

WALKER, G. M. 125th Anniversary Review: Fuel Alcohol: **Journal of the Institute of Brewing**, p.3–22, 2011.

SOVACOOOL, B. K. Expanding renewable energy access with pro-poor public private partnerships in the developing world. **Energy Strategy Reviews**, p.181-192, 2013.

KHANNA, M.; CHEN, X. Economic, Energy Security, and Greenhouse Gas Effects of Biofuels: Implications for Policy. **American Journal of Agricultural Economics**, p. 1325–1331, 2013.

CRAGO, C. L.; KHANNA, M. B.; JASON, G.; WEBER, E. A. Competitiveness of Brazilian Sugarcane Ethanol Compared to US Corn Ethanol. **Available at SSRN**: <https://ssrn.com/abstract=1622922> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.1622922>, 2010.

ANDERSON, L. G. Ethanol fuel use in Brazil: air quality impacts. **Energy & Environmental Science**, p.1015-1037, 2009.

JUNIOR, C. W. Ethyl alcohol as a motor fuel in Brazil: A case study in industrial policy. **Technology in Society**, p. 255-282, 1990.

COSTA, R. C.; SODRÉ, J. R. Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions. **Fuel**, p. 287-293, 2010.

UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO (**UNICA**). Referência e estatísticas. Disponível em: <<http://www.portalunica.com.br/portalunica>>. Acesso em: 06 mar. 2020.

SCHEITERLE, L.; ULMER, A.; BIRNER, R.; PYKA, A. From commodity-based value chains to biomass-based value webs: The case of sugarcane in Brazil's bioeconomy. **Journal of Cleaner Production**, p. 3851-3863, 2018.

ABRAHAM, S. O. Y.; NASCIMENTO, P. T.; SILVA, L. C.; JÚNIOR, A. S. C. J.; DURANTI, C. M.; MOURA, C. B. Evolution of Flex-Fuel Technology: A Case Study on Volkswagen Brazil. **Enanpad**, 2010.

LUQUE, R.; HERRERO-DAVILA, L.; CAMPELO, J. M.; CLARK, J. H.; HIDALGO, J. M.; LUNA, D.; ROMERO, A. Biofuels: a technological perspective. **Energy & Environmental Science**, v. 1(5), p.542, 2008.

ALMEIDA, V. P.; LONGHI, G. M.; SANTOS, L. R. Etanol: 40 anos de evolução do mercado de combustíveis e automóveis no Brasil. **Teoria e Evidência Econômica**, v. 49, p. 462-484.

OLIVA, F. L.; SOBRAL, M. C. Risks and strategies in a Brazilian innovation – Flexfuel technology. **Journal of Manufacturing Technology**, p. 916-930, 2014.

Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores. **ANFAVEA**
Brazilian Automotive Industry Association.

DU, X.; CARRIQUIRY, M. A. Flex-fuel vehicle adoption and dynamics of ethanol prices: lessons from Brazil. **Energy Policy**, v.59, p. 507–512, 2013.

REGINA, C. O. B. D.; ANTONIO, S. A.; VALTER, J. F. JR. Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology, **Fuel Processing Technology**, v. 88 p. 365–368, 2007.

LEITE, C.; LEAL, V.; CORTEZ, B.; GRIFFIN, W. M.; SCANDIFFIO, G. M. I. Can Brazil replace 5% of the 2025 gasoline world demand with ethanol. **Energy**, v. 34(5), p. 655–661, 2009.

BREEZE, P. Diesel Engines. **Piston Engine-Based Power Plants**, p. 47–57, 2018.

LIMA, G. R.; STHEL, M. S.; SCHRAMM, D. U.; ROCHA, M. V.; TAVARES, J. R.; CAMPOS, L. S.; VARGAS, H. Detection of greenhouse gases emitted by engines powered by natural gas. **International Journal of Environmental Studies**, v. 67(6), p. 837–849, 2010.

CAVALCANTI, M.; SZKLO, A.; MACHADO, G. Do ethanol prices in Brazil follow Brent price and international gasoline price. **Renewable Energy**, p. 423-433, 2012.

SOLARIN, S. A.; BELLO, M. O. Interfuel substitution, biomass consumption, economic growth, and. **Journal of Cleaner Production**, p. 1357-1366, 2019.

CARRASCO, C.; JAVIER, F.; CASSI, A.; AUGUSTO, C.; ALBERTO, M. C. Lignocellulosic ethanol production from woody biomass: The impact of facility siting on competitiveness. **Revista Digital de Biblioteconomia e Ciência da Informação**, p. 46-52, 2012.

ALTIN, R.; CETINKAYA, S.; YÜCESU, H. S. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. **Energy Conversion and Management**, v. 42(5), p. 529–538, 2001.

ALGAYYIM, S. J.; WANDEL, A. P.; YUSAF, T.; HAMAWAND, I. Production and application of ABE as a biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, p. 1195-1214, 2008.

UDDIN, G. S.; STELIOS, B. D.; ALI, A. M. The nexus between geopolitical uncertainty and crude oil markets: An entropy-based wavelet analysis. **Physical A: Statistical Mechanics and its Applications** v. 495, p. 30-39, 2018.

EDDINE, B.; SALAH, M. Solid waste as renewable source of energy: current and future possibility in Algeria. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 3(1), p. 17, 2012.

Zeng, X.; Ma, Y.; Ma, L. Utilization of straw in biomass energy in China. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11(5): p. 976–987, 2007.

GONÇALVES, C. A.; MALICO, I.; SOUZA, M. O. A. Solid Biomass from Forest Trees to Energy: A Re-view. **Renewable Resources and Biorefineries**, 2019.

PALSAUSKAS, M.; PETKEVICIUS, S. A new approach to renewable energy: New mixed biomass pel-lets. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, v. 11, p. 798-802, 2013.

ALVES, C. A.; VICENTE, E. D.; ROCHA, S.; VICENTE, A. M. Organic tracers in aerosols from the residen-tial combustion. **Air Qual Atmos Health**, v. 10, p. 37-45, 2017.

WELFLE, A. Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 83–95, 2017.

KASTURI, D.; DAVEREY, A.; JIH-GAW, L. Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. **Renewable Energy**, v. 69, p. 114-122, 2014.

MILLEDGE, JOHN.; BENJAMIN, SMIRH.; DYER, PHILIP.; HARVEY, PATRICIA. Macroalgae-Derived Biofuel: A Review of Methods of Energy Extraction from Seaweed Biomass. **Energies**, v. 7, p. 7194-7222, 2014.

ALGAYYIM, S. J.; WANDEL, A. P.; YUSAF, T.; HAMAWAND, I. Production and application of ABE as a biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1195-1214, 2018.

STOUGIE, L.; TSALIDIS, G. A.; DER KOOI, H. J.; KOREVAAR, G. Environmental and exergetic sus-tainability assessment of power generation from biomass. **Renewable Energy**, v. 128, p. 520-528, 2018.

TAKAHASHI, F.; ORTEGA, E. Assessing the sustainability of Brazilian oleaginous crops– possible raw material to produce biodiesel. **Energy Policy**, v. 38, p. 2446-2454, 2010.

NETO, F. G. A.; MARQUES, C. F.; AMADOR, T. A.; FERREIRA, D. S. AMANDA.; NETO, M. J. C. A. DFT and canonical ensemble investigations on the thermodynamic properties of Syngas and natural gas/Syngas mixtures. **Renewable Energy**, v. 130, p. 495-509, 2019.

ALVES, C. A.; VICENTE, E. D.; ROCHA, S.; VICENTE, A. M. Organic tracers in aerosols from the residential combustion of pellets and agro-fuels. **Air Quality, Atmosphere Health**, v. 10, p. 37–45, 2017.

HENRIQUES, I.; SADORSKY, P.; Investor implications of divesting from fossil fuels. **Global Finance Journal**, v. 38, p. 30-44, 2018.

SANNA, A. Advanced Biofuels from Thermochemical Processing of Sustainable Biomass in Europe. **Bioenergy Research**, v. 7, p. 36–47, 2014.

BARBIR, F.; VEZIROGLU, N. T.; PLASS, J. H. Environmental damage due to fossil fuels use. **International Journal of Hydrogen Energy**, v 15: p. 739-749, 1990.

RUTHERFORD, A. P. Regulatory framework for biofuels in Brazil: history and challenges under the law of the WTO. **Journal of Energy & Natural Resources Law**, v. 34, p. 213-238, 2015.

IRMAK, S. Biomass as Raw Material for Production of High-Value Products. **Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy**, 2017.

KUMAR S, S. R. K. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28(4), p. 659–667, 2011.

THOMAS, N. Energy. **Field Guide to Appropriate Technology**, p. 157–275, 2003.

BEER, J. M.; HOWARD, J. B.; LONGWELL, J. P.; SAROFIM, A. F. 15 The Role of Chemical Engineering in Fuel Manufacture and Use of Fuels. **Advances in Chemical Engineering**, p. 303–312, 1991.

SOCOL, C. R.; BRAR, S. K.; FAULDS, C.; RAMOS, L. P. **Green Fuels Technology**. **Green Energy and Technology**, 2016.

GU, Y.; JEROME, F. Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, p. 9550-9570, 2013.

SURISSETTY, V. R.; DALAI, A. K.; KOZINSKI, J. Alcohols as alternative fuels: An overview. **Applied Catalysis A: General**, v. 404. P. 1-11, 2011.

VERHELST, S.; TURNER, J. W.; SILEGHE, L.; VANCOILLIE, J. Methanol as a fuel for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science** 70: 43–88, 2019.

LAIBAO, Z.; LUO, Y.; WIJAYAPALA, R.; WALTERS, K. B. Alcohol Stabilization of Low Water Content Pyrolysis Oil during High Temperature Treatment. **Energy Fuels**, v. 31, (12): p. 13666-13674, 2017.

ZHEN, X.; WANG, Y. An overview of methanol as an internal combustion engine fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52: p. 477–493, 2015.

SATSANGI, D. P.; TIWARI, N.; AGARWAL, A. K. Alcohols for Fueling Internal Combustion Engines. **Prospects of Alternative Transportation Fuels**, v. 7, p. 109-129, 2017.

ZHOU, A. EXPERIMENTAL AND MODELING STUDY OF IGNITION-RESISTANT FUELS. Dissertations - ALL. 730. <https://surface.syr.edu/etd/730>, 2017.

SHEN, C. R.; LIAO, J. C. Metabolic engineering of Escherichia coli for 1-butanol and 1-propanol. **Metabolic Engineering**, v. 10, p. 312–320, 2008.

BASTIAN, S.; LIU, X.; MEYEROWITZA, J. T.; SNOW, C. D.; SNOW, C. D.; CHEN, M. M.; ARNOLD, F. H. Engineered ketol-acid reductoisomerase and alcohol dehydrogenase enable anaerobic 2-methylpropan-1-ol production at theoretical yield in Escherichia coli. **Metabolic Engineering**, v. 13, p. 345–352, 2011.

ATSUMI, S.; LIAO, J. C. Metabolic engineering for advanced biofuels production from. **Science Direct**, v. 19: p. 414–419, 2008.

RODRIGUEZ, B. A.; STOWERS, . C.; PHAMA, V.; COXB, B. M. The production of propionic acid, pro-panol and propylene via sugar fermentation: an industrial perspective on the progress, technical challenges and future outlook. **Green Chemistry**, v. 16(3): p. 1066–1076, 2014.

EUROPEIA, C. Regulamento de Execução (UE) N.626/2014 da comissão de 10 de junho de 2014 que altera o anexo I do Regulamento (CEE) n.o 2658/87 do Conselho relativo à nomenclatura pautal. **Jornal Oficial da União Europeia** 69:227. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014R0626&from=EN>, 2014.

PRIYA, S.; CHARYA, S. P. Toward the Sustainable Synthesis of Propanols from Renewable Glycerol over MoO₃-Al₂O₃ Supported Palladium Catalysts. **Catalysts**, v. 8(9): p. 385, 2018.

LAPUERTA, M., GARCIA, R. C.; FERNANDEZ, J. C.; DORADO, M. P. Stability, Lubricity, Viscosity, and Cold-Flow Properties of Alcohol-Diesel Blends. **Energy Fuels**, v. 24, p. 4497–4502, 2010.

NACEF, M.; MOHAMED, A. F. Comparison between direct small molecular weight alcohols fuel cells' and hydrogen fuel cell's parameters at low and high temperature. Thermodynamic study. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 36, 2011.

CANAKCI, M.; OZSEZEN, A. N.; ALPTEKIN, E.; EYIDOGAN, M. Impact of alcohol–gasoline fuel blends on the exhaust emission of an SI engine. **Renewable Energy**, v 52, p. 111-117, 2013.

KESKIN, A.; GURU, M. The Effects of Ethanol and Propanol Additions into Unleaded Gasoline on Exhaust and Noise Emissions of a Spark Ignition Engine. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 33 (23), p. 2194-2205, 2011.

RACHIT, J.; YAJUN, Y. Dehydratase mediated 1-propanol production in metabolically engineered Escherichia coli. **Microb Cell Fact**, v. 10, p. 97, 2011.

BELINCANTA, J.; ALCHORNE, A.; TEIXEIRA, S. M. The Brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 33(4), p. 1091–1102, 2016.

KHUONG, L. S.; MASJUKI, H.; ZULKIFLI, N. W. M.; MOHAMAD, E. N.; KALAM, M. A.; ALABDULKAREM, A.; JAMSHAD, M. Effect of gasoline–bioethanol blends on the properties and lubrication characteristics of commercial engine oil. **RSC Advances**, v. 7(25), p. 15005–15019, 2017.

ANP. Nota tecnica n° 138/2018/SBQ/CPT/RJ. Fonte: **Agencia Nacional do Petroleo**: file:///C:/Users/frank/Desktop/10.03.2020_disser/CP29-2018_NT_138_2018.pdf, 2020.

WIGHT, J. B. The Efficiency of Producing Alcohol for Energy in Brazil: **Comment. Economic Development and Cultural**, v. 33, p. 851-856, 1985.

GRAVALOS, I.; MOSHOU, D.; GIALAMAS, T.; XYRADAKIS, P.; KATERIS, D.; LOUTRIDIS, S.; TSIROPOULOS, Z. Emission Characteristics of Spark Ignition engine operating on lower–higher molecular mass alcohol blended gasoline fuels. **Renewable Energy**, v. 50, p. 27-32, 2011.

OZCAN, H.; OZBEY, M.; GURSEL, O. The Effects of Ethanol-Gasoline, Methanol-Gasoline and Ethanol Methanol-Gasoline Blends on Engine Performance, Combustion. **The International Journal of Engineering and Science**, v. 7, p. 70-82, 2018.

PINTO, C. B.; BRANDÃO, L.; ALVES, M. L. Valuing the switching flexibility of the ethanol-gas flex fuel car. **Annals of Operations Research**, v. 176, p. 333–348, 2010.

WANG, X.; GE, Y.; LIU, L.; PENG, Z.; HAO, L.; YIN, H.; WANG, J. Evaluation on toxic reduction and fuel economy of a gasoline direct injection (GDI) powered passenger car fueled with methanol–gasoline blends with various substitution ratios. **Applied Energy**, v. 157: p. 134-143, 2015.

BREEZE, PAUL. Piston Engine-Based Power Plants || **Diesel Engines**, 47–57. doi:10.1016/B978-0-12-812904-3.00005-7.

RODRIGUEZ, B. A.; STOWERS, C.; VIET, P. The production of propionic acid, propanol and propylene via sugar fermentation: an industrial perspective on the

progress, technical challenges and future outlook. **Green Chemistry**, v. 16(3), p. 1066-1076, 2014.

GODWIN, J. D.; EDWIN, G. V.; THIYAGARAJAN, S.; LEENUS, J. M.; MAIYALAGAN, T.; SARAVANAN, C. G.; ALOUI, F. Effect of hydroxyl (OH) group position in alcohol on performance, emission and combustion characteristics of SI engine. **Energy Conversion and Management**, v. 189, p. 195–201, 2019.

KASPER, T.; OßWALD, P.; STRUCKMEIER, U.; KOHSE-HÖINGHAUS, K.; TAATJES, C. A.; WANG, J.; COOL, T. A.; LAW, M. E.; MOREL, A.; WESTMORELAND, P. R. Combustion chemistry of the propanol isomers — investigated by electron ionization and VUV-photoionization molecular-beam mass spectrometry. *Combustion and Flame. Science Direct*, v. 156:6, p. 1181-1201, 2009.

BASF SE - INDUSTRIAL PETROCHEMICALS EUROPE. n-Propanol. Fonte: Technichal Information Petrochemical: <http://www.solvents.basf.com/portal/streamerfid=278929>, 2020.

Kumar, N.; Jain, S.; Bagla, A.; Sharma, S. Study of Performance and Emission Characteristics of Propan-2-ol and Gasoline Fuel Blends in an Unmodified Spark Ignition Engine,” SAE Technical Paper 2019-01-0793, 2019.

Goldsmith, C. F.; Magoon, G. R.; Green, W. H. Database of Small Molecule Thermochemistry for Com-bustion. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 36: p. 9033–9057, 2012.

BRANDÃO, L. F. P.; SUAREZ, P. A. Z. Study of kinematic viscosity, volatility and ignition quality prop-erties of butanol/diesel blends. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 35:4, p. 1405–1414, 2018.

QIAN, Y.; GUO, J.; ZHANG, Y.; TAO, W.; LU, X. Combustion and emission behavior of n-propanol as partially alternative fuel in a direct injection spark ignition engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 144, p. 126-136, 2018.

U.S. National Library of Medicine. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1031>. Fonte: PubChem: URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>, 2019.

SHIRAZI, S. A.; ABDOLLAHIPOOR, B.; WINDOM, B.; REARDON, K. F.; FOUST, T. Effects of blending C3-C4 alcohols on motor gasoline properties and performance of spark ignition engines: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 197, p.106194, 2020.

ARALAGUPPI, M. I.; BARAGI, J. G. Physico-chemical and excess properties of the binary mixtures of methylcyclohexane + ethanol, + propan-1-ol, + propan-2-ol, +

butan-1-ol, + 2-methyl-1-propanol, or 3-methyl-1-butanol at T = (298.15, 303.15, and 308.15) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v 38, p. 434-442, 2006.

VENKATESULU, D.; VENKATESU, P.; PRABHAKARA, R. M. Excess volumes and viscosities of binary mixtures of trichloroethylene with branched alcohols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 128(1-2), p. 241–248, 1997.

SKRÍNSKY, J.; OCHODEK, T. Explosion Characteristics of Propanol. **Energies**, v. 12(8), p. 1574, 2019.

STELMASIAK, S. Z. Application of alcohols to dual – fuel feeding the spark-ignition and self-ignition engines. **Polish Maritime Research**, v. 21, p. 86-94, 2014.

LI, Y.; GONG, J.; DENG, Y.; YUAN, W.; FU, J.; ZHANG, B. Experimental comparative study on combustion, performance and emissions characteristics of methanol, ethanol and butanol in a spark ignition engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 115, p. 53–63, 2017.

TURYSBAY, M.; TONCU, D. C. Physico-chemical analysis of alcohol-kerosene blend for. **International journal of engineering sciences research**, v. 6 (4), p. 464-475, 2017.

SUHAIMI, H.; ADAM, A.; MRWAN, A. G.; ABDULLAH, Z.; OTHMAN, M. F.; KAMARUZZAMAN, M. K.; HAGOS, F. Y. Analysis of combustion characteristics, engine performances and emissions of long-chain alcohol-diesel fuel blends. **Fuel**, v. 220: p. 682-691, 2018.

SALUJA, R. K.; KUMAR, V.; SHAM, R. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 866–881, 2016.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1063–107, 2016.

YUSRI, I. M.; MAMATA, R.; NAJAFI, G.; RAZMAN, A.; RAZMANA, A.; NAJAFI, G.; RAZMANA, A. Alcohol based automotive fuels from first four alcohol family in compression and spark ignition engine: A review on engine performance and exhaust emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 169-181, 2017.

LIU, X.; WANG, H.; ZHENG, Z.; LIU, J.; REIT, R. D.; YAO, M. Development of a combined reduced primary reference fuel-alcohols (methanol/ethanol/propanols/butanols/n-pentanol) mechanism for engine applications. **Energy**, v. 114, p. 542-558, 2016.

AMMAR, E. M.; WANG, Z.; YANG, S. T. Metabolic engineering of *Propionibacterium freudenreichii* for n-propanol production. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 4677–4690, 2013.

ATMANLI, A.; YILMAZ, N. An experimental assessment on semi-low temperature combustion using waste oil biodiesel/C3-C5 alcohol blends in a diesel engine. **Fuel**, v. 260, p. 116357, 2020.

SKRÍNSKY, J. influence of temperature and vessel volume on explosion characteristics of propanol/air mixtures in closed spherical vessels. **Chemical Engineering Transactions**, v. 70: p. 1351-1356, 2018.

CABRAL, A. C.; PIRES, E. F.; PERISSATO, S. M.; AZEVEDO, K. D.; FRIGO, J. P.; BONASSA, G. Hidrogênio uma fonte de energia para o futuro. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, p. 128-135, 2014.

SARAVANAN, N.; GOVINDAN, N. An experimental investigation of hydrogen-enriched air induction in a diesel engine system. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33: p. 1769-1775, 2008.

BUCHHOLZ, R.; WALSH, C. P.; GRIFFITH, D. W.; KUBISTIN, D.; CALDOW, C.; FISHER, J. A.; LANGENFELDS, R. L. Source and meteorological influences on air quality (CO, CH₄ e CO₂) at a Southern Hemisphere urban site. **Atmospheric Environment**, v. 126, p. 274-289, 2016.

ANDRES, R. J.; GREGG, J. S.; LOSEY, L.; MARLAND, G.; BODEN, T. A. Monthly, global emissions of carbon dioxide from fossil fuel consumption. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, v. 63, p. 309–327, 2011.

BEYNON, JR. E. T.; MCKETTA, J. The thermodynamic properties of 2-methyl-2-propanol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 2761-2765, 1963.

TURNER, J. W.; LEWIS, A. G.; AKEHURST, S.; BRACE, C. J.; VERHELST, S.; VANCOILLIE, E.; EDWARDS, P. Alcohol fuels for spark-ignition engines: **J Automobile Engineering**, v. 232, p. 36–56, 2018.

MASIERO, G. Developments of biofuels in Brazil and East Asia: experiences and challenges: **Rev. bras. polít. Int**, v. 54, p. 2, 2011.

OLIVEIRA, A. Reassessing the Brazilian alcohol. **Energy Policy**, v. 18, p. 1-18, 1991.

RESOLUÇÃO ANP 40/2013, disponível em <http://www.anp.gov.br/legislacao>, 2013.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 1-18, 2017.

LUDENA, E. V. Is the Hohenberg–Kohn–Sham version of DFT a semi-empirical theory. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, v. 709: p. 25-29, 2014.

ZHOU, S.; YANG, J. Density Functional Theory Calculations for Sustainable Chemicals and Fuels Production. **Journal of X-Catalysis Group**, v. 1(12), p. 48-56, 2017.

PEREIRA, I. L.; NETO, A. F.; MORAES, E. S.; SOUSA, B. S.; CHEN, J.; COSTA, J. F.; NETO, A. M. DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and methanol. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 137, p.127, 2018.

GRAVALOS, I.; MOSHOU, D.; GIALAMAS, T.; KATERIS, D.; LOUTRIDIS, S.; TSIROPOULOS, Z. Performance and Emission Characteristics of Spark Ignition Engine Fuelled with Ethanol and Methanol Gasoline Blended Fuels. **Alternative Fuel**, p. 7, 2011

RAVI, S. A. K. Effect of propanol addition on the performance. **International Journal of Ambient Energy**, p .2162-8246, 2019.

SEN, M. The effect of the injection pressure on single cylinder diesel engine fueled with propanol–diesel blend. **Fuel**, p. 254, 2019:

MIRAS, T.; TONCU, D. C. Preliminary Experimental Analysis of Alcohol-Kerosene Blend. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)**, v. 37, p. 131-139, 2018.

MOURAD, M.; MAHMOUD, K. M. Performance investigation of passenger vehicle fueled by propanol/ gasoline blend according to a city driving cycle. **Energy**, v. 149, p. 741–749, 2018.

SAM, MCARDLE.; SUGURU, E.; ALÁN, A. G.; SIMON, C. B.; XIAO, Y. Quantum computational chemistry. **Rev. Mod. Phys.** V. 92 (3) , p. 015003, 2020.

KREMER, F.; FACHETTI, A. Alcohol as Automotive Fuel - **Brazilian Experience**, SAE Technical Paper, 2000-01-1965, 2000.

PINZI, S.; MACÍAS, M. D. R.; CANDI, A. D. E. L.; SORIANO, J. A.; DORADO, M. P. Influence of ethanol/diesel fuel and propanol/diesel fuel blends over exhaust and noise emissions. **Energy Procedia**, v.142, p. 849-854, 2017.

SILVA, A. L.; MÜLLER, I. L. Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of oxygenated hydrocarbons (ethanol, glycerol, n-butanol and methanol): Thermodynamic modelling, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 2057-2075, 2011.

COHCE, M. K.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p. 4970-4980, 2010.

SCHILLER, D. N.; ROSS, H. D.; SIRIGNANO, W. A. Computational Analysis of Flame Spread Across Alcohol Pools, **Journal Combustion Science and Technology**, v. 118, p. 203-255, 2007.

ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. **Chemical Reviews**, v. 91 (5), p. 651–667, 1991.

WU, Y.; ZHAO, F. Q.; JU, X. H. (2014) A Comparison of the Accuracy of Semi-empirical PM3, PDDG and PM6. **J. Mex. Chem**, v. 58, p. 223-229, 2014.

BETOWSKI, L. D.; ENLOW, M.; RIDDICK, L.; AUE, D. H. Calculation of Electron Affinities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Solvation Energies of Their Radical Anion. **J. Phys. Chem**, v. 110 (47): p. 12927-12946, 2006.

HYPERCHEM, Hypercube Inc, 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601; www.hyper.com, 2020.

BROUGHTON, H. B. Current Opinion in Chemical Biology. **Molecular modeling**, v. 1: p. 392-398, 1997.

GAUSSIAN 09W, REVISION A1, FRISCH M J, TRUCKS GW, SCHLEGEL H B, 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 JR JA, 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, O.; FORESMAN, JB.; ORTIZ, JV.; CIOSLOWSKI, J.; Fox, DJ. Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.

SCALMANI, G.; FRISCH, M. J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism, **J. Chem. Phys**, v. 132, p.114110, 2010.

JIMENEZ, I. E.; CHIATTI, F.; CORNO, M.; RIMOLA, A.; UGLIENGO, P. Glycine adsorption at nonstoichiometric (010) hydroxyapatite surfaces: a B3LYP study. **J Phys Chem C**, v. 116, p. 14561–14567, 2012.

CLARK, T. J.; CHANDRASEKHAR, G. W.; SPITZNAGEL.; SCHLEYER, P. V. R. Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations. 3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, Li-F. **J Comp Chem**, v. 4, p. 294-301, 1983.

PETERSSON, G. A.; BENNETT, A.; T G TENSFELDT, T. G.; AL-LAHAM, M. A.; SHIRLEY, W. A.; MANTZARIS, J. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row atoms. **J. Chem. Phys**, v. 89, p. 2193-218, 1988.

MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. 1. 2nd row atoms, Z=11-18. **J Chem Phys**, v. 72: p. 5639-48, 1980.

DIERKSEN, M.; GRIMME, S. The vibronic structure of electronic absorption spectra of large molecules: A time-dependent density functional study on the influence of Exact Hartree-Fock exchange. **J. Phys. Chem**, v. 108: p. 1225-37, 2004.

GALVÃO, D. S.; SOOS, Z. G.; RAMASHESHA, S.; ETEMAD, S. A. (1993) parametric method 3 (PM3) study of trans stilbene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98: p. 3016-302, 1993.

PEREIRA, I. L.; NETO, F.; MORAES, E. S.; SOUSA, B. S.; CHEN, J.; COSTA, J. F.; NETO, A. M. DFT and canonical ensemble investigations of gasoline additives at the gas phase: ETBE, MTBE, DIPE, ethanol and methanol. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 137, p. 127, 2018.

NIST (2020). <https://www.nist.gov/>, 2020.

MONCRIEFF, D.; WILSON, S. D. On the accuracy of the algebraic approximation in molecular electronic structure calculations: IV. Matrix Hartree-fock and many-body perturbation theory calculations for the ground state of the water molecule. **Journal of physics B: Atomic molecular and optical physics**, v. 29: p. 6009-6029, 1996.

OCHTERSKI, J. W. (2020). Thermochemistry in Gaussian Fonte: Expanding the limits of computational chemistry: <https://gaussian.com/thermo//>, 2020.

SARATHY, S. M.; ORSWALD, P.; HANSEN, N.; KOHSE-HOINGHAUS, K. Alcohol combustion chemistry. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 44, p. 40–102, 2014.

GONG, J.; ZHANG, S.; CHENG, Y.; HUANG, Z.; TANG, C.; ZHANG, J. A comparative study of n-propanol, propanal. **Science Direct**, v. 35: p. 795–801, 2015.

HE, Y.; LIU, J.; LI, P.; CHEN, M.; WEI, R.; WANG, J. Experimental study on the thermal decomposition and combustion characteristics of nitrocellulose with different alcohol humectants Yu. **Journal of Hazardous Materials**, v. 340, p. 202–212, 2017.

CHEMICAL FORUMS (2014). Enthalpy of Combustion (isomerism). Lach In: <https://www.chemicalforums.com/index.php?topic=77107.0>, 2014.

KHARASCH, M. S. heats of combustion of organic compounds. bureau of standards **journal of research**, v. 2 (2): p. 359, 1929.

CHEMÉO (2020). <https://www.chemeo.com/cid/15-582-9/1-Propanol> Generated, 2020.

GREEN, J. H. S. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part 12.-Vibrational assignment and calculated thermodynamic properties 0-1000°K of isopropyl alcohol. **Trans.Faraday Soc.**, v. 59: p. 1559-1563, 1963.

GHAHREMANPOUR, M.; van, Maaren. P. J.; Ditz, J. C.; Lindh, R.; van, Spoel. D. Large-scale calculations of gas phase thermochemistry: Enthalpy of formation, standard entropy, and heat capacity. **The Journal of Chemical Physics**, v. 145(11), p. 114305, 2017.

NEUTRIUM. Neutrium. Fonte: neutrium.net : https://neutrium.net/heat_transfer/heat-of-combustion/, 2020.

PRESSER, C.; NAZARIAN, A.; MILLO, A.; Laser-driven calorimetry measurements of petroleum and biodiesel fuels. **Fuel**, v. 214: p. 656-666, 2018.

COSTA, T. O.; VALLE, R. M. Carbon dioxide emissions by tetrafuel technology vehicles. **Energy Efficiency**, v. 11, p. 1009-1021, 2018.

ZHOU, L.; LIU, Z. W.; WANG, Z. Numerical study of influence of biofuels on the combustion characteristics and performance of aircraft engine system. **Applied Thermal Engineering**, v. 15, p. 399-407, 2015.

SILVA, D. C.; SILVA, A. A.; MELO, C.; MARQUES, M. C. Production of oil with potential energetic use by catalytic co-pyrolysis of oil sludge from offshore petroleum industry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 124: 290-297, 2017.

QIAN, Y.; GUO, J.; ZHANG, Y.; TAO, W.; LU, X. Combustion and Emission Behavior of N-propanol as Partially Alternative Fuel in a Direct Injection Spark Ignition Engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 144: p. 126-136, 2018.

BRANDÃO, L. F. P.; SUAREZ, P. A. Z. Evaluation of the density, volatility and anti-knock rating physical-chemical properties of alternative butanol/gasoline fuel blends. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 40(1): p. 39571, 2018.

BELINCANTA, J.; ALCHORNE, J. A.; TEIXEIRA S. M. The Brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33(4): p. 1091–1102, 2016.

ANP (1991). PORTARIA DNC Nº 35, DE 20.12.1991 - DOU 23.12.1991.

LAPUERTA, M.; HERNANDEZ, Jj. P.; AGUDELO, J. R. An equation for the estimation of alcohol-air diffusion coefficients for. **Applied Thermal Engineering**, v. 73, p. 537-548. 2014.

BARI, S.; HOSSAIN. S. N.; SAAD I. A review on improving airflow characteristics inside the combustion chamber of CI engines to improve the performance with higher viscous biofuels. **Fuel**, 264: p. 116769, 2020.