



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Simulações de Dinâmica Molecular Aplicadas à Combustão de Biodiesel

Autor: Guilherme Augusto Rizzo

Orientador: André Rodrigues Muniz

Porto Alegre, julho de 13

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Biodiesel	3
2.2 Combustão de Biodiesel	6
2.3 Simulações de Dinâmica Molecular	9
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Molécula de estudo	11
3.2 Ferramentas para simulações de dinâmica molecular e pré- e pós-processamento	11
3.3 Metodologia Implementada	12
4 Resultados	14
4.1 Testes iniciais – otimização da geometria molecular, determinação da temperatura de reação, e obtenção de estados de equilíbrio	14
4.2 Reações de Combustão do Butanoato de Metila	14
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	23
6 Referências	24

Agradecimentos

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por fornecer uma formação de altíssima qualidade.

Ao Departamento de Engenharia Química e seus professores, pelo empenho em formar alunos cada vez melhores.

Em especial, ao professor André Muniz, meu orientador, por toda a dedicação, paciência e disponibilidade. Além disso, pelo conhecimento repassado e pela oportunidade de aprender e trabalhar com algo novo durante este trabalho de conclusão de curso.

À colega Alyne Machado, pelo auxílio neste trabalho, repassando os conhecimentos aprendidos durante sua pesquisa com simulações de dinâmica molecular.

Aos demais colegas deste curso, por todos os momentos que vivemos durante esses anos e amigos que sempre me apoiaram e entenderam meus momentos de ausência.

À minha família, alicerce da minha vida, que me apoiou durante todos os desafios que tive de enfrentar e que continua me incentivando a ir cada vez mais longe.

Resumo

A simulação molecular têm se mostrado eficaz na análise da combustão de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos, complementando estudos experimentais e motivando novas pesquisas. Neste trabalho, foi analisada a eficácia de simulações de dinâmica molecular usando um potencial interatômico reativo no estudo dos mecanismos envolvidos na combustão de uma molécula representativa de biodiesel. A molécula do butanoato de metila foi selecionada, por ser uma molécula relativamente pequena e foco de prévios estudos experimentais e teóricos. Para condução das simulações de dinâmica molecular foi utilizado o pacote LAMMPS, e o potencial interatômico escolhido foi o ReaxFF, parametrizado para o estudo de combustão de hidrocarbonetos. As simulações realizadas consistiram em colocar em contato uma molécula de éster e moléculas de O₂ sob altas temperaturas, mantendo número de átomos, volume e temperatura constante. As trajetórias atômicas foram cuidadosamente analisadas, e as reações envolvidas na combustão do éster puderam ser identificadas, permitindo a obtenção de mecanismos. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais disponíveis na literatura, e foi possível comprovar a eficácia desse método, o que motivará seu uso no estudo da oxidação de ésteres de maior peso molecular representativos de amostras convencionais de biodiesel.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Concentração de dióxido de carbono no Observatório de Mauna Loa a partir de 1958. (The Keeling Curve, 2013).....	3
Figura 2.2: Emissões globais antropogênicas de gases do efeito estufa no ano de 2004 (adaptado do IPCC, 2007).	4
Figura 2.3: Moléculas comumente encontradas em biodiesel proveniente de óleo de soja e canola . a) oleato de Metila, b) linoleato de metila, c) palmitato de metila, d) estereato de metila, e) linolenato de metila. (Lai <i>et al.</i> , 2010).....	6
Figura 2.4: Estruturas Moleculares: a)Butanoato de Metila e b) Metanoato de Etila.....	7
Figura 2.5: Principais reações envolvidas na oxidação do butanoato de metila em um JSR. (Gaïl <i>et al.</i> , 2007).....	8
Figura 3.1: Estrutura molecular do butanoato de metila, otimizada de acordo com o potencial interatômico ReaxFF.	11
Figura 4.1: Caixa de simulação contendo a molécula de butanoato de metila em meio a 109 moléculas de Oxigênio.....	15
Figura 4.2: Mecanismo de reação de abstração da molécula de metila do butanoato de metila.	16
Figura 4.3: Reação de Adição da molécula de oxigênio (O ₂) ao radical nC ₃ H ₇ *	17
Figura 4.4: Oxidação do propeno CH ₂ =CHCH ₃	18
Figura 4.5: Reação de cisão beta do radical nC ₃ H ₇ * observado no segundo experimento	19
Figura 4.6: Mecanismo Observado da Combustão do Butanoato de Metila.....	22

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Reações observadas neste estudo e referência a estudos da literatura; nestas referências, a identificação da reação é também acrescentada.....	21
---	----

1 Introdução

A base do desenvolvimento das civilizações está diretamente ligada à matriz energética disponível. Atualmente, a maior parte da energia consumida no mundo é proveniente de combustíveis fósseis como carvão, gás natural e petróleo. Diversos problemas ambientais, como o aquecimento global, estão associados à sua utilização. Além do mais, estes recursos são finitos e os preços vêm aumentando constantemente devido a diversas razões político-econômicas. Conseqüentemente, deve-se buscar o desenvolvimento de fontes de energia renováveis para a diversificação da matriz energética global.

Dentre os diversos combustíveis de origem renovável que vêm sendo estudados nos últimos anos, o biodiesel se destaca e encontra grande potencial de aplicação. Esse combustível pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo-diesel, podendo ser utilizado puro ou misturado ao diesel em qualquer proporção. A sua utilização traz diversas vantagens quando comparado ao óleo diesel, como a redução nas emissões de gases do efeito estufa, de hidrocarbonetos não oxidados e de material particulado. Para aplicação em motores de combustão convencionais, ácidos graxos oriundos de fontes biológicas são convertidos em ésteres de metila ou etila para melhorar suas propriedades físicas como viscosidade e pontos de fulgor.

O Brasil ocupa uma posição de destaque no desenvolvimento e utilização de fontes renováveis de energia, principalmente o biodiesel, devido à sua grande extensão territorial e clima favorável. Todo o território nacional dispõe de condições propícias para o cultivo de oleaginosas, dispondo de grandes quantidades de óleos vegetais e gordura animal para a produção do biodiesel.

Tipicamente, o biodiesel consiste em uma mistura de ésteres de metila saturados e insaturados contendo cadeias de carbonos com 12 ou mais átomos de extensão. A presença de um átomo de oxigênio na molécula de combustível oxigenada altera a sua estrutura eletrônica. Dessa forma, espera-se que as forças de ligações C-C e C-H para os combustíveis oxigenados sejam diferentes dos valores correspondentes para hidrocarbonetos similares, e conseqüentemente, distintos mecanismos e taxas de reação podem ser esperados. Assim, é necessário um estudo detalhado das reações de combustão das moléculas de biodiesel, que além de permitir um maior entendimento do processo em nível molecular, é fundamental na análise, simulação e otimização de motores e câmaras de combustão, avaliação da formação de poluentes e espécies nocivas ao desempenho da combustão, e otimização da composição do combustível. Conforme aumenta o tamanho da molécula, aumenta também o número de reações envolvidas e compostos intermediários formados durante o processo de oxidação. Dessa maneira, moléculas simplificadas que mantêm as características das moléculas de interesse são tipicamente utilizadas no estudo do modelo cinético da oxidação dos combustíveis.

O foco deste trabalho consiste na investigação de mecanismos da reação de combustão do butanoato de metila ($nC_3H_7C(=O)OCH_3$), uma molécula representativa de biodiesel amplamente utilizada em estudos experimentais, usando simulações de dinâmica molecular. O objetivo é avaliar a eficácia da utilização deste método em conjunto com o potencial interatômico reativo ReaxFF, através da comparação dos resultados obtidos com resultados experimentais da literatura. Uma vez validada, a

metodologia poderá ser estendida à análise de moléculas maiores representativas de amostras reais de biodiesel.

O método de dinâmica molecular em conjunto com potenciais reativos permite analisar mecanismos de reações complexas, tais como a combustão de moléculas orgânicas, com um custo computacional inferior quando comparado a métodos mais rigorosos, tais como os de química quântica, porém com uma precisão similar quando parametrizados de forma apropriada. Além do mais, não há a necessidade de se pré-definir os caminhos de reação e quais são as espécies intermediárias reagentes; a própria dinâmica define quais são os eventos mais prováveis de ocorrer dentro das condições de reação.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biodiesel

Segundo Ridgwell e Valdes (2009), em meados do século XVII, junto à revolução industrial, houve um aumento significativo da emissão dos gases de efeito estufa, principalmente, oriundo das mudanças no uso da terra e queima de combustíveis fósseis. Dados do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 2007) apontam que antes da revolução industrial a concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera se encontrava em torno de 280 partes por milhão (ppm). Pela primeira vez na história, no mês de maio de 2013, foi detectada uma concentração média acima de 400 ppm de CO₂ na atmosfera, conforme é mostrado na Figura 2.1.

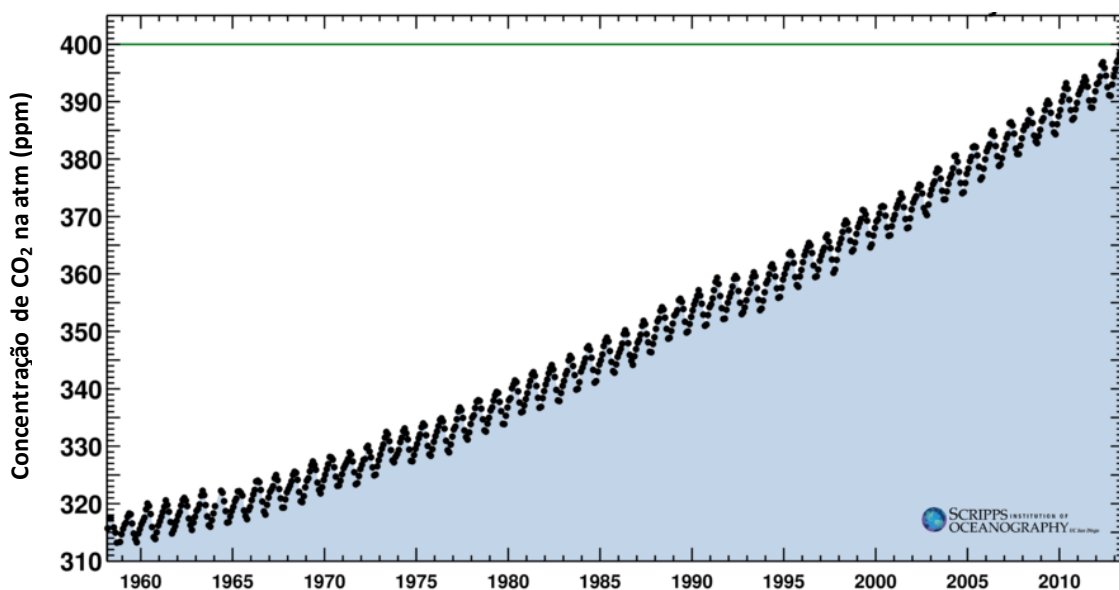


Figura 2.1: Concentração de dióxido de carbono no Observatório de Mauna Loa a partir de 1958. (The Keeling Curve, 2013)

Ainda o IPCC (2007) remete que o CO₂ é o principal poluente entre os gases do efeito estufa. Pode ser verificado, na Figura 2.2, que a emissão do CO₂ em função da utilização de combustíveis fósseis representa 56,6% da emissão total de gases do efeito estufa.

O IPCC (2007) estima que até o final do século a temperatura na superfície da Terra irá aumentar entre 1,5 e 4 °C. O cenário que projeta um aumento de 4 °C considera um aumento populacional seguido de um crescimento econômico e tecnológico mais lentos que os demais cenários. Enquanto, o aumento de 1,5 °C está relacionado a um pico populacional em 2050 e, após um declínio deste, com mudanças rápidas na economia através da introdução de tecnologias limpas em todo mundo.

Em função desse aumento de temperatura, diversas consequências deverão ocorrer. Dentre elas o aumento do nível do mar em até 95 cm, em função do degelo das calotas polares, modificando toda a geografia da área costeira; aumento na frequência e intensidade de eventos climáticos como tempestades e furacões; modificação na composição das florestas; redução de recursos hídricos para consumo humano e extinção de espécies da fauna e flora (da Cunha, 2008).

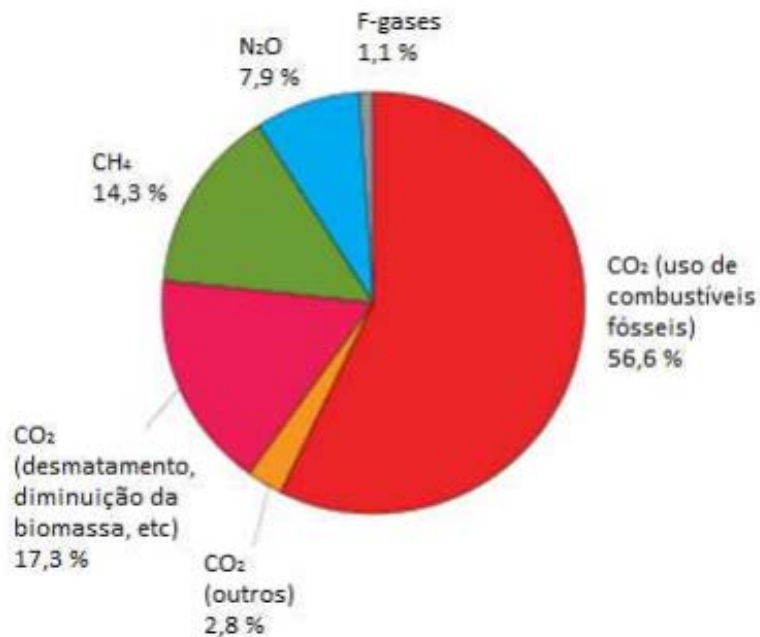


Figura 2.2: Emissões globais antropogênicas de gases do efeito estufa no ano de 2004 (adaptado do IPCC, 2007).

Para Yang *et al.* (2008), uma redução do total das emissões de CO₂ na atmosfera só será possível se conseguirmos modificar alguns padrões contemporâneos. Algumas medidas seriam: aumentar a eficiência do uso da energia atual, substituir o uso de combustíveis fósseis por combustíveis de origem não fóssil, por exemplo, combustíveis renováveis, além de promover a captura, sequestro e fixação do CO₂ presente na atmosfera.

Tendo em vista todos os fatores associados à utilização de combustíveis fósseis, em dezembro de 2004, o governo brasileiro criou o PNPB - Programa Nacional de Produção e Utilização do Biodiesel. Esse programa tem como principais objetivos garantir a viabilidade econômica da produção de biodiesel e o desenvolvimento e a inclusão social em regiões pouco favorecidas através da inserção do cultivo de oleaginosas nessas regiões.

A Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 dispôs sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, alterando as Leis nºs 9.478 de 06 de agosto de 1997, 9.847 de 26 de outubro de 1999 e 10.636 de 30 de janeiro de 2002, que dispunham sobre as bases de combustíveis no país. Esta lei determinou a adição mínima obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado no Brasil, definida em 5% a partir de 2013. A mesma lei define biodiesel como sendo um biocombustível derivado de biomassa renovável, para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil.

A partir da implementação destas leis, aliadas à venda elevada de óleo diesel, o consumo de biodiesel no país passou a ser bastante elevado. Segundo o relatório de vendas das distribuidoras de petróleo fornecido pela Petrobras (2013), no ano de 2012, o consumo nacional de óleo diesel ultrapassou 55,9 bilhões de litros/ano. Considerando a

mistura de 5% aplicada atualmente, houve um consumo de 2,8 bilhões de litros do combustível renovável.

Biodiesel é definido pela norma ASTM D6751 como um combustível composto por ésteres de mono alquila de cadeia longa derivados de ácidos graxos de óleos vegetais ou gordura animal, denominado B100. O biodiesel é comumente obtido a partir do processo denominado transesterificação, no qual lipídeos (óleos vegetais, gorduras) reagem com alcoóis, tipicamente metanol ou etanol, em presença de um catalisador para produzir ésteres de alquila de ácidos graxos.

O Brasil apresenta matéria prima disponível em abundância para a fabricação de B100. Esse país é o 5º maior país do mundo em extensão territorial, contando com uma grande diversidade de climas e solos. Em decorrência disso, diversas alternativas de óleos vegetais estão disponíveis, como: soja, mamona, palma, coco, semente de algodão, dendê, entre outros. Algumas dessas culturas podem ser exploradas em regiões pouco favorecidas, como o nordeste brasileiro, ou ainda, em meio à vegetação já existente, sem a necessidade de desmatamento para o cultivo. Krause (2008) apontou dados do IBGE, onde o Brasil manteve sua posição de maior rebanho comercial do mundo em 2005 e terceiro maior produtor de carne de frango do mundo, contando dessa forma com grande quantidade de gordura animal existente para a produção de biodiesel no país.

Apesar da grande diversidade de matéria prima para a produção do éster, a fonte mais utilizada atualmente são os óleos vegetais. Os óleos vegetais mais utilizados são os provenientes de soja (EUA e Brasil) e de canola (União Europeia). Sua transesterificação através de rota metanólica leva a formação de uma mistura de ésteres, cujos componentes majoritários são apresentados na Figura 2.3. Essas oleaginosas apresentam baixo rendimento de ácidos graxos por hectare cultivado quando comparadas a outras fontes disponíveis. Diversos estudos estão sendo desenvolvidos nesse sentido e outras oleaginosas apresentaram produção bastante superior por área cultivada. Atualmente, microalgas estão sendo amplamente estudadas. Essas são as que oferecem os maiores rendimentos por hectare e podem ser cultivadas em regiões inóspitas com alta incidência de luz, necessitando apenas de CO₂ para realizar fotossíntese (Kohse-Höinghaus *et al.*, 2010).

Hansen (2008) menciona diversas vantagens na utilização do biodiesel frente ao óleo diesel convencional: é obtido a partir de materiais renováveis; é biodegradável; apresenta emissões menos poluentes, com exceção aos gases NO_x; não necessita de modificações nos motores atuais para ser utilizado; é mais seguro por apresentar ponto de fulgor mais elevado; não é tóxico; apresenta maior número de cetano e excelente lubrificidade e ainda pode ser produzido a partir de gordura animal e óleos residuais de restaurantes. O mesmo autor relata algumas desvantagens na utilização do biodiesel, quando comparado ao óleo diesel, tais como: menor poder energético (6-9% menos de energia concentrada por volume), cristalização próxima de 0°C (para biodiesel obtido a partir de óleo de soja), menor estabilidade oxidativa em função da presença de oxigênio na sua estrutura e ainda apresenta custo elevado de fabricação.

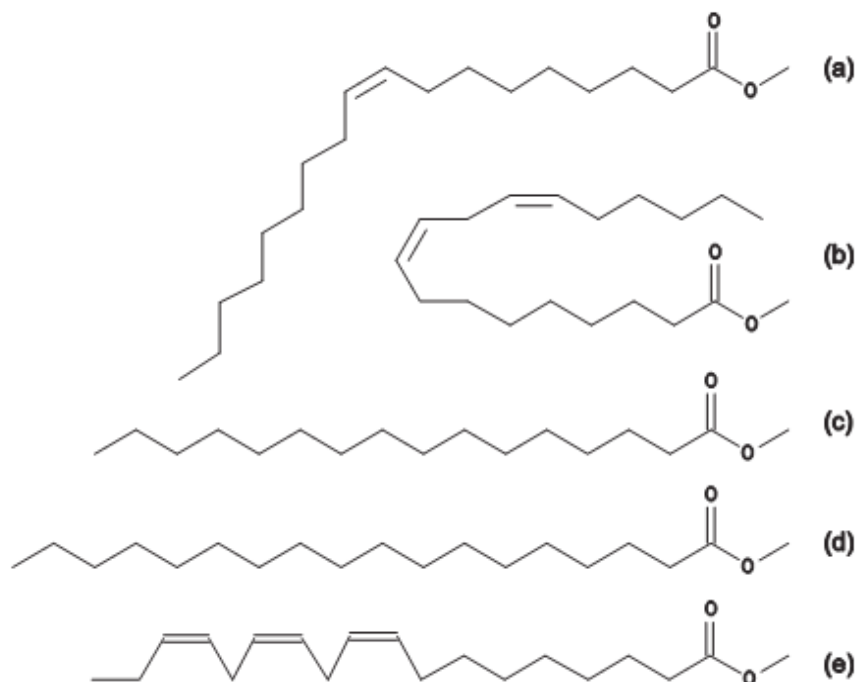


Figura 2.3: Moléculas comumente encontradas em biodiesel proveniente de óleo de soja e canola. a) oleato de Metila, b) linoleato de metila, c) palmitato de metila, d) estereato de metila, e) linolenato de metila. (Lai *et al.*, 2010)

Apesar do início recente da utilização de B100 como combustível na matriz energética atual, a ideia de utilizar óleos vegetais como fonte de ácidos graxos para a combustão não é uma inovação. O primeiro motor desenvolvido por Rudolf Diesel operou pela primeira vez com óleo de amendoim na Exibição Mundial de Paris, em 1900. Entretanto, os óleos vegetais apresentam alta viscosidade, resultando em baixa atomização do combustível no pulverizador de combustível e depósitos na câmara de combustão. Junto a esses fatores existia uma alta oferta de petróleo no mercado que propiciou o uso do diesel oriundo do petróleo como combustível para os motores da época.

2.2 Combustão de Biodiesel

Combustão é uma reação de oxidação exotérmica que ocorre entre um combustível e um comburente (normalmente oxigênio) gerando dióxido de carbono, monóxido de carbono e água. Segundo Kohse-Höinghaus *et al.* (2010), a combustão é um processo complexo que envolve muitos radicais livres intermediários, provenientes da quebra da cadeia das moléculas. Portanto, para uma predição eficiente da combustão e emissões características de um combustível específico, não é suficiente fornecer parâmetros globais dessa reação, como número de octanagem ou tempo de ignição.

A predição do comportamento da combustão de biocombustíveis, incluindo ignição, extinção, liberação de calor e formação de poluidores potenciais, requer o desenvolvimento de mecanismos de combustão detalhados. Estes modelos devem incluir as reações envolvidas, os parâmetros cinéticos e termodinâmicos correspondentes, e todas as espécies intermediárias pertinentes. Conforme o tamanho da molécula aumenta, o número de reações elementares necessárias para descrever a oxidação completa desses

sistemas também aumenta, e a modelagem computacional se torna complexa (Kohse-Höinghaus *et al.*, 2010).

Com o intuito de prever os modelos cinéticos de combustão, um grande número de estudos experimentais vem sendo desenvolvido nas últimas décadas. Por exemplo, Leung e Lindstedt (1995) realizaram um estudo detalhado dos mecanismos de oxidação de alcanos em uma chama difusiva (*diffusion flame*). Eles propuseram um modelo cinético que envolvia hidrocarbonetos com cadeias de um a três carbonos, e também, submecanismos para hidrocarbonetos com cadeias contendo quatro carbonos. Esse trabalho apresentou 451 reações e 87 espécies intermediárias. Comparando-se o mecanismo teórico desenvolvido com os resultados experimentais, o modelo cinético foi validado. Christo (2000) estudou um modelo para prever a combustão e a transferência de calor através de queimadores de leitos porosos. A partir de seu estudo, propôs um mecanismo cinético de 40 espécies reativas e 93 reações para o estudo da oxidação do propano. O software EXGAS foi utilizado por Buda *et al.* (2006) com o intuito de gerar mecanismos detalhados de reações químicas envolvidas na oxidação de hidrocarbonetos. Os autores descreveram como gerar automaticamente modelos cinéticos detalhados para a oxidação de alcanos, exemplificando com a oxidação do propano.

A combustão de moléculas de cadeia longa tende a ser muito complexa. Para resolver este problema, modelos cinéticos reduzidos têm sido desenvolvidos para permitir a simulação de combustões destas espécies. Entretanto esses modelos simplificados não preveem a descrição exata do início do processo (Chenoweth *et al.*, 2008).

Um exemplo de molécula relativamente pequena que serve como base para estudo de combustão de ésteres de ácidos graxos é o butanoato de metila ($nC_3H_7C(=O)OCH_3$), analisada por diversos autores (Fisher *et al.*, 2000; Gail *et al.*, 2007; Metcalfe *et al.*, 2007; Hakka *et al.*, 2010). Fisher *et al.* (2000) desenvolveram um mecanismo de reação de combustão envolvendo 279 espécies e 159 reações, baseado nas reações químicas de oxidação de alcanos, principalmente em mecanismos existentes para n-heptano e iso-octano. O modelo combinou submecanismos para o butanoato de metila e o metanoato de metila, cujas estruturas são mostradas na Figura 2.4. O mecanismo obtido foi comparado com resultados experimentais em um reator em temperaturas abaixo de 900 K. Os experimentos serviram para validar o mecanismo proposto e os produtos encontrados foram condizentes com o previsto pelo modelo.

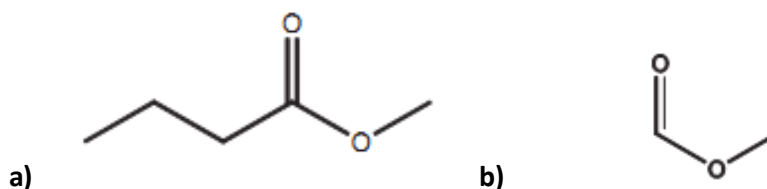


Figura 2.4: Estruturas Moleculares: a) Butanoato de Metila e b) Metanoato de Etila

Com o objetivo de validar e modificar o modelo proposto por Fisher *et al.* (2000), Gail *et al.* (2007) conduziram experimentos para combustão do butanoato de metila em um *Jet-stirred reactor (JSR)* com temperatura de operação entre 800 e 1350 K. Adicionalmente, estudaram a mesma reação em um *Opposed-flow diffusion flame (OPDIFF)*, com a mesma temperatura de operação do experimento anterior e em um *Princeton variable pressure flow reactor (VPFR)* com temperatura entre 500 K e 900 K. O modelo numérico desenvolvido por estes autores consistiu em 295 espécies e 1498

reações químicas. As principais reações envolvidas na oxidação do butanoato de metila em um JSR podem ser verificadas na Figura 2.5.

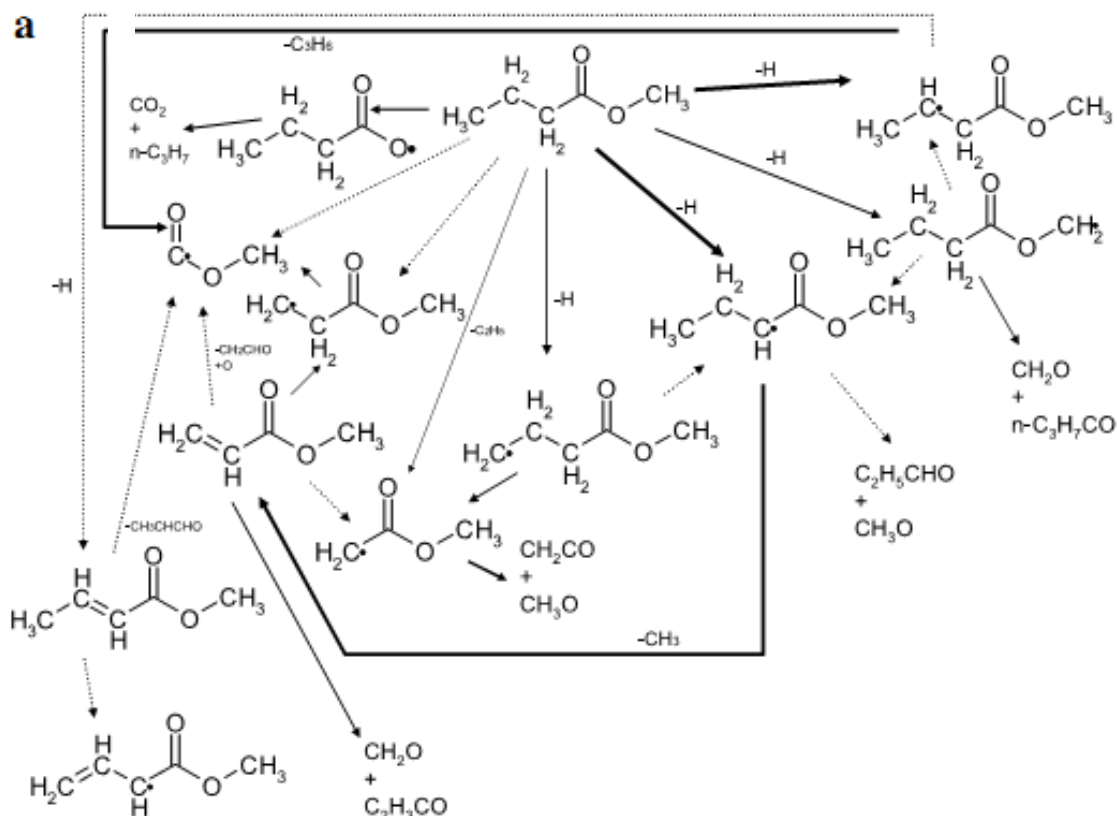


Figura 2.5: Principais reações envolvidas na oxidação do butanoato de metila em um JSR. (Gail et al., 2007).

Com o intuito de aprimorar o mecanismo proposto por Fisher *et al.* (2000), Metcalfe *et al.* (2007) investigaram de forma teórica e experimental, as reações de oxidação do butanoato de metila em altas temperaturas (entre 1100 K e 1670 K). Os autores realizaram, entre outras modificações, a alteração da decomposição do radical de butanoato de metila. A reatividade do butanoato de metila foi também analisada através de modelagem cinética e é primariamente afetada pela abstração de hidrogênio e reações de decomposição unimolecular. Metcalfe *et al.* (2009) sugeriram que a abstração do hidrogênio tende a diminuir a reatividade, um fenômeno atribuído à competição entre abstração de hidrogênio e a reação $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{HO}$ para átomos de hidrogênio disponíveis no sistema.

Com o intuito de verificar a influência de ligações duplas na estrutura dos ésteres metílicos, Gail *et al.* (2008) compararam as reações de combustão de butanoato de metila e crotonato de metila. Nesse estudo, os produtos da combustão do crotonato de metila, apresentaram menores concentrações de acetileno e benzeno e maiores concentrações de compostos insaturados, como eteno e propeno, quando comparado ao butanoato de metila.

Para comparar ésteres de metila e etila, Hakka *et al.* (2010) descreveram um estudo experimental da oxidação de butanoatos de metila e etila em um *shock tube*, com temperatura entre 1130 e 1620 K e em um *jet stirred reactor* entre 800 e 850 K. Os pesquisadores elaboraram um mecanismo cinético de reação, tendo como base o software EXGAS. Este software foi modificado para trabalhar com os radicais formados na

oxidação dos ésteres de estudo. Trezentas e trinta e quatro reações foram apresentadas neste trabalho para a oxidação do butanoato de metila. O trabalho descreveu as reações que ocorrem em temperaturas acima de 1000 K, dividindo-as nos seguintes grupos:

- Iniciação unimolecular envolvendo a quebra de uma ligação C-C;
- Iniciação bimolecular com oxigênio para produzir um radical alquila (*R) e um radical hidroperóxido (*OOH);
- Isomerização de radicais alquila envolvendo um estado de transição cíclico e a transferência de um átomo de hidrogênio;
- Decomposição de radicais por cisão beta, envolvendo a quebra de ligações C-C, C-O ou C-H para todos os tipos de radicais;
- Oxidação de radicais alquila com O₂ para formar alcenos e radicais *HO₂.
- Reação de dupla troca entre radicais e reagentes iniciais (abstração de H);
- Combinações e desproporcionamento de radicais.

2.3 Simulações de Dinâmica Molecular

Técnicas de simulação molecular são de grande utilidade na investigação de mecanismos de reações químicas, permitindo a identificação de reações elementares e a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Estas ferramentas se mostram como um complemento essencial a estudos experimentais, pois permitem obter informações detalhadas e difíceis de serem extraídas usando técnicas laboratoriais convencionais.

Dentre estas técnicas computacionais, destaca-se a dinâmica molecular (*Molecular Dynamics* – MD), um método amplamente utilizado para a obtenção de informações dinâmicas sobre a estrutura de moléculas e fases condensadas (gases, sólidos e líquidos) em escala atômica (Rapaport, 2004). O método de dinâmica molecular consiste essencialmente na integração da equação clássica de movimento (segunda lei de Newton), para um sistema de N partículas que interagem entre si de acordo com um potencial interatômico:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_{j=1}^N F_{ij}, \quad \text{for } i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.1)$$

onde r_i e m_i representam o vetor posição e a massa de cada partícula i , t representa o tempo e F_{ij} é a força da partícula i agindo sobre a partícula j , sendo $F_{ij} = F_{ji}$. A força F_{ij} é obtida pelo gradiente da energia potencial interatômica $U(r_{ij})$, sendo r_{ij} a distância entre os átomos i e j :

$$F_{ij} = -\nabla U_i \quad (2.2)$$

A integração do sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares de segunda ordem definido pela equação 2.1, partindo de uma condição inicial especificada $r_i(t=0)$, fornece as trajetórias $r_i(t)$ para cada partícula, sendo a dinâmica do processo monitorada

em detalhes. Propriedades termodinâmicas e cinéticas podem ser obtidas através da análise destas trajetórias geradas ao longo do tempo.

Existe na literatura um grande número de potenciais interatômicos clássicos, que permitem descrever adequadamente uma série de sistemas, envolvendo desde moléculas orgânicas e inorgânicas até sólidos covalentes e metálicos. Esses potenciais interatômicos clássicos são empíricos, sendo seus parâmetros estimados a partir de dados experimentais ou dados obtidos através de cálculos mais precisos, baseados em mecânica quântica, tais como geometria molecular, energias de formação, parâmetros estruturais, energias de ativação, entre outras informações (Rapaport, 2004).

Alguns desses potenciais interatômicos são chamados de “reativos”, pois descrevem a quebra e formação de ligações químicas. Um dos mais conhecidos é o ReaxFF (van Duin *et al.*, 2001), empregado em uma série de sistemas físicos de interesse, tais como hidrocarbonetos, hidretos metálicos, superfícies metálicas e nanomateriais. Existem dezenas de parametrizações disponíveis na literatura, para este potencial, específicos para cada tipo de sistema físico. Um exemplo é a parametrização descrita em Chenoweth *et al.* (2008), utilizada para o estudo da oxidação de hidrocarbonetos. A diferença principal entre tradicionais campos de força não reativos e ReaxFF é que neste a conectividade das moléculas não é fixa, sendo determinada pelas ordens de ligação calculadas pelas distâncias interatômicas, que são atualizadas a cada passo de simulação.

Com o objetivo de permitir o estudo de sistemas relativamente grandes por longos períodos de tempo, o potencial ReaxFF mantém uma exatidão próxima à de métodos de mecânica quântica (quando parametrizado corretamente) com um baixo custo computacional quando comparado a estes, similar ao associado ao uso de potenciais não-reativos tradicionais (van Duin *et al.*, 2001; Chenoweth *et al.*, 2008). Métodos de mecânica quântica podem fornecer energias de ativação e reação para reações individuais. Porém esses métodos são dispendiosos computacionalmente para fornecer uma descrição dinâmica detalhada de reações de oxidação complexas e definir os efeitos da temperatura e pressão sobre a reação. Portanto, o ReaxFF é uma alternativa eficaz para estudar reações químicas em sistemas complexos e/ou de grande dimensão (Chenoweth *et al.*, 2008).

Para demonstrar a eficácia do ReaxFF no estudo de mecanismos de combustão de hidrocarbonetos, Chenoweth *et al.* (2008) conduziram simulações de oxidação em alta temperatura de diferentes espécies, incluindo metano, propano, o-xileno e benzeno. Adicionalmente, realizaram uma simulação de um sistema contendo uma mistura destes hidrocarbonetos em presença de oxigênio. Essas simulações demonstraram a capacidade do ReaxFF em descrever os eventos químicos associados à combustão e pode servir como ferramenta calibrada para análise de pré-ignição, ignição e extinção da reação.

3 Materiais e Métodos

3.1 Molécula de estudo

Conforme discutido anteriormente, o objetivo deste trabalho é avaliar a utilização do método de dinâmica molecular em conjunto com o potencial interatômico ReaxFF na investigação de mecanismos de reação de combustão de biodiesel, estudando a combustão de um éster representativo do biodiesel. Os resultados serão comparados com dados experimentais e teóricos presentes na literatura de modo a validar a metodologia (Leung e Lindsted, 1995; Christo, 2000; Gail *et al.*, 2007; Hakka *et al.*, 2010).

Uma vez que o estudo dos mecanismos de combustão de moléculas de cadeias longa se torna bastante dispendioso, este estudo será focado em uma molécula mais simples. A partir da validação da metodologia com esta molécula, poderá se aplicar o método ao estudo de ésteres de maior comprimento de cadeia (típicos de biodiesel). A molécula escolhida para estudo é o butanoato de metila (Fig 3.1), tendo em vista os diversos estudos experimentais existentes na literatura (Fisher *et al.*, 2000; Gail *et al.*, 2007; Metcalfe *et al.*, 2007; Hakka *et al.*, 2010).

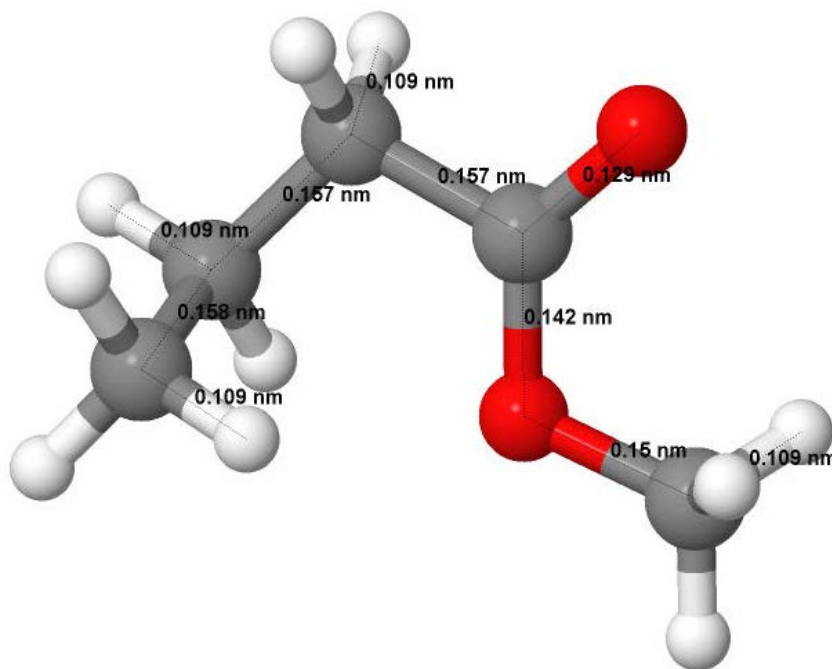


Figura 3.1: Estrutura molecular do butanoato de metila, otimizada de acordo com o potencial interatômico ReaxFF.

3.2 Ferramentas para simulações de dinâmica molecular e pré- e pós-processamento

Neste trabalho foi usado o pacote LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*), um conjunto de códigos de simulação de dinâmica molecular que permite estudar um conjunto de partículas em estado sólido, líquido ou gasoso. É utilizado na modelagem de sistemas poliméricos, biológicos, metálicos e granulares contendo de dezenas a bilhões de partículas, empregando uma grande variedade de

potenciais interatômicos e condições de contorno. (*LAMMPS Users Manual*). É um software livre de código aberto distribuído sob os termos de “GNU Public License”, sendo possível modificar o código quando for desejado. Esse programa foi desenvolvido para ser facilmente modificado ou estendido com novas capacidades, como novos campos de força, e condições de contorno.

O potencial interatômico selecionado para este trabalho é o ReaxFF (van Duin *et al.*, 2001), conforme implementado no pacote LAMMPS, usando a parametrização descrita no estudo de Chenoweth *et al.* (2008), desenvolvida e validada para o estudo de reações de oxidação de hidrocarbonetos.

Para a geração das configurações iniciais, criação de gráficos e análise de resultados foi utilizado o software de computação numérica Scilab. A criação da geometria inicial das moléculas estudadas e visualização das trajetórias atômicas ao longo da simulação foram feitas com o auxílio do software de visualização Jmol. Através da visualização das trajetórias será possível analisar detalhadamente o mecanismo de reação, verificando os compostos intermediários e reações envolvidas na combustão da molécula.

3.3 Metodologia Implementada

A metodologia empregada para o estudo da oxidação do butanoato de etila é baseada na apresentada por Chenoweth *et al.* (2008), focada no estudo da combustão de diferentes hidrocarbonetos de pequena massa molar utilizando o potencial ReaxFF.

Foram conduzidas simulações em um *ensemble NVT* - número de átomos, temperatura e volume são mantidos constantes. Para controle de temperatura utilizou-se o termostato de Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984), um algoritmo que emula um banho termostático. O passo de tempo usado na integração das equações foi de 0.1 femtosegundo (fs), adequado para este tipo de sistema e temperaturas utilizadas. Essas simulações se dividem em três etapas: otimização estrutural, aquecimento e equilíbrio do sistema, e por fim, observação de reações de moléculas de O₂ com a molécula a ser oxidada.

A partir da geometria da molécula inicialmente obtida pelo software Jmol, deve-se obter a configuração ótima da molécula de butanoato de metila, reduzindo a temperatura do sistema até 0,1 K e conduzindo-a até que a energia total se mantenha constante. Os comprimentos e ângulos de ligação da molécula relaxada são, então, verificados de forma a conferir a qualidade do potencial utilizado. O resultado foi mostrado na Figura 3.1.

Depois de obtida a estrutura otimizada, a molécula deve ser aquecida até a temperatura de reação para verificar se a mesma se degradará por ação térmica, ou se as reações serão apenas em função da presença de O₂. Para comparação da ordem de magnitude, a temperatura utilizada por Chenoweth *et al.* (2008), foi de 2500 K. Essa temperatura encontrada será empregada nas simulações a serem discutidas a seguir. Esse valor de temperatura deve ser representativo de processos reais, e alto o suficiente, tal que permita a observação das reações relevantes em uma escala de tempo atingível pelas simulações de dinâmica molecular (ordem de nanosegundos).

Após a obtenção da temperatura apropriada de reação, o sistema reativo é criado: a molécula a ser oxidada deve ser inserida em uma caixa de simulação contendo um determinado número de moléculas de oxigênio. Esse sistema deve ser conduzido, suavemente, até a temperatura de reação. No estudo de Chenoweth *et al.* (2008), ao avaliar a combustão de hidrocarbonetos (C_xH_y), parâmetros do potencial relacionados às interações C-O e H-O foram desativados durante as etapas de otimização e aquecimento, para evitar que a reação iniciasse antes que a temperatura desejada fosse atingida. No sistema apresentado neste trabalho, essa estratégia não será possível, pois o oxigênio é constituinte da molécula de estudo. Portanto, no presente estudo foi observado o início da reação pouco antes de atingir a temperatura máxima de operação. Esse efeito não é um problema quando se está interessado somente nos mecanismos, mas nos impede de fazer uma estimativa do período de indução da 1ª reação em função da temperatura. Simulações com diferentes condições iniciais são conduzidas de modo a permitir uma análise mais completa e verificar se os resultados são consistentes em ambas as simulações.

4 Resultados

4.1 Testes iniciais – otimização da geometria molecular, determinação da temperatura de reação, e obtenção de estados de equilíbrio

A etapa de otimização da estrutura molecular do butanoato de metila, partindo-se da geometria obtida no software Jmol, consistiu em atribuir velocidades aleatórias aos átomos correspondentes a uma temperatura de 50 K e reduzi-la até 0,1 K em forma de rampa. A temperatura era reduzida durante 1 picosegundo (ps), sendo após mantida constante por 1 ps, suficiente para que o estado de menor energia da molécula fosse obtido. A molécula no seu menor estado de energia e os comprimentos das ligações observados foram apresentados na Figura 3.1.

A partir da configuração de menor energia obtida na etapa de otimização, a molécula foi aquecida de 0,1 K até 2500 K na ausência de O₂ usando uma sequência de rampas. Cada etapa consistiu em aquecer a molécula com variação de 100 K na forma de rampa em um intervalo de 1 ps, sendo mantida na temperatura intermediária por 10 ps. Esse processo foi continuamente repetido até atingirmos a temperatura final desejada. Foi observada nas simulações uma ruptura da molécula em temperaturas superiores a 2000 K, abaixo do valor de 2500 K usado em Chenoweth *et al.* (2008).

Dessa forma, foi iniciado novamente o procedimento de aquecimento em forma de rampa, levando a temperatura até 2000 K e mantendo-a constante em 2000 K por 1 ns (nanosegundo). Verificou-se que a molécula não se degradou e essa temperatura de reação foi utilizada nos cálculos subsequentes.

4.2 Reações de Combustão do Butanoato de Metila

A molécula otimizada como descrita anteriormente, foi inserida em uma caixa de 25 nm de comprimento, contendo 109 moléculas de oxigênio (O₂) (Figura 4.1). As dimensões e número de átomos de O₂ foram selecionados tendo como base uma massa específica média similar às empregadas por Chenoweth *et al.* (2008), no valor de 0,345 g/cm³. Excesso de O₂ é desejado de forma a acelerar o processo de combustão, tornando a observação das reações factível dentro da escala de tempo atingida pelo método MD (ordem de nanosegundos).

O sistema foi, primeiramente, relaxado seguindo o mesmo processo de resfriamento citado anteriormente, reduzindo a temperatura do sistema a 0,1 K. Quando o sistema atingiu a temperatura de 0,1 K, ele foi mantido constante por 20 ps. Após este procedimento o sistema foi aquecido usando a mesma estratégia descrita na seção 4.1, até a temperatura de 2000 K. Como não foi possível desligar os termos de ligação C-O e H-O, a reação se iniciou antes de atingirmos a temperatura de 2000 K, mas não se completou. Conforme discutido na seção 3.3, isso não afeta as conclusões deste trabalho.

A simulação foi mantida na temperatura de 2000 K por um período total de 56 ns. Ao analisar as trajetórias atômicas, foi possível visualizar as diversas reações intermediárias envolvidas na combustão da molécula de butanoato de metila, assim como, identificar as

diversas etapas intermediárias que surgiram. As reações observadas foram comparadas aos mecanismos descritos na literatura (Leung e Lindstedt (1995), Christo (2000), Gail *et al.* (2007) e Hakka *et al.* (2010)).

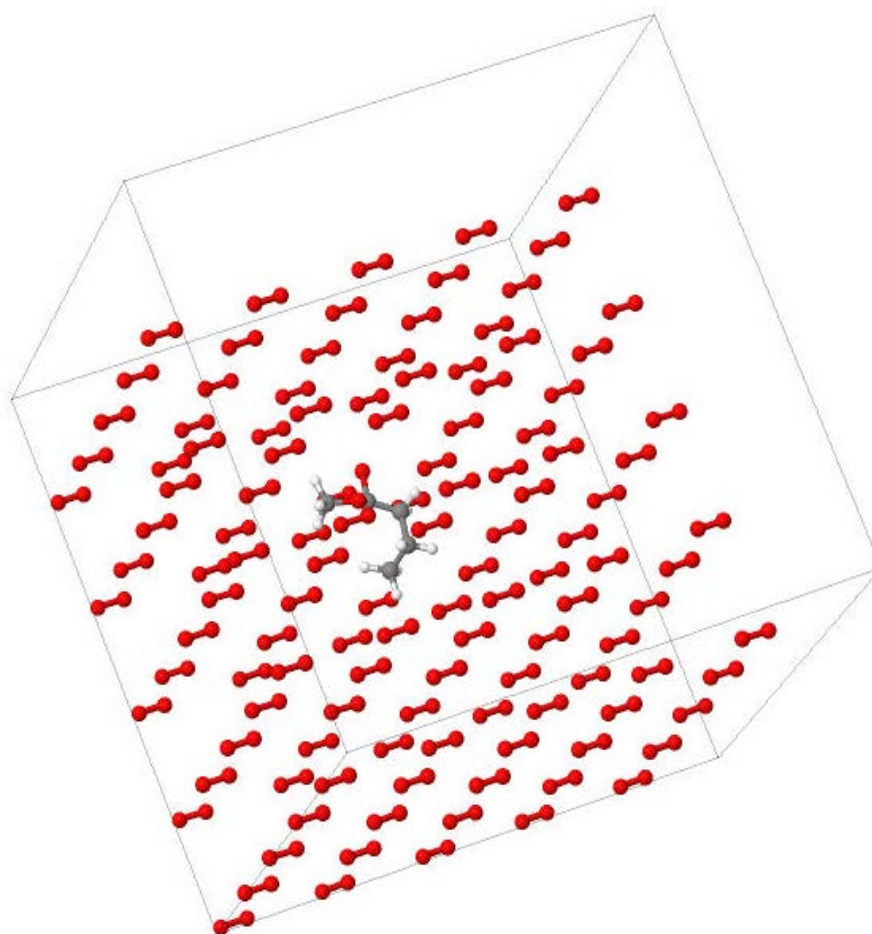


Figura 4.1: Caixa de simulação contendo a molécula de butanoato de metila em meio a 109 moléculas de Oxigênio.

A primeira reação observada foi a abstração da metila constituinte do éster, classificada como reação de iniciação unimolecular. Hakka *et al.*, (2010) e Gail *et al.* (2007) apresentam essa reação como uma das principais reações de oxidação desse éster, a qual foi observada nos seus experimentos tanto em um JSR ($T = 1140$ K) como em um OPDIFF ($T = 1218$ K). O radical obtido nesta etapa foi $C_3H_7(C=O)O^*$. Esse mecanismo pode ser observado na Figura 4.2.

A segunda reação observada nesta simulação foi a remoção do grupo $(C=O)O^*$ do radical, obtendo-se assim $nC_3H_7^*$ e a molécula de CO_2 . Essa reação foi verificada também por Hakka *et al.* (2010), classificada como reação de cisão beta. No mecanismo proposto por Gail *et al.* (2007), esta reação também foi apresentada.

As duas reações iniciais se destacam como as mais importantes deste estudo. Elas representam o início das reações envolvendo a combustão de ésteres de metila oriundos de ácidos graxos. A partir da obtenção da molécula de CO_2 , o processo ocorre similarmente a uma oxidação de hidrocarbonetos, pois não existe mais oxigênio na estrutura do radical formado ($nC_3H_7^*$).

Hakka *et al.* (2010) apresentam em sua pesquisa as energias de ativação das reações estudadas. No grupo das reações de iniciação unimolecular, a abstração da metila apresenta a segunda menor energia de ativação dentre as cinco reações propostas. No mesmo trabalho, os autores apresentam uma tabela de comparação das energias de ativação para as reações de cisão beta de radicais oxigenados obtidas a partir de cálculos de mecânica quântica. Nessa, a reação observada de remoção do grupo $(C=O)O^*$ é a que apresenta a menor energia de ativação. Nossas simulações capturaram corretamente este efeito.

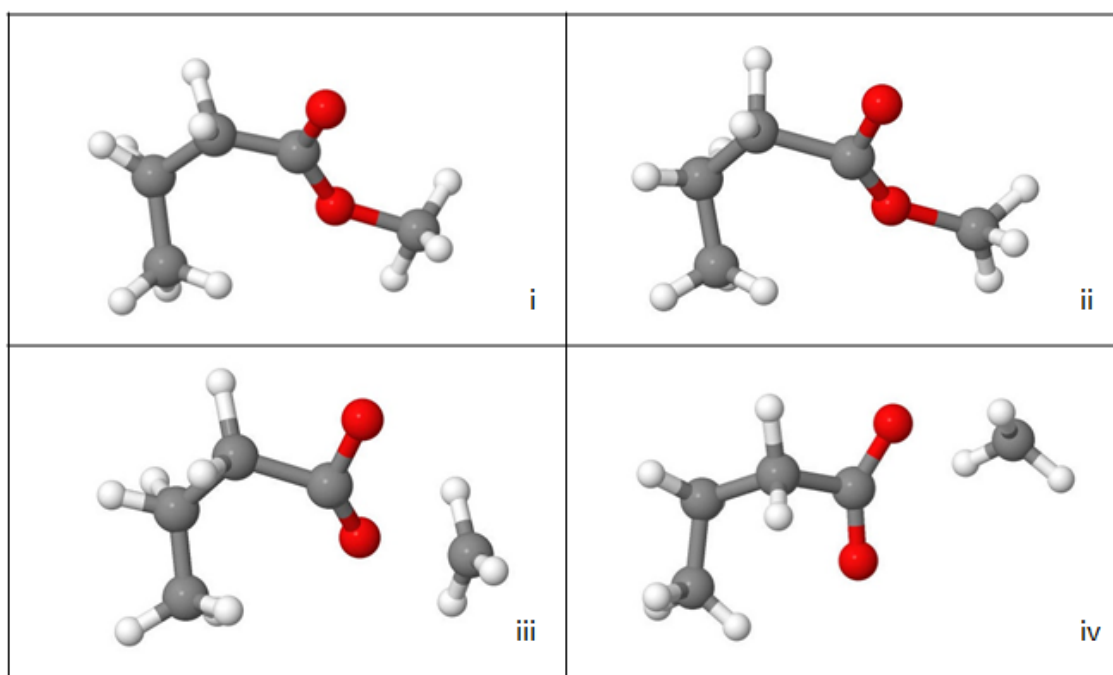


Figura 4.2: Mecanismo de reação de abstração da molécula de metila do butanoato de metila.

O radical $nC_3H_7^*$ sofreu então uma reação de adição de uma molécula de O_2 formando o radical $C_3H_7OO^*$. Esta reação, representada na Figura 4.3, foi também relatada por Hakka *et al.* (2010).

A etapa seguinte consistiu em uma reação do tipo isomerização, onde um hidrogênio foi transferido do carbono central da molécula para a formação de um radical hidroperóxido de alquila ($CH_3^*CHCH_2OOH$). O radical hidroperóxido (*OOH), então, se separou por uma cisão beta dando origem a um propeno ($CH_3CH=CH_2$), similarmente ao verificado por Hakka *et al.* (2010).

Esta molécula de propeno sofreu uma oxidação, resultando, novamente, na remoção de um hidrogênio do radical formado anteriormente, obtendo-se os radicais *CH_2CHCH_2 e *OOH , verificada na Figura 4.4. Essa equação foi também proposta por Leung e Lindstedt (1995). Os dois radicais *OOH se uniram formando uma molécula de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e liberando O_2 . Posteriormente, H_2O_2 deu origem a duas hidroxilas (*OH). Estas reações também são reportadas no estudo de Leung e Lindstedt (1995).

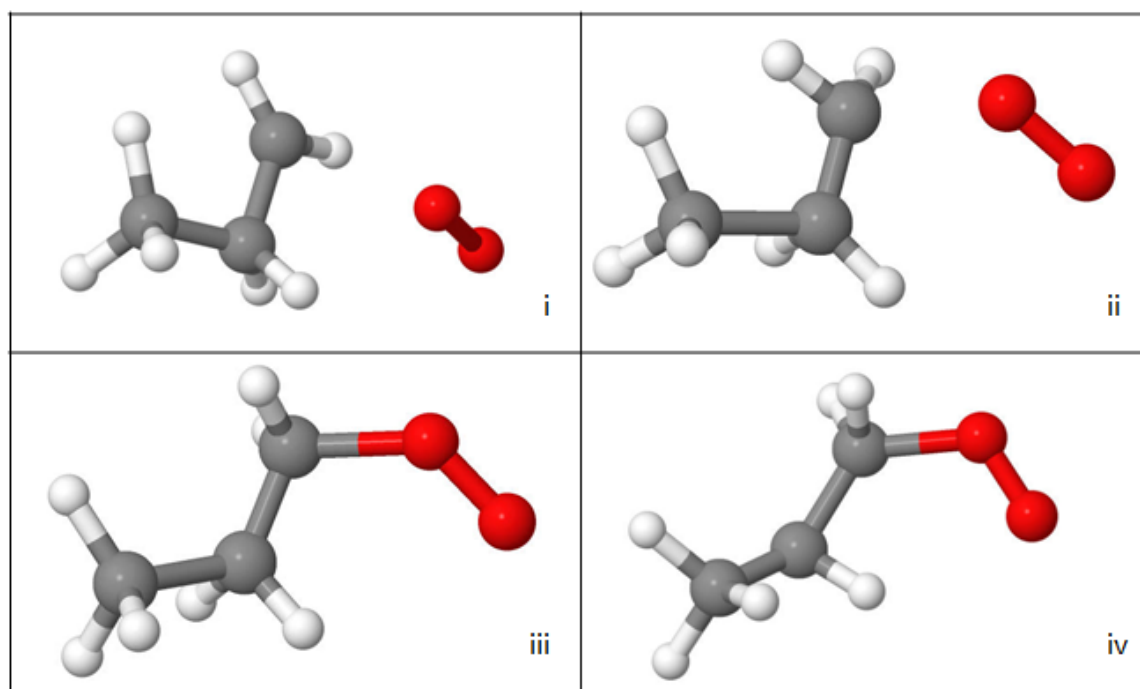


Figura 4.3: Reação de Adição da molécula de oxigênio (O_2) ao radical $nC_3H_7^*$.

O radical *CH_2CHCH_2 reagiu com uma hidroxila (*OH) produzindo então o álcool 2-propen-1-ol ($CH_2=CHCH_2OH$). A etapa seguinte consistiu na reação de dupla troca do álcool formado com outra hidroxila, gerando, então, uma molécula de H_2O e um radical óxido $CH_2CHCH_2O^*$. Este radical sofreu cisão beta dando origem então ao radical CH_2^*CH e a molécula CH_2O . Leung e Lindstedt (1995) não apresentaram diretamente esta equação, porém apresentam a reação de $C_3H_5 + O \rightarrow CH_2^*CH + CH_2O$, que obteve exatamente os mesmos produtos encontrados.

O radical CH_2^*CH sofreu adição de uma molécula de oxigênio gerando CH_2CHOO^* . Esse radical, por sua vez, reagiu com uma hidroxila formando álcool vinílico (CH_2CHOH). Esse álcool quando oxidado formou o composto CH_2CHO^* , que ao reagir com OOH gerou o radical CH_2COH . O novo radical formado, CH_2COH , foi oxidado por O_2 resultando na molécula CH_2CO . A metila, liberada na primeira reação observada, foi oxidada gerando a molécula CH_2O e uma hidroxila. Esta reação é descrita por Leung e Lindstedt (1995).

As simulações foram finalizadas com 56 ns. Neste momento, os produtos presentes na caixa de simulação foram: CH_2CO , CH_2O , CO_2 e H_2O . As moléculas CH_2CO e CH_2O são simples, estáveis e suas reações de oxidação já foram amplamente estudadas na literatura. Os mecanismos de combustão para essas reações podem ser encontrados no trabalho de Leung e Lindstedt (1995) e Christo (2000). Analisando-se as tabelas dos mecanismos de reação propostos para os compostos CH_2CO e CH_2O nestes trabalhos, é possível verificar que os produtos formados no final das reações envolvidas, como produtos da combustão, serão CO_2 e H_2O .

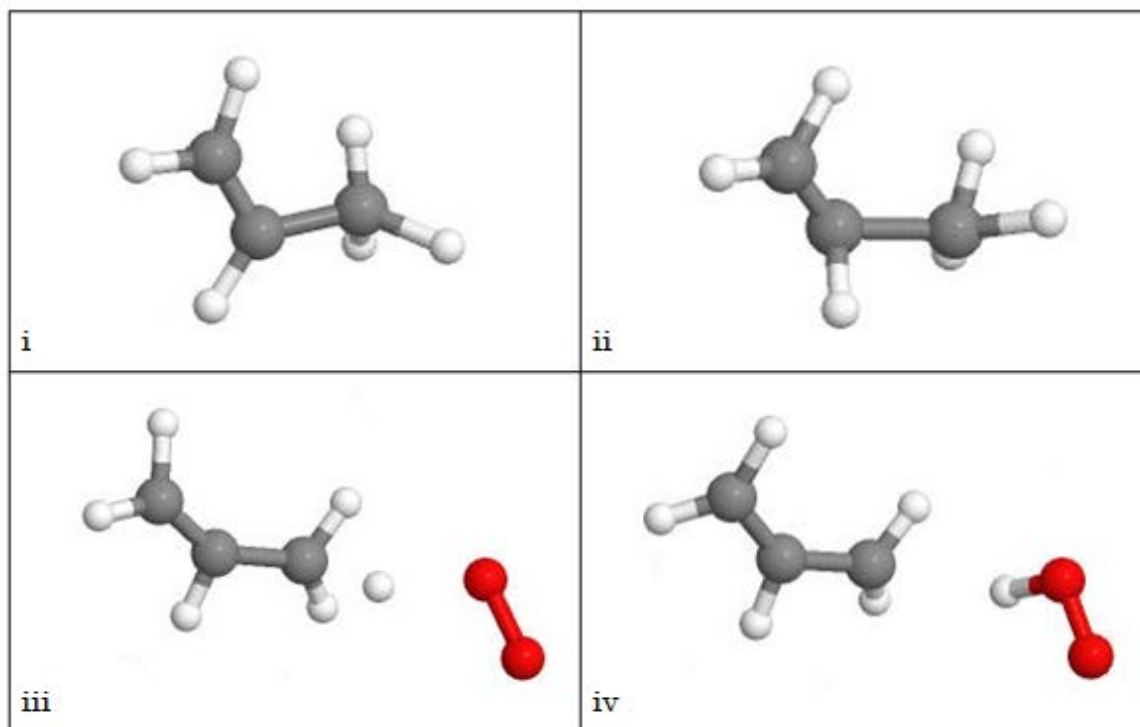


Figura 4.4: Oxidação do propeno $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$.

Uma nova simulação foi realizada, partindo de uma diferente condição inicial. Esse sistema contou com uma posição espacial das moléculas e velocidades relativas diferentes da anterior, porém também no estado de menor energia. O procedimento utilizado foi o mesmo da primeira simulação, contando com o aquecimento a partir dos mesmos parâmetros anteriormente utilizados e equilíbrio do sistema.

As trajetórias das moléculas durante a simulação foram novamente observadas no visualizador 3D Jmol. A nova simulação apresentou as mesmas reações iniciais do experimento anterior: iniciação unimolecular e cisão beta. Primeiramente houve a abstração metila e após a separação da molécula de CO_2 .

A diferença significativa desse estudo ocorreu na terceira etapa. O radical nC_3H_7^* , agora, sofreu uma reação de cisão beta, dando origem a uma metila e uma molécula de eteno, como pode ser verificado na Figura 4.5. Hakka *et al.* (2010) apresenta esta reação alternativa em seu estudo.

Nessa segunda simulação, a reação envolvendo as metilas liberadas na última etapa observada e também na iniciação unimolecular apresentou um mecanismo diferente. As moléculas reagiram inicialmente formando o radical CH_3OO^* . Esse radical separou-se em dois: CH_3O^* e O . O radical CH_3O^* foi oxidado novamente com O_2 , dando origem a CH_2O e HO_2^* . Os dois radicais HO_2^* , como na primeira simulação, deram origem ao peróxido de hidrogênio, liberando O_2 , após, o peróxido foi oxidado resultando em duas hidroxilas ($^*\text{OH}$).

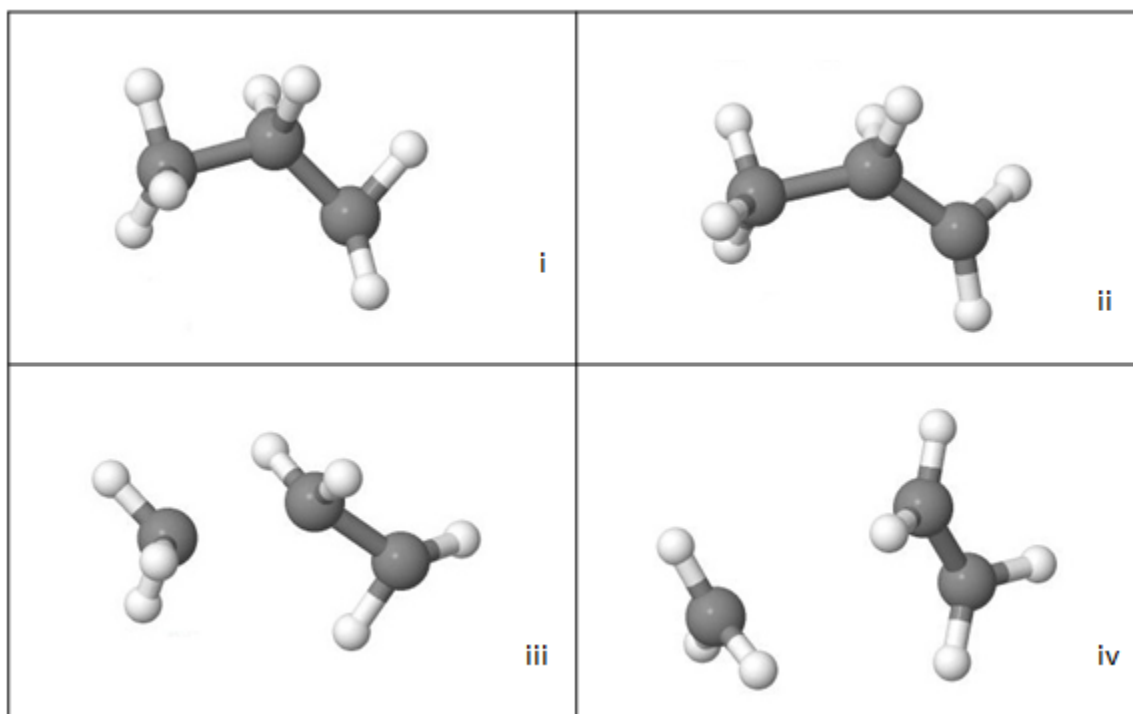


Figura 4.5: Reação de cisão beta do radical $nC_3H_7^*$ observado no segundo experimento

A simulação foi finalizada após 41 ns, quando se verificou novamente a presença de moléculas e radicais simples, cujos mecanismos de reação estão extensivamente descritos na literatura. A molécula de eteno gerada é bastante simples e as reações envolvidas na sua combustão podem ser verificadas em Leung e Lindstedt (1995) e Christo (2000).

Como o foco desse experimento estava nas reações de oxidação de uma molécula de biodiesel, ou seja, um éster alquílico oriundo de ácidos graxos, as reações de interesse estão diretamente ligadas às moléculas contendo o grupo acilato, ou, $C(=O)O$. As reações iniciais foram as mesmas nas duas simulações realizadas, mesmo partindo-se de condições iniciais diferentes. Essas reações foram observadas por Gail *et al.* (2007) e Hakka *et al.* (2010). Gail *et al.* (2007) observaram essas reações nos experimentos em um JSR ($T = 1140\text{ K}$, $P = 0,101\text{ MPa}$) e em um OPDIFF ($T = 1218\text{ K}$, $P = 0,101\text{ MPa}$). O mesmo não foi observado para um VPSR ($T = 820\text{ K}$, $P = 1,266\text{ MPa}$). O presente sistema apresentou temperatura de 2000 K e pressão aproximada de 350 MPa . É possível inferir que essas reações iniciais possuem maior tendência para ocorrer em temperaturas mais elevadas. Um número maior de simulações, sob diferentes temperaturas, e partindo de diferentes condições iniciais para uma dada temperatura, permitiria identificar diferentes mecanismos de iniciação do processo de combustão, conforme relatado na literatura. Isto será objetivo de trabalhos futuros.

Para resumir os resultados encontrados e discutidos acima, assim como para comprovar a eficácia da metodologia empregada neste trabalho, a tabela 4.1 apresenta as 21 reações observadas durante as duas simulações. Juntamente, encontram-se referências de trabalhos de outros autores, que propuseram os mesmos mecanismos de reação. Na Figura 4.6, o mecanismo de combustão do butanoato de metila conforme observado nas simulações deste trabalho é apresentado.

É importante destacar que a eficácia da utilização de simulações de dinâmica molecular utilizando o potencial interatômico ReaxFF já havia sido comprovada para a

oxidação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular a partir de uma parametrização específica para este tipo de reação, proposta por Chenoweth *et al.* (2008). Sem alterações nessa parametrização, esse potencial foi utilizado no presente trabalho para prever os mecanismos da combustão do butanoato de metila com relativo sucesso. Observou-se que tanto as reações iniciais, como a grande maioria das reações subsequentes foram relatadas por outros autores. Estes resultados motivam o uso desta ferramenta no estudo de ésteres mais complexos e de cadeias mais longas, típicos de amostras convencionais de biodiesel. É importante ressaltar que nenhum mecanismo ou rota foi previamente definido, sendo que os caminhos mais prováveis foram obtidos naturalmente através da condução das simulações.

Tabela 4.1: Reações observadas neste estudo e referência a estudos da literatura; nestas referências, a identificação da reação é também acrescentada.

<i>Reações Observadas</i>	<i>Referência</i>
1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^* + ^*\text{CH}_3$	Hakka <i>et al.</i> (2010), EQ 5 Gaïl <i>et al.</i> (2007), Fig 2
2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CO}_2$	Hakka <i>et al.</i> (2010), EQ 219 Gaïl <i>et al.</i> (2007), Fig 2
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$	Hakka <i>et al.</i> (2010), EQ 10
4. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \rightarrow ^*\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CH}_2$	Hakka <i>et al.</i> (2010), EQ 143
5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3^*\text{CHCH}_2\text{OOH}$	Hakka <i>et al.</i> (2010), EQ 48
6. $\text{CH}_3^*\text{CHCH}_2\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_2 + \text{HO}_2$	Hakka <i>et al.</i> (2010), EQ 157
7. $\text{CH}_3\text{CHCH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow ^*\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{HO}_2$	Leung e Lindsted (1995), EQ 255
8. $^*\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{OH} \rightarrow ^*\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	-
9. $^*\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}^* + \text{H}_2\text{O}$	-
10. $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}^* + \text{CH}_2\text{O}$	Leung e Lindsted (1995), EQ 224
11. $\text{CH}_2\text{CH}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHOO}^*$	-
12. $\text{CH}_2\text{CHOO}^* + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHOH}$	-
13. $\text{CH}_2\text{CHOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHO} + \text{OOH}$	-
14. $\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2^*\text{COH}$	-
15. $\text{CH}_2\text{COH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + ^*\text{OOH}$	-
16. $^*\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + ^*\text{OH}$	Leung e Lindsted (1995), EQ 91
17. $^*\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}^*$	Leung e Lindsted (1995), EQ 90
18. $\text{CH}_3\text{OO}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^* + \text{O}^*$	Leung e Lindsted (1995), EQ 90
19. $\text{CH}_3\text{O}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + ^*\text{OOH}$	Leung e Lindsted (1995), EQ 111
20. $^*\text{OOH} + ^*\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	Leung e Lindsted (1995), EQ 11
21. $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow ^*\text{OH} + ^*\text{OH}$	Leung e Lindsted (1995), EQ 16

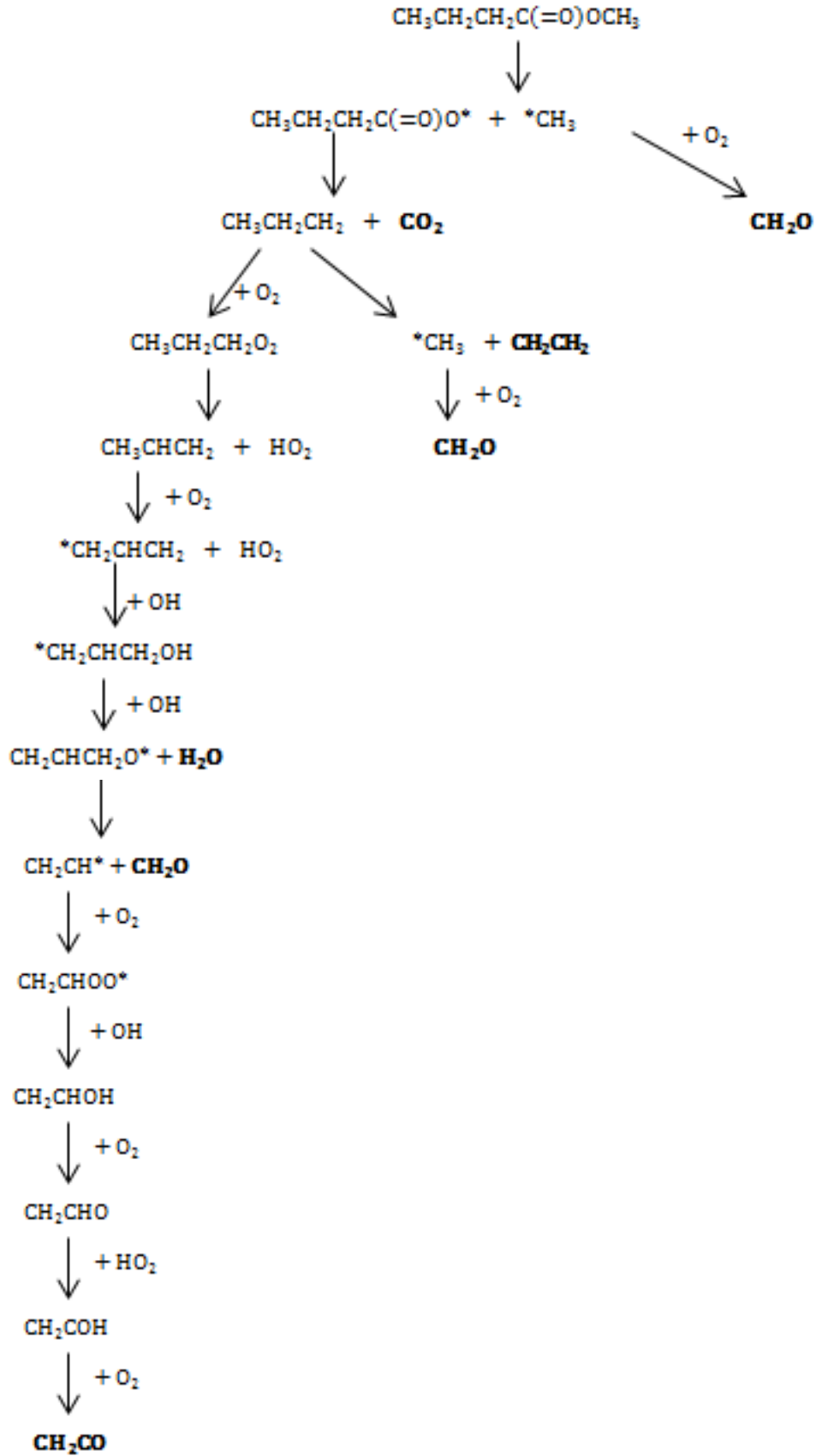


Figura 4.6: Mecanismo Observado da Combustão do Butanoato de Metila.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O presente trabalho avaliou a eficácia de simulações de dinâmica molecular na predição de mecanismos da reação de combustão de uma molécula representativa de biodiesel. Essas simulações utilizaram o potencial interatômico ReaxFF, parametrizado para a oxidação de hidrocarbonetos. Estudos teórico-computacionais são de fundamental importância na análise, simulação e otimização de motores/reatores de combustão, assim como na avaliação da probabilidade de formação de poluentes e espécies prejudiciais ao desempenho da oxidação. Estas simulações, ao indicar os mecanismos mais prováveis para combustão das espécies envolvidas (dezenas de reações dentro de um grupo envolvendo centenas ou milhares de reações, resultantes da complexidade do processo), podem ser de grande auxílio na busca de modelos reduzidos para combustão de biodiesel, permitindo a análise de problemas complexos de uma maneira mais eficiente do ponto de vista computacional.

A molécula utilizada foi o butanoato de metila, por ter sido amplamente estudada e por ser uma molécula simples. Duas simulações independentes foram realizadas, com diferentes condições iniciais; as duas reações iniciais observadas foram as mesmas. Através das simulações realizadas foi proposto um mecanismo simplificado para a combustão do butanoato de metila. Esse mecanismo apresentou diversas reações intermediárias idênticas às observadas em outros estudos experimentais.

Dessa forma, podemos afirmar que esse método tem grande potencial de aplicação na predição de reações e compostos intermediários da combustão de moléculas representativas do biodiesel. Porém, estudos adicionais se fazem necessários para que se garanta uma eficácia total desta metodologia. Sem dúvida, diversos trabalhos futuros podem ser realizados usando o presente estudo como ponto de partida.

Dentre estes trabalhos futuros, podemos destacar a condução das simulações por mais longos períodos de tempo, levando a reação até os produtos finais esperados (CO_2 e H_2O), e principalmente usando novas condições iniciais para a mesma temperatura, visto que, apenas duas foram utilizadas na presente pesquisa. Possivelmente, novas rotas de degradação virão a ser encontradas. Também, é fundamental conduzir simulações em diferentes temperaturas, de modo a observar reações de iniciação alternativas, conforme discutido na seção anterior.

A metodologia descrita neste trabalho pode ser estendida a outros ésteres, tais como o 2-butenato de metila, que apresentam uma ligação dupla C-C. Experimentos e mecanismos referentes à combustão desta molécula já estão presentes na literatura (Gail *et al.*, 2008). Outro exemplo de éster que pode ser imediatamente estudado é o propanoato de etila, também estudado por diversos pesquisadores (Metcalf *et al.*, 2008 e Hakka *et al.*, 2010). Esse éster representa o biodiesel obtido a partir da transesterificação com etanol, possuindo grande aplicação no Brasil, grande produtor deste álcool.

A partir dos estudos desses ésteres representativos, a metodologia deve ser estendida a moléculas maiores, visto que o biodiesel é composto por ésteres oriundos de ácidos graxos com cadeias a partir de 12 carbonos de extensão. Dessa forma, será possível obter as reações e mecanismos de oxidação para as moléculas contidas em amostras reais de biodiesel.

6 Referências

ASTM D6751-12, Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. 2012.

BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, J. P. M.; VAN GUNSTEREN, W. F.; DINOLA, A.; HAAK J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 81, p. 3684-3691, 1984.

BUDA, F.; GLAUDE, P. A.; BATTIN-LECLERC, F.; PORTER, R.; HUGHES, K. J.; GRIFFITHS, J. F. Use of detailed kinetic mechanisms for the prediction of autoignitions. **Journal of Loss Prevention in the process industries**, v. 19, p. 227-232, 2006.

CHENOWETH, K.; VAN DUIN, A. C. T.; GODDARD, W. A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p.1040-1053, 2008.

CHRISTO, F. C.; A parametric analysis of a coupled chemistry-radiation model in porous media. **DSTO, Aeronautical and Maritime Research Laboratory**. 2000.

DA CUNHA, M. S. Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de bebo bovino, óleo de Frango e óleo de soja. Tese de Mestrado, PPGQ, UFRGS, 64p, março de 2008.

FISHER, E. M.; PITZ, W. J.; CURRAN, H. J.; WESTBROOK, C. K. Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 28, p. 1579-1586, 2000.

GAÏL, S.; THOMSON, M. J.; SARATHY, S. M.; SYED, S. A.; DAGAUT, P.; DIÉVART, P.; MARCHESE, A. J.; DRYER F.L. A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 1, p. 305-311, 2007.

GAÏL, S.; SARATHY, S. M.; THOMSON, M. J.; DIÉVART, P.; DAGAUT, P. Experimental and chemical kinetic modeling study of small methyl esters oxidation: methyl (E)-2-butenate and methyl butanoate. **Combustion and Flame**, v. 155, n. 4, p. 635-650, 2008.

HAKKA, M. H.; BENNADJI, H.; BIET, J.; YAHYAOU, M.; SIRJEAN, B.; WARTH, V.; CONIGLIO, L.; HERBINET, O.; GLAUDE, P. A.; BILLAUD, F.; BATTIN-LECLERC, F. Oxidation of methyl and ethyl butanoates. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 42, p. 226-252, 2010.

Hansen, A. C.; Combustion and Emissions Characteristics of Biodiesel Fuel, Caber Seminar, May 5, 2008. Disponível em: http://bioenergy.illinois.edu/education/08seminars/080505_hansen.pdf, acessado em maio de 2013.

IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 (AR4). Disponível em http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml#UdHdq_k3ulo, acessado em maio de 2013.

KOHSE-HÖINGHAUS, K.; OßWALD, P.; COOL, T. A.; KASPER, T.; HANSEN, N.; QI, F.; WESTBROOK, C. K.; WESTMORELAND, P. R. Biofuel combustion chemistry: from ethanol to biodiesel. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, p. 3572-3597, 2010.

KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. Tese de Doutorado, PPGQ, UFRGS, 131p, março de 2008.

LAI, J. Y. W.; LIN, K. C.; VIOLI, A. Biodiesel combustion: Advances in chemical kinetic modeling. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 1-14, 2011.

LAMMPS Users Manual, 2013. Disponível em: <http://lammps.sandia.gov/doc/Manual.html>, acessado em março de 2013.

Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm, acessado em junho de 2013.

LEUNG, K. M.; LINDSTEDT, R. P. Detailed kinetic modeling of C₁-C₃ alkane diffusion flames. **Combustion and Flame**, v. 102, p. 129-160, 1995.

METCALFE, W.K.; DOOLEY, S.; CURRAN, H. J.; SIMMIE, J.M.; EL-NAHAS, A. M.; NAVARRO, M. V. Experimental and modeling study of C₅H₁₀O₂ ethyl and methyl esters. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, p. 4001-4014, 2007.

METCALFE, W.K.; TOGBE, C.; DAGAUT, P.; CURRAN, J. H.; SIMMIE, J. M.; A jet-stirred reactor and kinetic modeling study of ethyl propanoate. **Combustion and Flame**, v. 156, p. 250-260, 2009.

PNPB – Programa nacional de produção e uso de biodiesel. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>, acessado em abril de 2013.

RIDGWELL, A.; VALDES, P.J. Climate and climatage change. **Current Biology**, v.19, n. 14, p. R563-R566, 2009.

RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**, Cambridge University Press, 2nd ed, 2004.

Relatório de vendas das distribuidoras de petróleo. Petrobrás, 2013. Disponível em: www.anp.gov.br/?dw=11031

The Keeling Curve - Special note on May 13, 2013 reading. Disponível em: <http://keelingcurve.ucsd.edu/special-note-on-may-13-2013-reading/>, acessado em maio de 2013.

VAN DUIN, A. C. T.; DASGUPTA, S.; LORANT, F.; GODDARD W.A. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, p. 9396-9409, 2001.

YANG, H.; XU Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v.20, p.14-27, 2008.