



PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA AGÊNCIA NACIONAL
DO PETRÓLEO - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
(PRH49-ANP-UFABC)

Uma abordagem interdisciplinar na formação de recursos humanos em petróleo, gás
e biocombustíveis

Ana Carolina Fonseca de Abreu

**Simulação da Combustão de Hidrocarbonetos via dinâmica
molecular clássica**

Ana Carolina Fonseca de Abreu

Simulação da Combustão de Hidrocarbonetos via dinâmica molecular clássica

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo da Universidade Federal do ABC como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Ciência e Tecnologia de Petróleo, Gás e Biocombustíveis e Energias renováveis.

Orientador: James Moraes de Almeida

Santo André
2022

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Consumo energético da América Central e do Sul por setores da economia.	11
Figura 2 - Estrutura das moléculas de hexano, heptano, ciclohexano e tolueno	15
Figura 3 - Principais regiões de combustão em um motor de ignição por centelha após a ignição da faísca.	17
Figura 4 - Gradiente de temperatura na câmara de combustão.	17
Figura 5 - Gráfico do consumo de O_2 e formação de CO_2 , H_2O e CO para a simulação feita com as moléculas de hexano (C_6H_{14}).	20
Figura 6 - Gráfico do consumo de O_2 e formação de CO_2 , H_2O e CO para a simulação feita com as moléculas de heptano (C_7H_{16}).	20
Figura 7 - Gráfico do consumo de O_2 e formação de CO_2 , H_2O e CO para a simulação feita com as moléculas de ciclohexano (C_6H_{12}).	21
Figura 8 - Gráfico do consumo de O_2 e formação de CO_2 , H_2O e CO para a simulação feita com as moléculas de tolueno(C_7H_8).	21
Figura 9 - Relação entre a formação e consumo de cadeias carbônicas com apenas um carbono e peróxidos (HO , O_2H_2 e HO_2).	22
Figura 10 - Fórmula eletrônica do hidroperóxido,peróxido de hidrogênio e hidroxila	22
Figura 11 - Fórmula eletrônica do metanal (CH_2O), metil (CH_3) e eteno (C_2H_4).	23
Figura 12 - Estrutura das moléculas de monóxido de Carbono (CO), dióxido de Carbono (CO_2), água (H_2O) e oxigênio (O_2)	23
Figura 13 - Combustão do Heptano com O_2 a 2500K.	24
Figura 14 - Combustão do Heptano com O_2 e N_2 a 1700k.	25
Figura 15 - Comportamento do O_2 , CO , CO_2 e H_2O durante a simulação da combustão do heptano apenas na presença de O_2 a 2500 K.	26
Figura 16 - Comportamento do O_2 , CO , CO_2 e H_2O durante a simulação da combustão do heptano na presença de O_2 e N_2 a 2500 K.	26
Figura 17 - Combustão do Heptano com O_2 e N_2 a 1700k, dando ênfase a quebra de uma molécula de hidrocarboneto (C_7H_{16}) e formação de moléculas de água (H_2O).	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições estabelecidas para realização das simulações realizadas.	18
Tabela 2 - Principais produtos intermediários que apresentam carbono em sua estrutura.	23
Tabela 3 - Intervalo de tempo, em femtossegundos (fs), entre a quebra da primeira e da segunda molécula de hidrocarboneto principal.	25
Tabela 4 - Principais moléculas formadas a partir da quebra de uma molécula de heptano no sistema simulado a 2500 K, com O ₂ e N ₂ .	27
Tabela 5 - Peróxidos formados durante a combustão do heptano a 2500 K reagindo com O ₂ .	27
Tabela 6 - Peróxidos formados durante a combustão do heptano a 2500 K reagindo com O ₂ e N ₂ .	27
Tabela 7 - Principais moléculas formadas a partir da quebra de uma molécula de heptano no sistema simulado a 1700 K, com O ₂ e N ₂ .	28
Tabela 8 - Principais moléculas encontradas nas 3 etapas da reação de combustão de hidrocarbonetos.	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo

ReaxFF - Reactive Force Field

LAMMPS - Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

NVT - Ensemble canônico

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

IEA - International Energy Agency

MD - Molecular Dynamic

CPU - Central Processing Unit

Resumo

O mundo está enfrentando um problema inegável com o aquecimento global, sendo a combustão de hidrocarbonetos um dos principais contribuintes para isto. Já está em andamento uma transição para combustíveis mais limpos, contudo trata-se de um processo gradual e, para alguns setores, como transporte aéreo e naval, a eletrificação ainda não é possível. Portanto, uma alternativa para a fase de transição são os combustíveis sintéticos, que podem usar CO_2 residual como fonte de carbono. Esses combustíveis, combinados com fontes de energia limpa, podem caminhar em direção a ciclos índices baixos ou neutros em carbono. Nesta pesquisa, estudamos a combustão de moléculas de hidrocarbonetos via dinâmica molecular clássica reativa, implementada com o uso do ReaxFF no LAMMPS. Mais especificamente, serão estudadas as moléculas de hexano, heptano, ciclo-hexano e tolueno, pois essas são prováveis alvos para a produção de combustíveis sintéticos. Duas atmosferas foram investigadas: atmosferas de oxigênio e oxigênio/nitrogênio. Para ambas as atmosferas, utilizamos temperaturas de 1700 K e 2500 K, em um conjunto NVT, pois essas são temperaturas típicas encontradas nos cilindros de motores de combustão interna. A partir dos dados coletados, será feito um mapeamento dos produtos intermediários, bem como de outras características, para que a produção de combustíveis sintéticos seja o mais eficiente possível.

Abstract

The world is facing an undeniable problem with global warming, for which the hydrocarbon combustion is one of the main contributors. There is already a transition in progress to cleaner fuels, although it is gradual and for some sectors electrification is not yet possible yet, such as air travel and naval transport. Therefore, an alternative for the transition phase are synthetic fuels, that can use waste CO_2 , as a carbon source. Those, coupled to clean energy sources, can move towards low carbon or carbon-neutral cycles. In this research, we study the combustion of hydrocarbon molecules via reactive classical molecular dynamics as implemented in the ReaxFF with LAMMPS. More specifically, hexane, heptane, cyclohexane, and toluene molecules will be studied, as those are likely targets for synthetic fuel production. Two atmospheres were investigated: oxygen and oxygen/nitrogen atmospheres. For both atmospheres, we have used temperatures of 1700 K and 2500 K, in a NVT ensemble, as those are typical temperatures found on internal combustion engine cylinders. From the data collected, a mapping of the intermediate products will be made, as well as other characteristics so that production of synthetic fuels is as efficient as possible.

Sumário

Introdução.....	9
Justificativa.....	11
Metodologia.....	13
As Simulações.....	13
Dinâmica Molecular Clássica.....	13
Campos de força.....	14
Gerando Dados.....	15
Resultados e Discussões.....	20
Simulações com Oxigênio.....	20
Simulações com Oxigênio e Nitrogênio.....	24
Mecanismo de Reação.....	28
Conclusão.....	31
Bibliografia.....	32

Introdução

A matriz energética de uma nação diz respeito à oferta e demanda de energia em seu território, além de abordar os diversos usos socioeconômicos dados à energia gerada. Sendo assim, a elaboração de estratégias eficientes para planejar o suprimento e conversão das matérias-primas em energia, está intimamente relacionada à análise e estudo dos fatores socioeconômicos, bem como a compreensão quanto à composição dessas matérias-primas, análise da eficiência energética oferecida por essas matéria e o mapeamento de suas reservas. [Cardoso, Rafael, 2007]

Alterações nos fatores socioeconômicos, como processo de industrialização, aumento demográfico e expansão da urbanização, comumente experimentados durante períodos de desenvolvimento, provocam mudanças na matriz energética dos países devido ao fato de estarem atrelados a um aumento do consumo de energia. A revolução industrial, é um dos exemplos desses períodos e provocou uma profunda mudança na composição da matriz energética mundial, que passou a contar com uma significativa presença de fontes não renováveis, sendo os combustíveis fósseis os mais utilizados.

O petróleo, que é a junção do óleo cru com o gás natural, é um dos principais combustíveis fósseis utilizado em todo o mundo ao longo dos últimos dois séculos, devido a sua vasta gama de aplicações. Seus derivados são usados no transporte, nas indústrias, na geração de energia e entre outros e sua composição química conta com componentes no estado gasoso, líquido e sólido, sendo os hidrocarbonetos uns dos principais constituintes. Entre esses hidrocarbonetos encontrados no petróleo, temos aqueles que possuem cadeias alifáticas, alicíclicas e aromáticas, por exemplo, o heptano, ciclohexano, tolueno, benzeno e outros. [Bento, Douglas, 2005]

O Brasil, segundo Mauricio T. Tolmasquim et al., passou por um processo de intenso desenvolvimento ao longo do século XX, em decorrência da revolução industrial, que resultou no aumento da demanda por energia primária. Consequentemente, o quadro da matriz energética brasileira se estruturou de tal forma que há uma grande dependência de combustíveis fósseis, mesmo com o país contando com uma ampla reserva de fontes renováveis. Com uma expressiva reserva de petróleo em seu território, esse recurso natural, já vastamente utilizado no mundo, tem destaque na matriz energética brasileira e é responsável por mais de 30% da produção de energia no Brasil, segundo a EPE. Dentre os principais derivados do petróleo comercializados no mercado brasileiro estão o óleo diesel e a gasolina. [Cardoso, Rafael, 2007; Tolmasquim, Maurício, et al., 2007; Petrobras, 2021]

Contudo, nos últimos anos está ocorrendo uma diminuição, ao nível global, do uso de combustíveis fósseis devido às políticas climáticas implementadas a fim mitigar os danos causados ao meio ambiente devido ao uso dessa fonte de energia, que envolve o processo de combustão, resultando na emissão poluentes, como o dióxido de carbono. Tais medidas geram impacto na economia global, em razão do

amplo investimento feito pelos países em combustíveis fósseis, podendo resultar em ativos encalhados desses combustíveis. [IEA, 2020]

A presente pesquisa visa, então, estudar o processo de combustão de hidrocarbonetos presentes no petróleo e seus derivados de modo a descrever melhor suas propriedades, além de mapear os produtos resultantes das etapas desse processo químico, de modo a compor um banco de dados sobre esses compostos químicos tão importante na matriz energética mundial.

Justificativa

A partir do século XIX o petróleo ganhou um papel de destaque em decorrência da revolução industrial e desde então se tornou o principal recurso natural usado na geração de energia em todo o mundo, sendo extraídos por ano, em média, de 90 a 100 milhões de barris de petróleo por dia. De todos os setores, aquele que apresenta o maior consumo desse ativo é o setor de transportes, como pode ser observado na figura 1 que apresenta o consumo de petróleo por setores na América Central e do Sul.

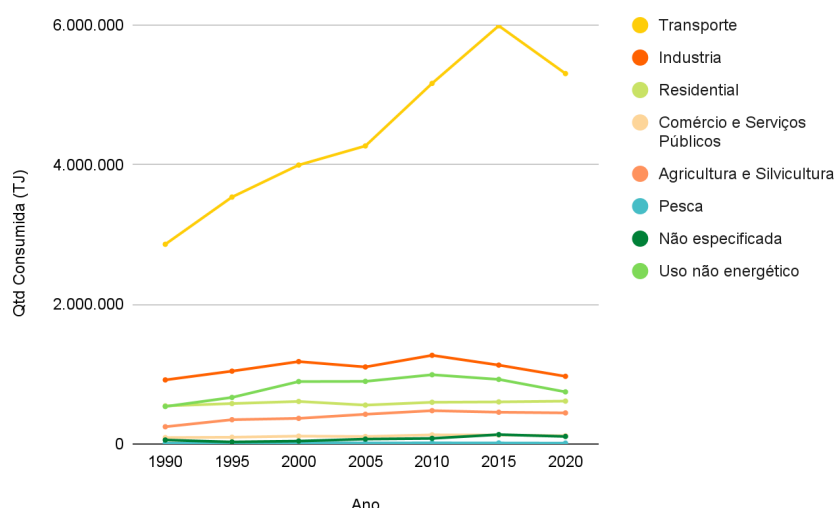


Figura 1 - Consumo energético da América Central e do Sul por setores da economia. Fonte: IEA World Energy Balances 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-statistics-and-balances>

Em um país com dimensões continentais como o Brasil, a escolha do meio de transporte principal para cargas e passageiros tem profundo impacto na configuração da matriz energética do país. Priorizar o transporte rodoviário para realizar esses deslocamentos resultou, portanto, em uma matriz energética composta por 55% de fontes não renováveis, sendo os derivados do petróleo os principais combustíveis fósseis usados no país.

Dentre esses derivados, o óleo diesel, segundo a Petrobras, é o mais comercializado no mercado brasileiro. Com cerca de 43% de participação na matriz energética do país, é usado no transporte de cargas e de passageiros, embarcações, na indústria, na geração de energia, nas máquinas para construção civil, nas máquinas agrícolas e locomotivas. Em seguida vem a gasolina, com cerca de 15% de participação na matriz energética, também utilizada no transporte de carga e passageiros, mas tendo maior destaque no uso em veículos leves de uso particular.

Esses produtos podem apresentar 98% de hidrocarbonetos em sua composição total, sendo que no caso do petróleo tem-se, aproximadamente, 30% de alcanos, 50% de cicloalcanos e 15% de aromáticos. Ao passarem pelo processo de combustão, onde ocorre a reação desses materiais oxidáveis com um comburente, normalmente o oxigênio, ocorre a liberação do dióxido de carbono, sendo um gás

poluente, que influencia no aquecimento global. Em virtude disso, ao longo dos últimos anos, os danos ambientais causados devido à utilização desses tipos de combustíveis vem sendo cada vez mais estudados. [Bento, Douglas, 2005]

As políticas ambientais propostas em favor do uso de fontes de energia limpas, de modo a mitigar esses danos, provocam uma queda no consumo de fontes não renováveis. Enquanto em 2013 a América Central e do Sul usaram mais de 294 kt de petróleo para fornecimento de energia, das quais 93 kt estavam em forma de diesel e 60 kt em forma de gasolina, no ano de 2018 essa quantidade caiu para 253 kt, sendo 92 kt em diesel e 60 kt em gasolina. [IEA, 2020; Mercure, J. F., et al., 2018]

Esses números são resultados do alto investimento efetuado para o uso desse tipo de combustível durante os últimos dois séculos. Sendo assim, a redução da dependência de fontes não renováveis, devido a essas políticas ambientais, poderá implicar no encalhamento de parte desses ativos, além de ocorrer de forma lenta e gradual. De modo a abrandar os impactos econômicos por conta desse acúmulo de ativos, também foram propostas soluções para amenizar os danos em decorrência do uso de combustíveis fósseis, como, por exemplo, por meio da captura do carbono emitido, novos regulamentos para eficiência de combustível.

Torna-se, então, imprescindível os estudos sobre as composições, resíduos e o comportamento de combustíveis fósseis durante a combustão, de modo a promover um uso ainda mais eficiente, gerando menos poluentes.

Metodologia

As Simulações

Para realizar este estudo foi usada a técnica de dinâmica molecular clássica que possibilita a simulação do comportamento e das interações atômicas e moleculares em escala atômica ao longo do tempo. Para tanto foi empregado o software de código aberto LAMMPS, que conta com potenciais que permitem realizar simulações com diferentes tipos de materiais.

Entre os potenciais compatíveis com esse software, temos o ReaxFF, que foi escolhido para ser usado durante as simulações do presente projeto devido a sua vasta aplicação em simulações com hidrocarbonetos, visto que este potencial de força reativa permite a descrição de reações químicas em sistemas complexos, como a reação de combustão de hidrocarbonetos, combinando a descrição realista das ligações químicas com uma eficiência computacional significativa.

Dada a complexidade da reação em estudo, a fim de tornar as simulações mais estáveis e reduzir o tempo necessário para concluí-las, foi utilizado um dos pacotes de aceleração disponíveis para o LAMMPS, o Kokkos. Esses pacotes contam com versões aceleradas de parâmetros como `pair_style`, `fixes`, `computes` que tornam a execução mais rápida do que ao usar os arquivos padrões.

Dinâmica Molecular Clássica

Atualmente, o método mais preciso para a simulação de reações químicas são cálculos de mecânica quântica que fornece uma descrição precisa e detalhada do comportamento de sistemas químicos. No entanto, seu alto custo computacional e que se aplicado a simulação da combustão de hidrocarbonetos, dado o grande número de moléculas e tempo envolvido nessas reações, tornaria esse tipo de estudo impraticável.

Sendo assim, foi determinada a utilização do método de Dinâmica Molecular Clássica. O método é uma técnica computacional cuja abordagem para descrever a dinâmica do sistema é baseada na integração da Segunda Lei de Newton para cada partícula presente. Essa integração numérica das equações de movimento é realizada com o algoritmo de Verlet que permite determinar as posições e velocidades das partículas em incrementos discretos de tempo.

Para isso é necessário calcular as forças que atuam em cada partícula com base nos potenciais de força e, em seguida, determinar as acelerações e atualizar as coordenadas e velocidades das partículas ao longo do tempo e as interações entre as partículas, descritas a partir de campos de forças.

Campos de força

O software escolhido para realizar as simulações com o método MD foi o LAMMPS, que foi projetado para simulações de sistemas de partículas, como átomos, moléculas e íons, usando potenciais de força clássicos, possibilitando, a partir dos resultados obtidos com tais simulações, obter uma descrição detalhada do sistema atômico e molecular desejado, bem como da interação entre os átomos e moléculas nesse sistema.

Esses potenciais de força são, segundo Carlos Sant'Anna, funções matemáticas que descrevem a energia potencial de um sistema de partículas em função de suas posições e, em alguns casos, suas velocidades. O cálculo da energia potencial total do sistema é feito a partir da soma de vários termos, que descrevem a contribuição das energias parciais envolvidas. Os parâmetros destas funções são obtidos a partir de cálculos da mecânica quântica, sendo que alguns desses potenciais parciais, mais precisamente aqueles que descrevem as interações de Van der Waals, são descritos pelo potencial de Lennard-Jones, apresentado na equação 1.

$$V(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Este potencial, quando aplicado ao estudo de simulações da combustão de hidrocarbonetos via dinâmica molecular clássica, calcula as interações entre os átomos de carbono e hidrogênio e as interações de van der Waals entre as moléculas de hidrocarbonetos. Isso permite prever as forças e energias envolvidas nas interações moleculares no decorrer da simulação.

Contudo, como o LAMMPS também é compatível com outros potenciais, foi definido o uso do ReaxFF para realizar as simulações do projeto dada sua vasta aplicação em simulações com hidrocarbonetos. Este potencial descreve reações químicas complexas em sistemas de tamanho realístico e longos períodos de tempo, detalhando interações entre átomos por meio de termos de energia potencial dependendo da distância entre eles, comparando cargas parciais e incluindo termos específicos para reações químicas.

Este potencial foi otimizado por Chenoweth e colaboradores em 2008, combinando o trabalho prévio de Adri van Duin, 1994, com dados obtidos a partir da mecânica quântica para estados de transição e energias de reação, descritos por meio da minimização da equação 2.

$$Error = \sum_{i=1}^n \left[\frac{x_{i,QM} - x_{i,ReaxFF}}{\sigma} \right]^2 \quad (2)$$

Em que $x_{i,QM}$ são os valores obtidos da mecânica quântica e $x_{i,ReaxFF}$ são os valores parametrizados para o potencial reaxff e σ é a precisão especificada no conjunto de treinamento.

Outro ponto fundamental para as modelagens serem executadas utilizando o ReaxFF, é que ao rodar simulações com esse campo de força é possível estudar e

caracterizar os produtos e subprodutos das reações, auxiliando no desenho do mecanismo de reação, sendo um dos objetos de estudo desta pesquisa.

Entretanto, ao rodar as simulações de validação foi possível notar que a duração de cada simulação ainda estava demasiadamente longa e houve casos em que a simulação desestabilizava. A fim de corrigir esse ponto, foi inserida no código de input das simulações a biblioteca Kokkos, sendo um dos pacotes de acelerações do LAMMPS. Trata-se de uma biblioteca C++ baseada em templates que fornecem abstrações de dados que ajustam o layout da memória.

Este pacote trabalha com o particionamento de dados durante a execução das simulações, técnica que consiste na execução paralela de cálculos, distribuindo o trabalho entre vários núcleos de CPU ou unidades de processamento gráfico (GPUs), extraindo dessa forma o máximo desempenho possível.

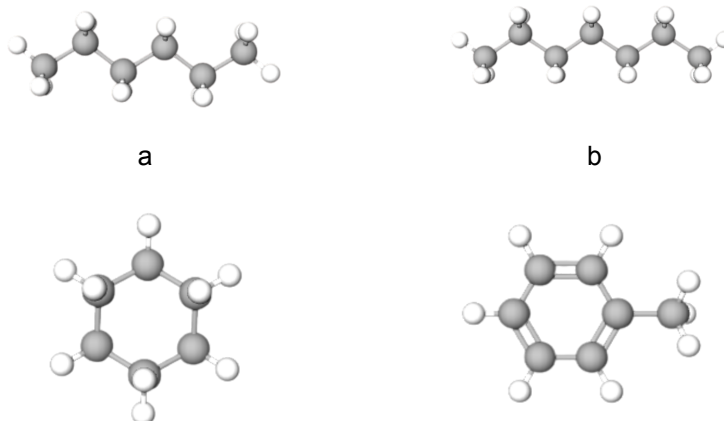
A escolha deste pacote de aceleração dentre todos os outros disponíveis no LAMMPS, se deu, pois o Kokkos conta com uma versão compactada do potencial Reaxff. Dada a complexidade das reações que este potencial permite simular, a otimização deste arquivo desempenhou um papel fundamental para a execução das modelagens.

Gerando Dados

O levantamento das moléculas de interesse considerou que a composição química do petróleo e seus derivados varia conforme a região em que esse recurso natural é formado e que isso tem um importante impacto na utilização desse ativo após o seu refino.

De modo geral, os hidrocarbonetos são umas das principais moléculas constituintes desse ativo, havendo uma variação na proporção dessas moléculas conforme as diferentes fontes de matéria orgânica cuja decomposição deram origem ao petróleo.

Entre as moléculas de hidrocarbonetos mais encontradas nesse recurso natural temos aquelas que apresentam cadeias alifáticas, alicíclicas e aromáticas, como, por exemplo, o hexano, o heptano, ciclohexano, tolueno, que por serem as mais recorrentes e prováveis para produção de combustíveis sintéticos, foram definidas como as moléculas de interesse (vide figura 2).



c

d

Figura 2 - a) Molécula de Hexano. b) Molécula de Heptano. c) Molécula de Ciclohexano
d) Molécula de Tolueno

Segundo Bailey, H. C. e Norrish, R. G. W., a combustão de hidrocarbonetos em altas temperaturas apresentam similaridades, sendo assim, para definir os parâmetros dos sistemas que foram usados ao longo das modelagens, tomamos como guia aqueles estabelecidos por Chenoweth ao modelar a combustão do metano e o caminho do mecanismo de reação desse hidrocarboneto.

Dessa forma, definiu-se que os sistemas simulados ao longo da pesquisa seriam compostos por 2 moléculas de hidrocarbonetos que reagiriam com 38 moléculas de oxigênio. Esse excesso de oxigênio em relação à quantidade de hidrocarbonetos utilizados, segundo Chenoweth, é importante, pois possibilita um estudo mais detalhado sobre a reação de combustão, além de tornar o início da mesma mais rápido e garantir que todo o hidrocarboneto seja totalmente oxidado.

Visto que em um sistema real, ao utilizar o ar atmosférico no processo de combustão também haveria a presença de nitrogênio, também foram feitas simulações em um segundo sistema no qual, além das moléculas citadas anteriormente, havia 141 moléculas de nitrogênio (N₂).

Em seguida, outro fator de extrema relevância para conseguir desenhar assertivamente o mecanismo de reação das moléculas durante esse tipo de estudo é o time step da simulação, que consiste no intervalo de tempo para a simulação evoluir ao longo do tempo usando equações diferenciais.

Ao utilizar o ReaxFF, o sistema lida com mudanças de cargas e ligações entre os átomos durante a simulação, sendo assim, um time step pequeno torna-se importante visto que evita instabilidades ou erros numéricos que possam surgir ao resolver as equações reativas. Além disso, um time step pequeno auxilia no estudo dos intermediários das reações, uma vez que em sistemas reativos esses compostos costumam formar e quebrar rapidamente. Portanto, para as modelagens realizadas durante esse projeto de pesquisa o time step utilizado foi de 0.25 fs que é o equivalente a $2,5 \cdot 10^{-14}$ segundos.

Para o estudo do mecanismo de reação da combustão de hidrocarbonetos, bem como para a estabilidade numérica das simulações e análise de intermediários, outro parâmetro que é fundamental é a determinação da temperatura do sistema. Segundo o estudo desenvolvido por Chenoweth, a junção de um time step pequeno com uma elevada temperatura constante permite melhor observação do sistema, uma vez que as reações e colisões nessas condições ocorrem de forma mais suave.

Durante a presente pesquisa, as condições reais encontradas em motores de combustão interna também foram levadas em consideração para estabelecer a temperatura dos sistemas, visto que o objetivo do estudo é contribuir com a produção de combustíveis sintéticos de hidrocarbonetos para que sejam utilizados pelos setores mais dependentes de derivados de petróleo.

De acordo com Springer e Patterson, existe uma variação de temperatura ao longo da câmara de combustão de um motor a ignição, estrutura que pode ser

observada na figura 3, que é causada pelas reações químicas que ocorrem ao longo do processo de combustão. Ao observar esse gradiente, mostrado em detalhe na figura 4, nota-se que na região onde se dá início a queima do combustível, região F, a temperatura pode atingir até 3033 K. Contudo, ao utilizar uma temperatura tão alta para desenvolver o estudo resultaria em dados pouco precisos dada a influência dessa grandeza na velocidade, energia cinética, nas colisões intermoleculares dentro do sistema e na formação de intermediários.

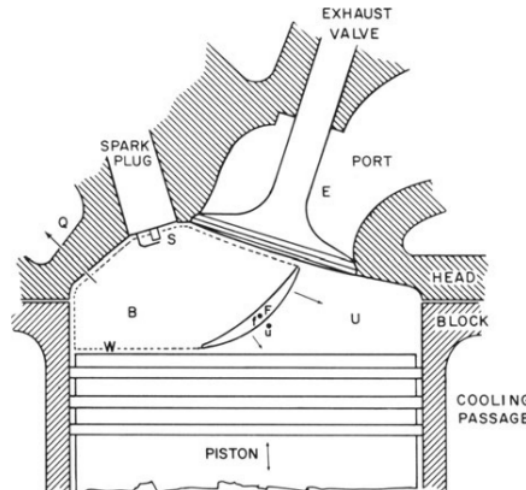


Figura 3 - Principais regiões de combustão em um motor de ignição por centelha após a ignição da faísca. Gases não queimados, U; chama, F; gases queimados, B; camada de extinção, W; e reações de exaustão, E. Fonte: SPRINGER, George S.; PATTERSON, Donald J. Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement. 1. ed. Nova York: Editora, 1973. p.40.

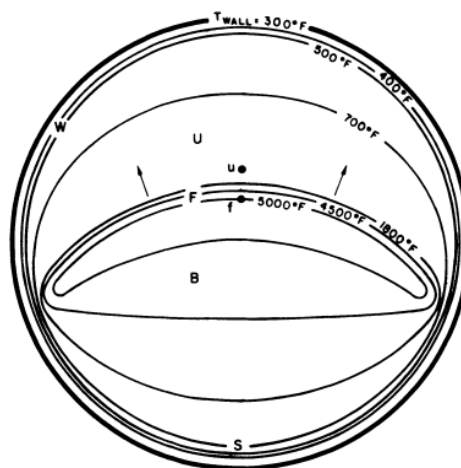


Figura 4 - Gradiente de temperatura na câmara de combustão. Fonte: SPRINGER, George S.; PATTERSON, Donald J. Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement. 1. ed. Nova York: Editora, 1973. p.43.

Sendo assim, para a primeira rodada de simulações foi definida a temperatura de 2500 K que, segundo a literatura sobre estudo de combustões, é ideal para esse tipo de simulação por não se tratar de uma temperatura baixa o suficiente a ponto de inibir a formação de intermediários e nem alta o bastante a ponto de influenciar que a reação ocorra excessivamente rápida. Para mantê-la constante, foi usado um

termostato, o qual é um algoritmo que ajusta as velocidades das partículas conforme as interações com a temperatura do ambiente.

Com o propósito de enriquecer a discussão sobre os resultados e avaliar em detalhe o impacto da temperatura neste tipo de reação, também foram realizadas simulações em que o número de partículas e volume foram mantidos os mesmos, porém a temperatura foi reduzida para 1700 K. Um resumo das condições estabelecidas para realizar as simulações para cada uma das moléculas de interesse pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1 - Condições estabelecidas para realização das simulações realizadas.

Condição 1		
	2500 K	1700 K
O ₂	38	38
Hidrocarboneto	2	2
Condição 2		
	2500 K	1700 K
O ₂	38	38
N ₂	141	141
Hidrocarboneto	2	2

A abordagem utilizada para as simulações desenvolvidas neste projeto, na qual há o uso de termostato para o controle da temperatura e a definição do número constante de partículas e do volume, caracterizam a utilização do ensemble NVT, que consiste em trabalhar com situações em que o sistema é mantido em um equilíbrio termodinâmico. Uma vez que esse ensemble canônico estabelece o controle de dados cruciais para que a simulação gere resultados confiáveis e também para que a mesma se mantenha estável, o uso dessa abordagem é habitual em meio as simulações de dinâmica molecular clássica envolvendo reações.

Para realizar as modelagens no software LAMMPS em um sistema com as características definidas anteriormente, foi usado o arquivo charge.top que contém informações sobre os átomos e outras características deste ambiente durante as simulações. Este arquivo é gerado a partir do arquivo xyz2charge.bash, que consiste em uma sequência de instruções para automatizar a criação do arquivo charge e que pode ser rodado diretamente no terminal, usando como input o arquivo system.xyz, responsável por descrever as posições de cada um dos átomos no sistema além de seu volume, que para as modelagens feitas ao longo desta pesquisa foi de 1562 Å³ que equivalem a 1.5625×10^{-19} cm³. O arquivo charge é lido durante as simulações ao ser inserido o comando read_data charge.top no arquivo in.lammps, que será executado ao rodar o arquivo job-cpu, que é o responsável por

dar início a simulação em si. A temperatura também foi definida, de forma direta, neste mesmo arquivo de entrada por meio do comando fix.

Uma vez concluídas as simulações, a partir do arquivo de saída gerado, species.out, foi escrito um código em python para gerar o arquivo species.csv que consiste em uma planilha listando as espécies formadas durante a simulação a cada 100 timesteps. Este arquivo foi usado para análise das modelagens possibilitando avaliar como se deu o início da reação, quais foram as moléculas intermediárias formadas, compreender em que ponto a reação acabou de fato.

O primeiro passo para realizar as análises foi aplicar uma fórmula para calcular as quantidades máximas de cada molécula, com o intuito de excluir aquelas cuja quantidade máxima fosse igual a zero, visto que por vezes quando duas moléculas que não reagem entre si ficam demasiadamente próximas por um curto período de tempo o software entende como uma molécula formada.

Descartadas essas situações, foi estudado a recorrência das moléculas com uso das fórmulas count e countif, possibilitando observar a quantidade de moléculas de um dado tipo que foi formada ao longo da simulação e contribuindo para a identificação daquelas de maior interesse.

Resultados e Discussões

Simulações com Oxigênio

Durante a primeira etapa de simulações nas quais as 2 moléculas de hidrocarboneto reagiram com 38 moléculas de oxigênio, a uma temperatura de 2500K, foi observado um comportamento semelhante entre o caminho que as reações seguiram.

A fim de visualizá-lo de forma mais clara, foram plotados gráficos, que são apresentados nas figuras 5, 6, 7 e 8, mostrando o comportamento de consumo das moléculas de oxigênio (O_2), sendo um dos reagentes da reação em estudo, e da formação de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) e água (H_2O), os quais são os produtos esperados ao se obter uma combustão completa.

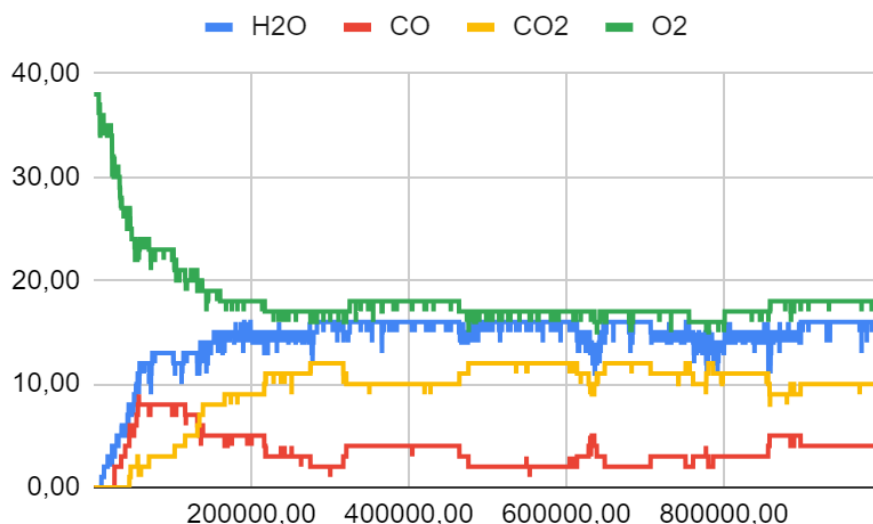


Figura 5 - Gráfico do consumo de O_2 e formação de CO_2 , H_2O e CO para a simulação feita com as moléculas de hexano (C_6H_{14}).

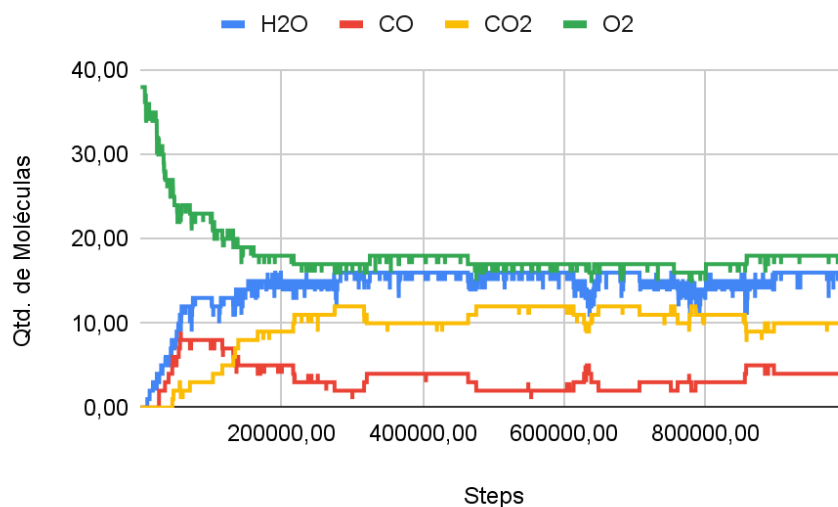


Figura 6 - Gráfico do consumo de O_2 e formação de CO_2 , H_2O e CO para a simulação feita com as moléculas de heptano (C_7H_{16}).

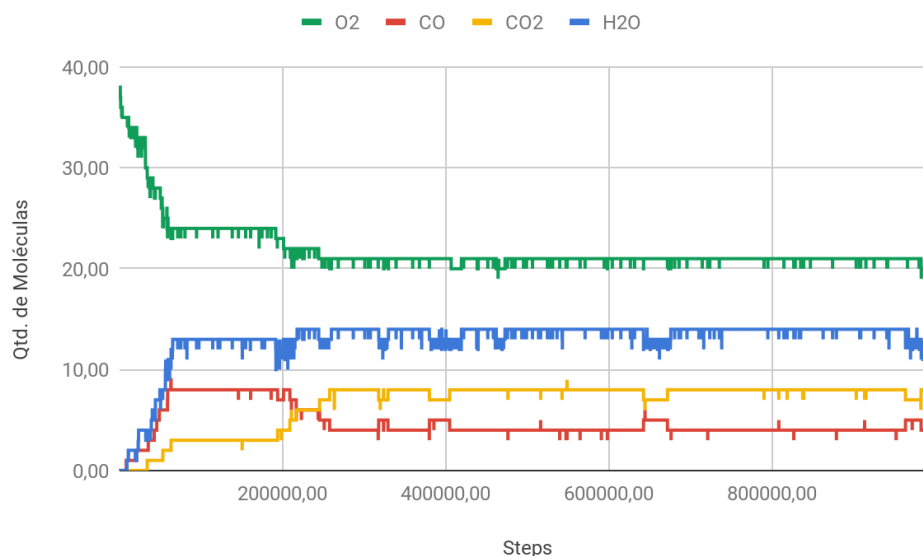


Figura 7 - Gráfico do consumo de O₂ e formação de CO₂, H₂O e CO para a simulação feita com as moléculas de ciclohexano (C₆H₁₂).

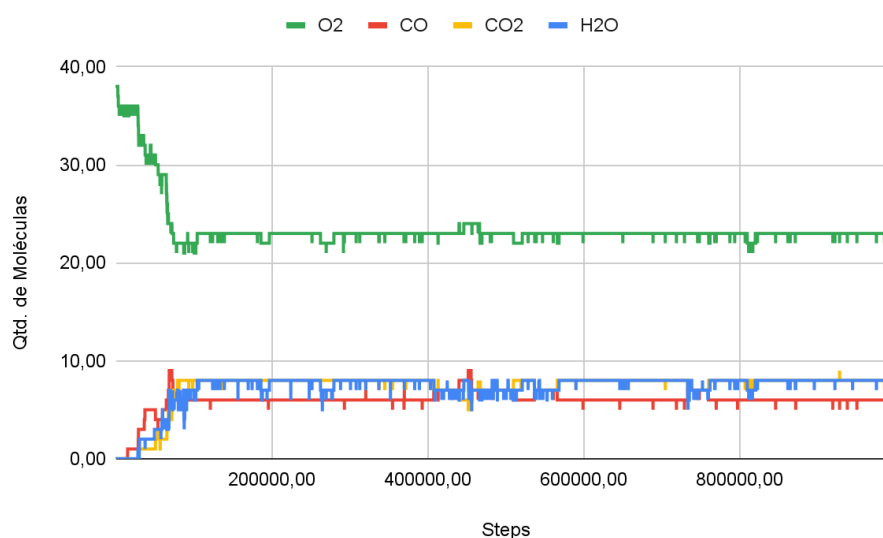


Figura 8 - Gráfico do consumo de O₂ e formação de CO₂, H₂O e CO para a simulação feita com as moléculas de tolueno (C₇H₈).

Uma diferença pode ser observada, por meio dos gráficos e também com a análise das planilhas, no consumo oxigênio, que ao longo das reações de combustão com as moléculas cíclicas é inferior ao consumo que ocorre durante a combustão das moléculas de alcanos.

No ponto de partida para a quebra das moléculas de hidrocarbonetos, também foi identificada uma diferença no comportamento entre as moléculas de alcanos e as cíclicas. Enquanto a quebra da primeira cadeia carbônica no caso das moléculas de hexano e heptano ocorre antes da quebra de moléculas de oxigênio, indicado que foi influenciada pela temperatura do sistema, no caso das moléculas de cicloexano e tolueno, a quebra da primeira molécula de hidrocarboneto ocorre após a quebra de uma molécula de oxigênio. Indicando que como as cadeias fechadas

são mais difíceis de se romper é necessária, além da temperatura, a interação de oxigênios moleculares com hidrogênios da cadeia carbônica para que a mesma se rompa.

Reorganizando e agrupando a quantidade total de cadeias carbônicas formadas por apenas um carbono a partir da quebra da molécula do hidrocarboneto principal, foi observado que, durante a fase inicial da reação, que vai de 0 a 200000 steps no gráfico mostrado na figura 9, a presença desses monômeros aumentou juntamente com a presença de peróxidos, como a hidroxila (HO), o hidroperóxido (HO_2) e o peróxido de hidrogênio, cujas fórmulas eletrônicas estão apresentadas na figura 10.

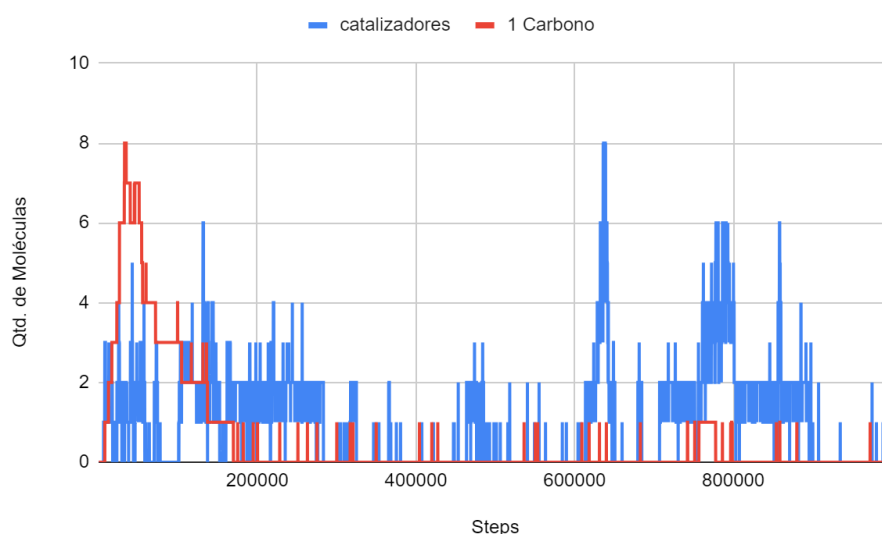


Figura 9 - Relação entre a formação e consumo de cadeias carbônicas com apenas um carbono e peróxidos (HO , O_2H_2 e HO_2).

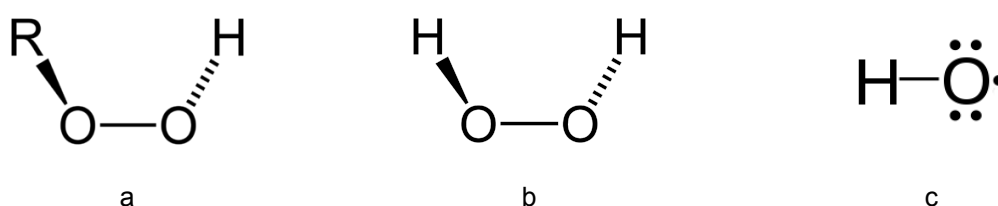


Figura 10 - a) Hidroperóxido b) Peróxido de Hidrogênio c) Hidroxila

Isso indica que a reação de combustão desses hidrocarbonetos se intensifica na presença dessas moléculas, uma vez que, retomando os gráficos apresentados nas figuras 4, 5, 6 e 7, é nesse momento também que foi nota-se um crescimento da quantidade de moléculas dos produtos finais esperados.

Esses intermediários são rapidamente consumidos durante a reação, indicando se tratar de moléculas altamente reativas. Isso pode ser observado ao analisar as planilhas que mapearam as espécies formadas ao longo das reações. A quantidade máxima formada dessas moléculas a cada 100 steps não costuma

passar 4, como pode ser visto na tabela 2, que apresenta os principais intermediários formados ao longo da combustão da molécula de hexano.

Tabela 2 - Principais produtos intermediários que apresentam carbono em sua estrutura.

Moléculas	Qtd máx	Qtd de casos	Recorrência %	Observações
CH ₂ O	3,00	1.971,00	19,71	Intermediário
C ₂ H ₄	1,00	438,00	4,38	Intermediário
C ₂ H ₂	1,00	159,00	1,59	Intermediário
CHO ₂	2,00	136,00	1,36	Intermediário
CH ₄ O	1,00	111,00	1,11	Intermediário
CH ₃	1,00	102,00	1,02	Intermediário

Se tratando dos produtos intermediários que contém carbono em sua estrutura dentre os principais e que aparecem em todas as simulações temos o metanal (CH₂O), que é formaldeído altamente reativo e tóxico, que na presença de nitrogênio (N₂) pode contribuir para a formação de óxidos de nitrogênio ou ozônio, o metil (CH₃), que é um radical livre instável e altamente reativo, e o eteno (C₂H₄), também conhecido como etileno. A fórmula eletrônica dessas moléculas podem ser observadas nas figuras 11, respectivamente.

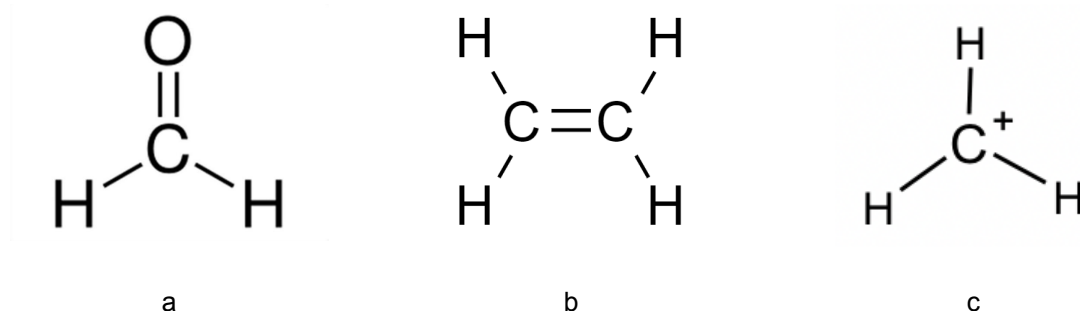


Figura 11 - a) Metanal (CH₂O) b) Metil (CH₃) c) Eteno (C₂H₄).

Além desses produtos, ao final das reações foram identificadas moléculas de dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), água (H₂O) e oxigênio (O₂) que tem suas estruturas apresentadas na figura 12 e servem como um indicativo de que a combustão foi concluída. A presença de monóxido de carbono ao final das simulações se deve ao excesso de oxigênio utilizado.

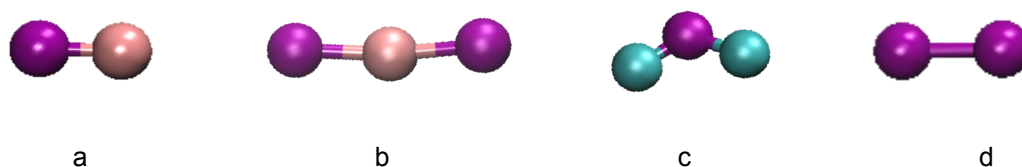


Figura 12 - a) Monóxido de Carbono (CO) b) Dióxido de Carbono (CO₂) c) Água (H₂O) d) Oxigênio (O₂)

A partir da análise das simulações realizadas diminuindo a temperatura de 2500K para 1700K, é possível observar que há uma influência significativa da temperatura na reação, uma vez que em nenhuma das simulações realizadas com a menor temperatura houve uma quebra efetiva das moléculas de hidrocarboneto.

Contudo, a partir da observação das planilhas geradas é possível identificar uma tendência da quebra da primeira cadeia carbônica formando moléculas com 3 ou mais carbonos e outra molécula apresentando 1 ou 2 carbonos, indicando que o caminho da reação, apesar de mais demorado, tende a ser o mesmo daquele descrito para a reação a 2500K.

Simulações com Oxigênio e Nitrogênio

Um ponto importante observado durante a análise das simulações realizadas com o sistema na presença de nitrogênio (N_2) é que esta moléculas não apresenta interações significativas com as demais, mantendo sua quantidade praticamente constante ao longo das reações, como pode ser observado nos gráficos apresentados nas figuras 13 e 14, que demonstram o comportamento da reação da molécula de heptano nas duas condições estabelecidas para o desenvolvimento deste projeto, destacando os reagentes que foram usados em maior quantidade e os produtos finais, a fim de tornar a visualização mais clara.

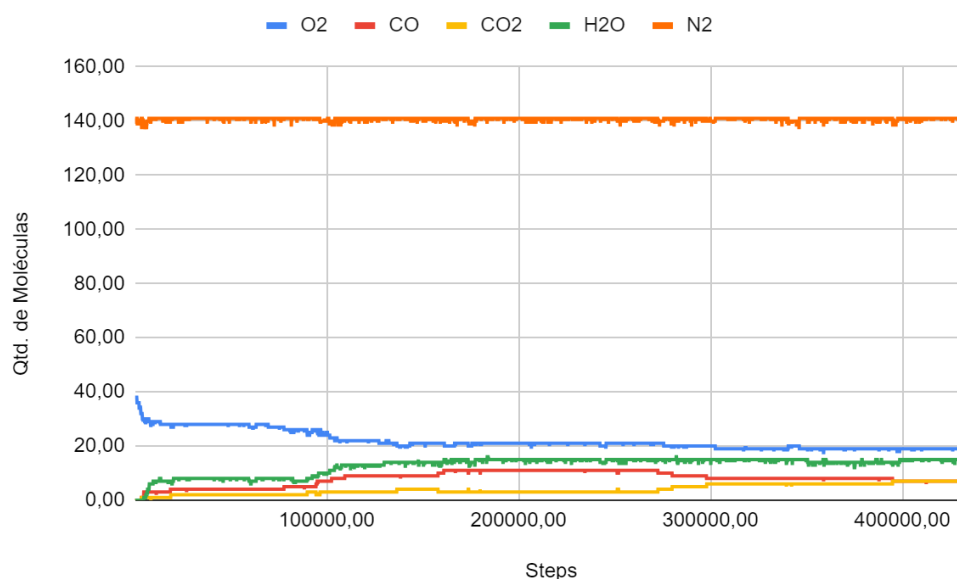


Figura 13. Combustão do Heptano com O_2 a 2500K.

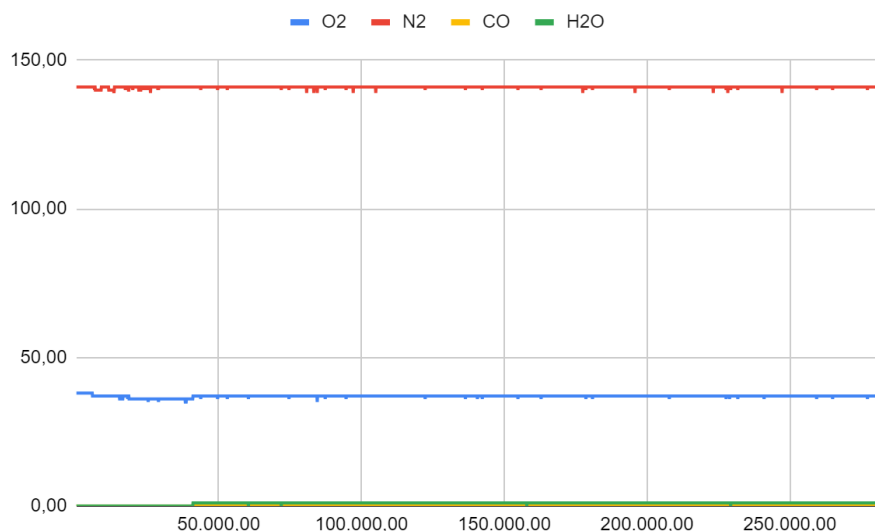


Figura 14 - Combustão do Heptano com O₂ e N₂ a 1700k.

Dando sequência às análises, nas simulações onde o sistema estava a uma temperatura de 2500 K, o comportamento das reações foram similares àquele observado ao longo do estudo das simulações realizadas a 2500 K, apenas na presença de O₂.

Há, no entanto, uma diferença na velocidade em que as moléculas de oxigênio começam a ser consumidas, que fica clara ao se comparar os gráficos plotados para o heptano em ambos os sistemas, com ênfase, a fim de melhorar a visibilidade, no reagente O₂ e nos produtos finais esperados: CO, CO₂ e H₂O.

Nestes gráficos, apresentados nas figuras 15 e 16, nota-se que o consumo de moléculas O₂ e a formação dos produtos finais ocorre expressivamente mais rápido no sistema em que o hidrocarboneto sofre combustão na presença de oxigênio e nitrogênio. Outra diferença significativa identificada, foi no intervalo de tempo de início da reação e entre a quebra da primeira e da segunda molécula de hidrocarboneto principal, que foi muito menor na presença de nitrogênio, como é possível observar na tabela 3.

Tabela 3 - Intervalo de tempo, em femtossegundos (fs), entre a quebra da primeira e da segunda molécula de hidrocarboneto principal.

Simulações com O ₂		Simulações com O ₂ e N ₂	
<i>Hidrocarboneto</i>	<i>Intervalo (fs)</i>	<i>Hidrocarboneto</i>	<i>Intervalo (fs)</i>
Hexano	2500	Hexano	25
Heptano	350	Heptano	175
Ciclohexano	2500	Ciclohexano	25
Tolueno	9400	Tolueno	2000

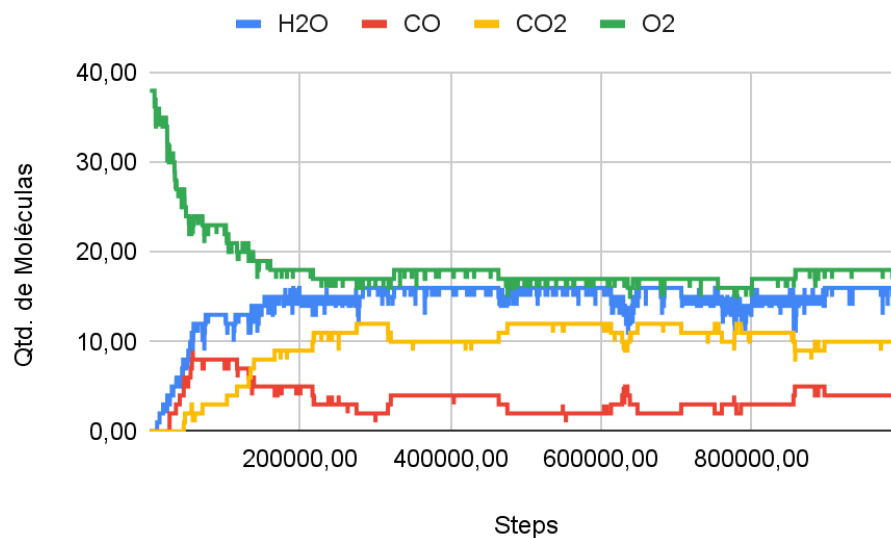


Figura 15 - Comportamento do O_2 , CO, CO_2 e H_2O durante a simulação da combustão do heptano apenas na presença de O_2 a 2500 K.

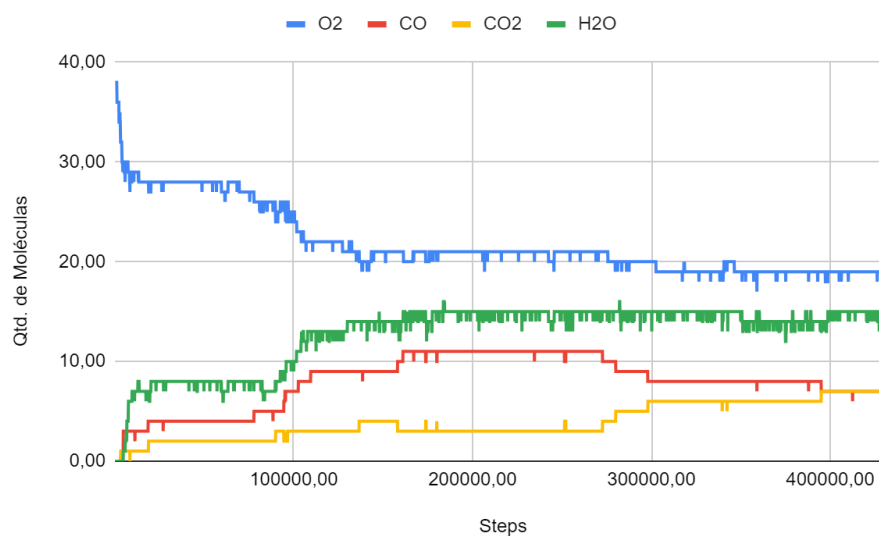


Figura 16 - Comportamento do O_2 , CO, CO_2 e H_2O durante a simulação da combustão do heptano na presença de O_2 e N_2 a 2500 K

Do ponto de vista dos produtos intermediários, foi observado que os produtos formados coincidiam com aqueles mapeados ao longo das simulações realizadas apenas na presença de oxigênio (O_2), como pode ser observado na tabela 4. Houve uma redução na formação do formaldeído metanal (CH_2O), que ainda ocorreu em uma quantidade significativa, mas não influenciou na formação de óxidos de nitrogênio ao longo das simulações. Quanto aos demais intermediários, foi observada uma redução nas quantidades de moléculas formadas.

Tabela 4 - Principais moléculas formadas a partir da quebra de uma molécula de heptano no sistema simulado a 2500 K, com O₂ e N₂.

Observação	Quant máx	Qtd. de casos	Identificação	Recorrência %
CH ₂ O	4,00	1513,00	Intermediário	34,86
C ₂ H ₄	2,00	978,00	Intermediário	22,53
CH ₃	1,00	226,00	Intermediário	5,21
CH ₂ O ₂	1,00	172,00	Intermediário	3,96
CH ₃ O ₂	1,00	73,00	Intermediário	1,68
C ₂ H ₃ O	1,00	69,00	Intermediário	1,59

A quantidade e a recorrência de moléculas de peróxidos também se mostraram em diferentes proporções ao se comparar as simulações executadas com o sistema a 2500K na presença de O₂ e com o sistema, na mesma temperatura mas com a adição N₂. No segundo caso notou-se uma redução da quantidade formada desses peróxidos que pode ser observado a partir da comparação entre as tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Peróxidos formados durante a combustão do heptano a 2500 K reagindo com O₂.

Moléculas	Qtd máx	Qtd. de casos	Identificação	Recorrência %
HO	8,00	4262,00	intermediário	42,62
HO ₂	3,00	935,00	intermediário	9,35
H ₂ O ₂	2,00	374,00	intermediário	3,74

Tabela 6 - Peróxidos formados durante a combustão do heptano a 2500 K reagindo com O₂ e N₂.

Moléculas	Qtd máx	Qtd. de casos	Identificação	Recorrência %
HO	6,00	3544,00	Intermediário	81,66
HO ₂	2,00	984,00	Intermediário	22,67
H ₂ O ₂	1,00	57,00	Intermediário	1,31

Ao realizar as análises das planilhas e gráficos obtidas a partir das simulações feitas no sistema a temperatura 1700K, foi observado que ocorreu a quebra de pelo menos uma das moléculas de hidrocarboneto principal, indicando que, apesar de não apresentar uma interação significativa com as moléculas presentes no sistema, o nitrogênio exerce uma influência sobre a reação.

A partir dessa quebra, as principais moléculas formadas, se tratando dos produtos intermediários, foram aquelas com apenas um carbono em sua estrutura, como pode ser observado a partir da tabela 7, que apresenta as 5 moléculas mais recorrentes nessa situação. E assim como observado nas simulações realizadas apenas com o O₂, durante a combustão das moléculas de hidrocarboneto os produtos intermediários são rapidamente consumidos, não aparecendo em grande quantidade ao longo das reações, reforçando a indicação que são altamente reativos nessas condições.

Tabela 7 - Principais moléculas formadas a partir da quebra de uma molécula de heptano no sistema simulado a 1700 K, com O₂ e N₂.

Observações	Quant máx	Qtd de casos	Identificação	% de recorrência
C ₂ H ₄	3,00	2.675,00	Intermediário	94,39
CH ₂ O	1,00	2.649,00	Intermediário	93,47
CH ₃ O	1,00	35,00	Intermediário	1,24
C ₄ H ₉	1,00	25,00	Intermediário	0,88
C ₂ H ₅ O	1,00	9,00	Intermediário	0,32

Na figura 17 é possível observar que apesar de a reação de combustão não se concluir, há a quebra de uma molécula de heptano que, ao interagir com os átomos de oxigênio resultantes da quebra do O₂, forma água (H₂O). Nessas simulações, não houve formação de uma quantidade significativa de moléculas com apenas um carbono e de peróxidos, o que indica que, após a quebra do primeiro hidrocarboneto do sistema, são essas moléculas que passam a exercer maior influência sobre a reação.

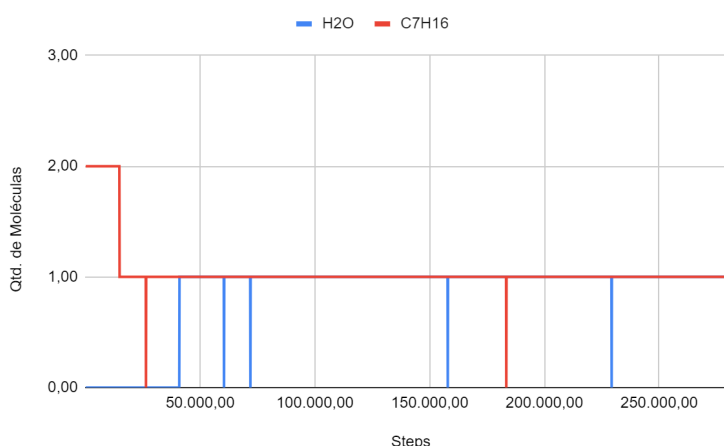


Figura 17 - Combustão do Heptano com O₂ e N₂ a 1700k, dando ênfase a quebra de uma molécula de hidrocarboneto (C₇H₁₆) e formação de moléculas de água (H₂O).

Mecanismo de Reação

Ao avaliar as moléculas que se formaram durante as simulações de combustão, notou-se que a quebra das moléculas de hidrocarbonetos se iniciava após a quebra de pelo menos uma molécula de oxigênio, sendo que a quebra do hidrocarboneto se dava devido a uma interação entre o oxigênio molecular com um hidrogênio, formando uma hidroxila (OH), que pode ser observada na figura 10. Uma vez que mais moléculas de oxigênio quebravam, foi observado um aumento na presença de radicais peróxidos e junto a isso um aumento na velocidade da quebra do restante da cadeia do primeiro hidrocarboneto, bem como na quebra da segunda molécula de hidrocarboneto. O que indica que esses radicais atuam como catalisadores da reação de combustão.

Como um norte para determinar o mecanismo de reação e os intermediários durante a combustão das moléculas de hidrocarbonetos definidas como de interesse, usamos o caminho de reação desenhado por Chenoweth, que pode ser observado na figura 17, para a oxidação de uma molécula de metano [CHENOWETH et al., 2008].

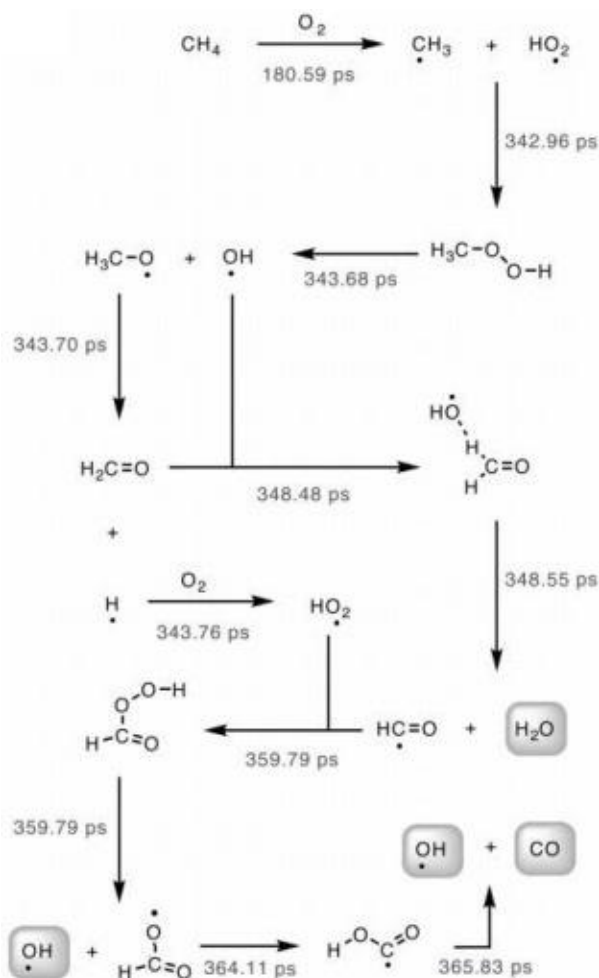


Figura 17 - Caminho de oxidação do metano observado durante a simulação ReaxFF NVT-MD. Fonte: CHENOWETH, Kimberly et al. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. J. Phys. Chem. A, v. 112, p. 1040-1053, 2008.

O mecanismo de reação química em que o catalisador é um dos produtos intermediários recebe o nome de reação autocatalítica, no caso da combustão estudada na presente pesquisa trata-se especificamente de um mecanismo autocatalítico de radical livre.

O início desse tipo de reação é lento, no entanto, à medida que a concentração de hidroperóxidos, que são as moléculas intermediárias que atuam como catalisadoras, aumenta, há um aumento na velocidade da reação. Durante esse processo ocorre uma polimerização em cadeia, ou seja, uma sequência de reações em que um produto ou subproduto reativo causa a ocorrência de reações adicionais. Consiste na união de monômeros com radicais produzidos para a

formação de novos compostos. Os radicais livres que são formados a partir de radicais iniciais, sendo eles peróxidos e azobis (na presença de nitrogênio).

Esta etapa da reação fica clara ao ser observado o gráfico apresentado na figura 8, onde foram plotadas as principais moléculas com apenas um carbono na cadeia, juntamente com as moléculas de hidroxila, hidroperóxido e peróxido de hidrogênios, mostradas na figura 9 e que de acordo com os dados observados desempenharam o papel de catalisadores nas reações realizadas ao longo desta pesquisa.

A primeira etapa nesse tipo de reação é denominada de iniciação de cadeia e consiste na etapa são formados os produtos necessários para dar início às reações em cadeia. A molécula inicial é quebrada, no caso da nossa pesquisa, por meio do calor, formando moléculas insaturadas que ao serem quebradas em monômeros, reagem com os radicais formados durante as reações adicionais. Para definir então esse intervalo ao longo das reações foi estabelecido que essa etapa vai desde o início da simulação até o step em que ocorre a quebra da primeira molécula de oxigênio.

Já a segunda etapa é chamada de propagação de cadeia e durante essa fase os produtos intermediários se regeneram e continuam reagindo com os radicais formados. Durante esse período da reação é possível observar um aumento significativo na formação de moléculas cuja estrutura é constituída por um ou dois carbonos. Além disso, nessa fase a formação e consumo dos subprodutos que atuam como catalisadores é intensa. Esta fase começa a partir da quebra da molécula de oxigênio e vai até o step em que se dá a quebra da primeira molécula de hidrocarboneto.

Por fim, na etapa denominada finalização de cadeia, observou-se que o produto propagador foi completamente consumido, dando fim ao ciclo. Nessa etapa os radicais restantes se combinam por meio de ligações covalentes para formar moléculas estáveis. O intervalo dessa etapa começa na quebra da primeira molécula de hidrocarboneto e vai até o momento em que há uma estabilização na quantidade de moléculas formadas.

Tabela 8 - Principais moléculas encontradas nas 3 etapas da reação de combustão de hidrocarbonetos.

Fase Inicial	Fase Intermediária	Fase Final
O ₂	OH	CO ₂
N ₂ O	C ₂ H ₄	CO
N ₂	CH ₂ O	H ₂ O
O	H ₂ O ₂	
Hidrocarbonetos	CHO	
	CH ₃	

Conclusão

A investigação efetuada acerca da reação de combustão das moléculas de hidrocarbonetos de interesse por meio da dinâmica molecular clássica, contribuíram para o mapeamento dos caminhos de reação, bem como dos produtos intermediários. Os dados obtidos foram organizados em planilhas e gráficos, trazendo uma análise estatística sobre o comportamento dessas moléculas, compondo um banco de dados.

A partir disso, foi possível identificar que enquanto o caminho da reação e produtos intermediários se mantiveram semelhantes, ao variar a temperatura do sistema foi possível notar uma alteração da velocidade da combustão dos hidrocarbonetos.

Quanto menor a temperatura, mais difícil torna-se de efetivar a reação, entretanto, as moléculas inicialmente formadas a partir da quebra da molécula de hidrocarboneto tendem a ser as mesmas que aquelas identificadas em temperaturas mais elevadas. Outro ponto que teve influência na reação foi a introdução de moléculas de nitrogênio nos sistemas, que apesar de não terem sido observadas interações significativas entre estas moléculas e as demais, resultou em reações que ocorreram mais rapidamente.

Durante o estudo, foram encontradas algumas limitações e desafios, incluindo instabilidades na máquina utilizada e alterações nos pacotes disponíveis para a execução das simulações, afetando o uso do pacote Kokkos e impedindo a realização de simulações com misturas de hidrocarbonetos. Essas dificuldades destacam a importância de soluções mais estáveis e aprimoramentos futuros para otimizar o processo de simulação.

Ainda assim, os insights obtidos contribuem com aplicações futuras para desenvolvimento e produção de combustíveis de hidrocarbonetos sintéticos, auxiliando o desenvolvimento de uma solução interessante do ponto de vista da eficiência energética desse ativo e também ecológica, uma vez que sua produção seria feita a partir do próprio dióxido de carbono (CO_2) que é produzido em grandes quantidades durante esse processo de combustão, desenvolvendo um combustível carbono neutro.

Bibliografia

CHENOWETH, Kimberly et al. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *J. Phys. Chem. A*, v. 112, p. 1040-1053, 2008.

SPRINGER, George S.; PATTERSON, Donald J. *Engine Emissions: Pollutant Formation and Measurement*. 1. ed. Nova York: Plenum Press, 1973.

Bailey, H. C., & Norrish, R. G. W. *The Oxidation of Hexane in the Cool-Flame Region, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 212 (1110), 311–330. 1952.

Bento, Douglas Mayer. Análise química da degradação dos hidrocarbonetos de óleo diesel no estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS. 2005. 112f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2005.

Cardoso, Rafael. *Perspectivas da Matriz Energética Mundial e do Brasil, O Setor Elétrico*, 32, 33-43, 2007.

International Energy Agency. *Oil Information*, 2020.

PETROBRAS. *Óleo diesel*, 2021.

Mercure, JF., Pollitt, H., Viñuales, J.E. et al. Macroeconomic impact of stranded fossil fuel assets, *Nature Clim Change*, 8, 588–593, 2018.

Namba, Adriana M., Silva, Vinícius B., Silva, Carlos H. T. P. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos, *Eclética Química*, 33, 13-23, 2008.

Rino, José P., Studart, Nelson. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulações por dinâmica molecular, *Química Nova*, 24 (4), 838-845, 2000.

Sant’Anna, Carlos M. R. Métodos de Modelagem Molecular para Estudo e Planejamento de Compostos Bioativos: Uma Introdução, *Revista Virtual Química*, 1 (1), 49-57, 2009.

Tolmasquim, Mauricio T., Guerreiro, Amilcar, Gorini, Ricardo. Matriz energética brasileira: uma prospectiva, *Novos Estudos CEBRAP*, 79, 47-69, 2007.