



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



# **Estudo da eficiência de aditivos nanoestruturados na combustão de nitrometano por simulação molecular**

***Autor: Helena Rosa Arêde***  
*Orientador: André Rodrigues Muniz*  
*Coorientador: Augusto Mohr Christmann*

Porto Alegre, junho de 2019

---

## Sumário

Sumário	ii
Resumo	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Nitrometano	3
2.2 Aditivos para combustão	4
2.3 Simulações de dinâmica molecular	9
2.4 Potenciais interatômicos	10
3 Metodologia Computacional	14
4 Resultados	22
4.1 Nitrometano puro	22
4.2 Nitrometano com adição de grafeno	25
4.3 Nitrometano com adição de fulerenos	29
5 Conclusão	33
6 Referências	34
APÊNDICE A- REAÇÃO DO NITROMETANO COM OS ADITIVOS NANOESTRUTURADOS DE CARBONO	36

## **Resumo**

Neste trabalho foi analisada a eficiência de aditivos nanoestruturados de carbono na combustão do nitrometano através de simulações de dinâmica molecular reativa, utilizando o potencial ReaxFF. Os aditivos nanoestruturados utilizados foram lâminas de grafeno funcionalizado, com quantidades variadas de defeitos, e fulerenos porosos. Foi utilizado o software LAMMPS para condução das simulações da combustão do nitrometano puro e na presença de aditivos, em diferentes condições de densidade e temperatura. Através dos resultados obtidos nas simulações (curva do número de moléculas no sistema por tempo), foram calculadas as taxas de degradação do nitrometano para todos os sistemas, verificando se há variação das mesmas na presença dos aditivos estudados. A quantificação das espécies formadas nas reações intermediárias foi analisada para melhor entendimento do efeito dos aditivos na quebra de moléculas de nitrometano. Verificou-se que os aditivos nanoestruturados de carbono foram eficazes, especialmente para densidade de  $1,9 \text{ g/cm}^3$  e temperatura de 2400 K, se mostrando como alternativas interessantes para este propósito.

## Lista de Figuras

Figura 1: Representação estrutural da molécula de Nitrometano	3
Figura 2: Estrutura molecular da folha de Grafeno de dimensão 2,417 x 2,831 nm, funcionalizado com o grupo hidroxila na vista frontal e lateral.	6
Figura 3: Estrutura molecular do fulereno poroso C60.	8
Figura 4: Estrutura molecular do fulereno poroso C20.	8
Figura 5: Estrutura molecular do fulereno poroso C36.	9
Figura 6: Estrutura molecular do nitrometano.	14
Figura 7: Caixa de simulação contendo 200 moléculas de nitrometano (NM).	15
Figura 8: Caixa de simulação contendo uma folha de grafeno funcionalizado com hidrogênio imerso em 200 moléculas de nitrometano (NM/GFH).	16
Figura 9: Caixa de simulação contendo uma folha de grafeno funcionalizado com o grupo hidroxila imerso em 200 moléculas de nitrometano (NM/GFOH).	17
Figura 10: Caixa de simulação contendo duas estruturas de fulereno poroso C20 imerso em 200 moléculas de nitrometano (NM/C20).	18
Figura 11: Caixa de simulação contendo duas estruturas de fulereno poroso C36 imerso em 200 moléculas de nitrometano (NM/C36).	19
Figura 12: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano nas densidades de 1,14 g/cm <sup>3</sup> e 1,9 g/cm <sup>3</sup> em função do tempo de simulação na temperatura de 2400 K, no sistema contendo nitrometano (NM).	23
Figura 13: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano nas densidades de 1,14 g/cm <sup>3</sup> e 1,9 g/cm <sup>3</sup> em função do tempo de simulação na temperatura de 3000 K, no sistema contendo nitrometano (NM).	23
Figura 14: Gráfico da evolução da formação das espécies H <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> e desaparecimento de CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> em função do tempo de simulação na temperatura de 2400 K, no sistema contendo nitrometano (NM).	24
Figura 15: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano nas temperaturas de 2400 K e 3000 K em função do tempo de simulação na densidade de 1,14 g/cm <sup>3</sup> , no sistema contendo nitrometano (NM).	25
Figura 16: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de 1,14 g/cm <sup>3</sup> e temperatura de 2400 K, nos sistemas contendo grafenos funcionalizados imersos em nitrometano.	26
Figura 17: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de 1,14 g/cm <sup>3</sup> e temperatura de 3000 K, nos sistemas contendo grafenos funcionalizados imersos em nitrometano.	26
Figura 18: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de 1,9 g/cm <sup>3</sup> e temperatura de 3000 K, no sistema contendo grafeno funcionalizado com hidroxila imersos em nitrometano.	27
Figura 19: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de 1,9 g/cm <sup>3</sup> e temperatura de 2400 K,	

- no sistema contendo grafeno funcionalizado com hidroxila imersos em nitrometano. 28
- Figura 20: Gráfico da evolução da formação das espécies  $H_2O$ ,  $NO_2$  e  $CO_2$  e desaparecimento de  $CH_3NO_2$  em função do tempo de simulação na temperatura de 2400 K na densidade de  $1,9\text{ g/cm}^3$ , no sistema contendo grafeno funcionalizado com o grupo hidroxila imerso em nitrometano (NM/GFOH). 28
- Figura 21: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de  $1,14\text{ g/cm}^3$  e temperatura de 2400 K, nos sistemas contendo fulerenos imersos em nitrometano. 29
- Figura 22: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de  $1,14\text{ g/cm}^3$  e temperatura de 3000 K, nos sistemas contendo fulerenos imersos em nitrometano. 30
- Figura 23: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de  $1,9\text{ g/cm}^3$  e temperatura de 2400 K, nos sistemas contendo fulereno e grafeno funcionalizado imersos em nitrometano. 30
- Figura 24: Gráfico com o ajuste linear da curva. 31
- Figura 25: Gráfico da evolução da formação das espécies  $H_2O$ ,  $NO_2$  e  $CO_2$  e desaparecimento de  $CH_3NO_2$  em função do tempo de simulação na temperatura de 2400 K na densidade de  $1,9\text{ g/cm}^3$ , nos sistemas contendo grafeno funcionalizado e fulereno imerso em nitrometano. 32
- Figura 26: Folha de funcionalizado com OH no início da reação. 36
- Figura 27: Reação entre o grupo funcional e a molécula de nitrometano, formando a molécula de água. 36
- Figura 28: Folha de grafeno funcionalizado com OH ao fim do tempo de simulação. 37
- Figura 29: Reação entre o fulereno poroso C36 e a molécula de nitrometano. 37
- Figura 30: Fulereno poroso C36 ao fim do tempo de simulação. 38

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Valor da taxa de reação (k) de combustão de nitrometano.

31

## 1 Introdução

Os combustíveis têm sido desenvolvidos juntamente com o avanço da ciência. Dentre os combustíveis utilizados em motores de alta performance, como carros de corrida e foguetes, o nitrometano se destaca como um dos principais da categoria. O contínuo interesse por viagens espaciais e avanços na área fizeram com que surgissem outros monopropelentes, como a hidrazina. Entretanto, com a atual preocupação ambiental e o foco em redução da emissão de poluentes, o nitrometano torna-se uma das opções mais adequadas. O mecanismo de decomposição térmica do nitrometano tem sido estudado na área de materiais energéticos, pois além de combustível, é a base de explosivos. Além disso, se busca um aumento da eficiência dos combustíveis com o uso de aditivos. Materiais nanoestruturados de carbono têm sido estudados para diversas finalidades devido ao seu grande potencial de aplicação, incluindo o uso como aditivos.

Simulações computacionais em escala molecular vêm ganhando espaço nos últimos anos com o desenvolvimento tecnológico e possibilitam a obtenção de informações detalhadas, difíceis de serem obtidas utilizando técnicas experimentais tradicionais. Simulações de dinâmica molecular, por exemplo, possibilitam o estudo das propriedades e comportamento de estruturas complexas em escala atômica, com o gasto de tempo e recursos financeiros menores quando comparados a trabalhos experimentais. A utilização de experimentos e simulações computacionais de forma sinérgica vem resolvendo uma série de problemas complexos na cinética química e em outras áreas.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de decomposição do nitrometano na presença de nanoestruturas de carbono e comparar a eficiência de diferentes materiais, mais especificamente estruturas de grafeno funcionalizadas (SABOURIN et al., 2009) e os fulerenos porosos (PAUPITZ et al., 2014). Estudos experimentais e computacionais mostram uma boa eficiência do uso do grafeno funcionalizado como aditivo (SABOURIN et al., 2009; ZHANG et al 2014 ). Utilizando simulações de dinâmica molecular com o uso do potencial interatômico ReaxFF, espera-se que a maior quantidade de poros e a presença de mais sítios ativos nos fulerenos porosos acelerem a decomposição do nitrometano e, conseqüentemente, uma maior taxa de reação é esperada.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: primeiramente será apresentada uma revisão bibliográfica sobre combustíveis com ênfase em nitrometano, materiais nanoestruturados de carbono que podem ser usados como

aditivos, e o método de simulação de dinâmica molecular. Na sequência, é apresentada a metodologia e as considerações empregadas nas simulações. Na seção seguinte os resultados são mostrados e discutidos. Por fim, são apresentadas as conclusões tiradas no trabalho.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Nitrometano

A reação química oxidativa de combustão consiste na reação entre o combustível juntamente com o comburente, geralmente o oxigênio, tendo como produtos dióxido de carbono e água. A característica exotérmica da reação de combustão possibilita diversas finalidades desde o fornecimento de calor para sistemas de calefação até energia para movimentar turbinas. Há diversos combustíveis utilizados, dentre eles os obtidos de fonte renovável como o biodiesel, os provenientes do petróleo como a gasolina, diesel, e os formados pela reação química entre dois compostos de diferentes origens como o nitrometano.

Nitrometano é um líquido incolor e viscoso à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Inicialmente era usado em mineração, construção civil e uso militar devido as suas propriedades, como a sensibilidade ao choque, que o classifica como um material explosivo. Atualmente, também é utilizado como intermediário na síntese de fármacos, pesticidas, produtos de limpeza, solvente e em veículos de alta velocidade (LORD-GARCIA, 2014). O Nitrometano foi testado pela primeira vez como combustível de foguete em 1930 na Itália por Crocco (BOYER, 2006). O interesse no uso do nitrometano como combustível de alta performance, foi intensificado recentemente com a necessidade de substituir a hidrazina por um combustível menos tóxico (BOYER, 2007). A molécula de nitrometano, conforme apresentada na Figura 1, é uma das formas mais simples dos combustíveis contendo o grupo funcional nitro (NO<sub>2</sub>).

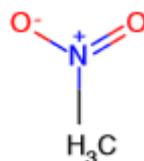
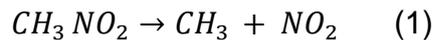


Figura 1: Representação estrutural da molécula de Nitrometano

Assim, é viável conduzir estudos teóricos e experimentais detalhados a respeito do comportamento do nitrometano, inclusive simulações em nível atômico das propriedades químicas e físicas, que são essenciais para o entendimento do processo de ignição, comportamento e estrutura da chama (LIU et al, 2006). Além disso, o nitrometano contém oxigênio na sua molécula, possibilitando uma maior queima de combustível para uma mesma massa de ar quando comparado com outros combustíveis como a gasolina, ocasionando no ganho de potência do motor,

o caracterizando como combustível de alta performance. A reação de combustão do nitrometano pode acontecer sem a utilização de oxigênio, o classificando como um monopropelente. Esta reação ocorre em três etapas, sendo a reação progressivamente mais exotérmica em cada etapa (SABOURIN et al., 2009). A reação de combustão é iniciada pela dissociação unimolecular conforme reação abaixo:



A reação é seguida da conversão de  $NO_2$  em  $NO$  e o radical metil é oxidado. Por último, a redução completa de  $NO$  em  $N_2$  e a formação de outros compostos como  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $H_2$  ocorrendo grande liberação de energia. A primeira etapa de ignição é caracterizada pelo aumento rápido da temperatura para um valor intermediário, dependente da pressão e temperatura inicial (SABOURIN et al., 2009). Segundo Boyer (1999), ocorre um consumo significativo de nitrometano em reações secundárias envolvendo radicais livres. Assim como a reação de combustão é dividida em três etapas, a estrutura da chama também é dividida em três zonas, onde cada uma está associada com a concentração das espécies e temperatura (BOYER, 2007).

A vida útil do motor, geralmente, é reduzida com o uso de nitrometano, portanto é necessária uma preparação adequada para o uso desse combustível. Diversas vezes, para aumento de performance, o nitrometano, devido a sua miscibilidade, pode ser utilizado como um aditivo de outros combustíveis, como o álcool e gasolina, pois aumenta a octanagem.

## 2.2 Aditivos para combustão

Aditivo é uma substância misturada a outra com o objetivo de mudar suas propriedades físicas e/ou químicas. Nas reações químicas, os aditivos são utilizados para acelerar ou retardar a velocidade da reação, havendo possibilidade de sua recuperação quando não são consumidos. Atualmente, com a crescente preocupação com o meio ambiente, buscam-se combustíveis alternativos, como o biodiesel, entretanto a performance destes é menos satisfatória que os tradicionais (SABOURIN et al., 2009). Os aditivos podem ser utilizados nos combustíveis com o objetivo de diminuir a emissão de partículas e aumentar a sua eficiência energética. Esta, por sua vez, está ligada à escolha da substância e à adequada proporção do aditivo.

Na literatura, há diversos aditivos que podem ser utilizados para melhorar a ignição e aumentar as propriedades de performance do combustível, entre os mais tradicionais, a sílica e o hidróxido de alumínio, e alguns mais recentes, como materiais nanoestruturados. Os aditivos nanoestruturados apresentam diversas vantagens em relação aos tradicionais de grande escala devido a sua elevada área superficial em relação ao volume e grande densidade de defeitos e grupos funcionais na superfície. Além disso, os materiais nanoestruturados, em geral, apresentam propriedades óticas que favorecem a transferência de calor por radiação, característica que pode auxiliar na combustão (SABOURIN et al., 2009).

A maioria dos estudos encontrados de aditivos nanoestruturados utilizam metais ou hidróxidos metálicos em escala nano como aditivos, normalmente o alumínio ou a sílica. Esses compostos metálicos além de melhorar a performance de combustíveis, aumentam a quantidade de energia liberada e a taxa de reação de propelentes. Entretanto, o uso de óxidos metálicos como aditivos pode comprometer a performance a longo prazo devido a presença de camadas não energéticas de óxidos nas partículas de combustível e a produção de óxidos sólidos como produto da reação de combustão (SABOURIN et al., 2009). Portanto, é interessante que o aditivo utilizado participe da reação de combustão de forma energética e, quando consumido não gere partículas residuais. Assim, têm sido pesquisados como aditivos, compostos nanoestruturados de carbono como o grafeno e derivados, uma vez que o carbono é consumido na própria combustão.

O grafeno é uma folha plana que apresenta uma estrutura cristalina hexagonal de carbonos de hibridização  $sp^2$ , sendo a unidade fundamental da estrutura do grafite. Outras estruturas de carbono, tais como os nanotubos de carbono e fulerenos, são conceitualmente originadas pelo enrolamento de folhas de grafeno (SABOURIN et al., 2009). A reatividade do grafeno e suas propriedades eletrônicas e mecânicas podem ser alteradas com a inserção de grupos funcionais, tais como grupos hidroxila e hidrogênio (através de oxidação) conforme ilustrado na Figura 2, formando folhas de grafeno funcionalizado. Elas são compatíveis com diversos hidrocarbonetos e propelentes, sem a necessidade de adição de surfactantes, e oferecem uma maior área superficial de reação do que os óxidos metálicos (SABOURIN et al., 2009). Além disso, o grafeno pode aumentar a energia liberada pelo combustível sem gerar produtos extras, pois ele é totalmente consumido na reação de combustão em alta temperatura contendo excesso de oxigênio.

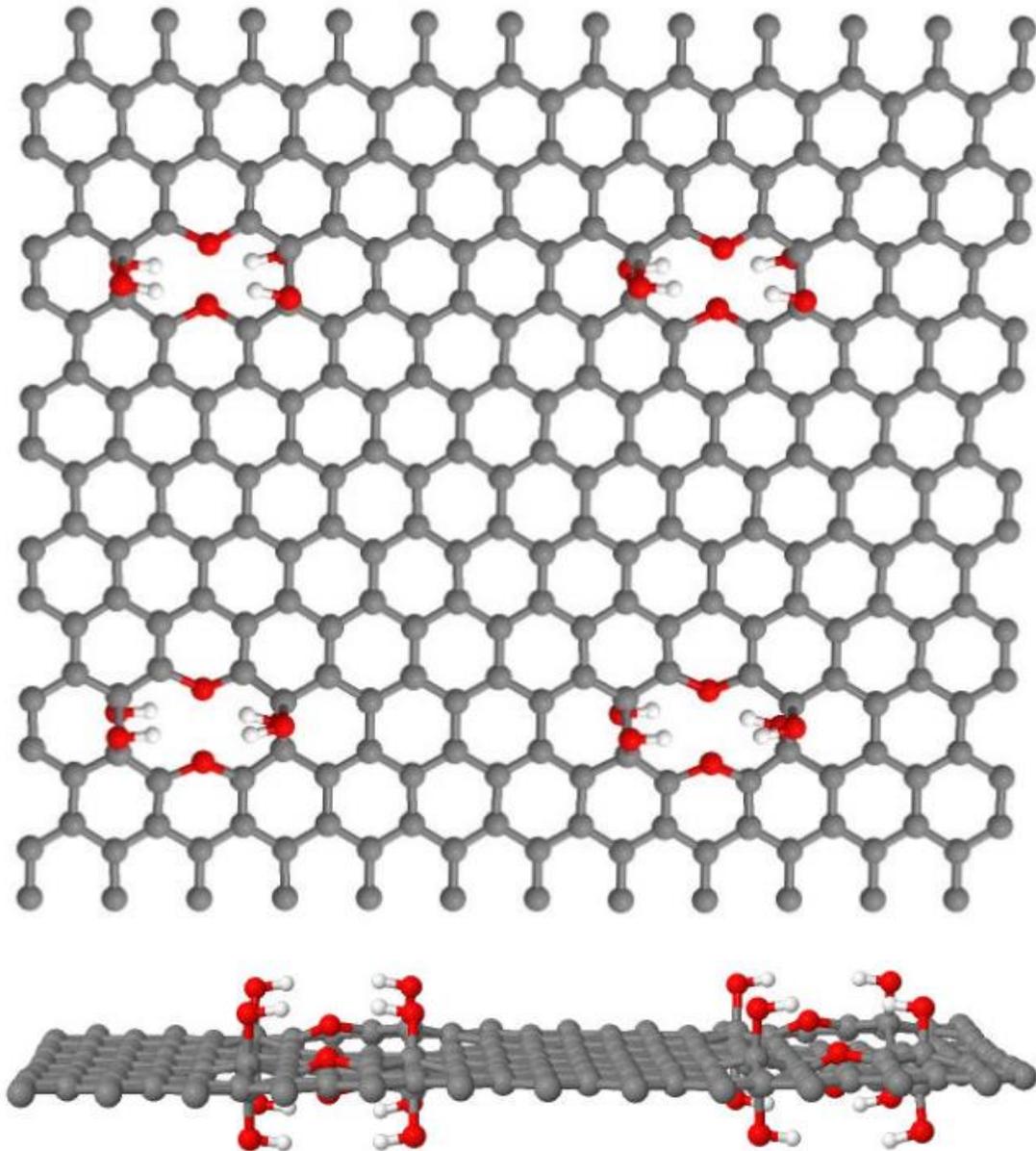


Figura 2: Estrutura molecular da folha de Grafeno de dimensão 2,417 x 2,831 nm, funcionalizado com o grupo hidroxila na vista frontal e lateral.

A aplicação de folhas de grafeno funcionalizadas como aditivo do combustível nitrometano tem resultados positivos no aumento de performance do combustível. Experimentos mostram que a adição de grafeno funcionalizado diminui o atraso na ignição, e aumentam significativamente as taxas de combustão do nitrometano, podendo ser até 175% maior, exibindo uma maior atividade catalítica do que aditivos convencionais como o alumínio e a sílica (SABOURIN et al., 2009). Além disso, esse aditivo torna a combustão mais ambientalmente aceitável, pois não forma novos produtos na reação. Há resultados experimentais que demonstram que esse aditivo diminui a sensibilidade da combustão do nitrometano a pressão, esse é um fator importante ao considerar o aditivo para combustível de motores de

foguete, pois instabilidade na pressão podem levar a uma redução de desempenho do motor (SABOURIN et al., 2009).

Há, na literatura, além dos trabalhos experimentais, estudos através de simulações de dinâmica molecular que oferecem um entendimento complementar do uso de grafeno como aditivo na combustão de nitrometano. Simulações de dinâmica molecular utilizando o potencial ReaxFF demonstraram que folhas de grafeno com ou sem os grupos funcionais aumentam a taxa de reação da combustão do nitrometano em determinadas circunstâncias e, devido ao aquecimento, algumas moléculas ativas do combustível são absorvidas nos grafenos formando ligações  $sp^2$  (ZHANG et al., 2014). Assim, a atividade catalítica é totalmente dependente da densidade, estando relacionada aos mecanismos da reação e dos sítios ativos do grafeno.

Os fulerenos são formas moleculares alotrópicas de carbono, com estrutura poliédrica oca com hibridização  $sp^2$ , que foram descobertas em 1985 pelos cientistas H. W. Kroto, R. F. Curl and R. E. Smalley, e lhes rendeu o Prêmio Nobel em Química em 1996 (KAUR et al., 2016). Uma classe de materiais similares aos fulerenos convencionais, mas geradas a partir de lâminas de grafeno poroso, contendo assim poros de dimensões variadas, foram introduzidas recentemente, chamados de fulerenos porosos (PAUPITZ et al., 2014). Alguns exemplos são mostrados nas Figuras 3 a 5, chamados de fulerenos porosos C60, C20 e C36, contendo, respectivamente, 60, 20 e 36 unidades fundamentais da folha de grafeno poroso antes de ser enrolado. As estruturas de fulerenos apresentam propriedades eletrônicas e estruturais interessantes, variando em formato (PAUPITZ et al., 2014). Espera-se que os defeitos intrínsecos da superfície dos fulerenos favoreçam o uso deste como aditivo da combustão do nitrometano, como será estudado neste trabalho.

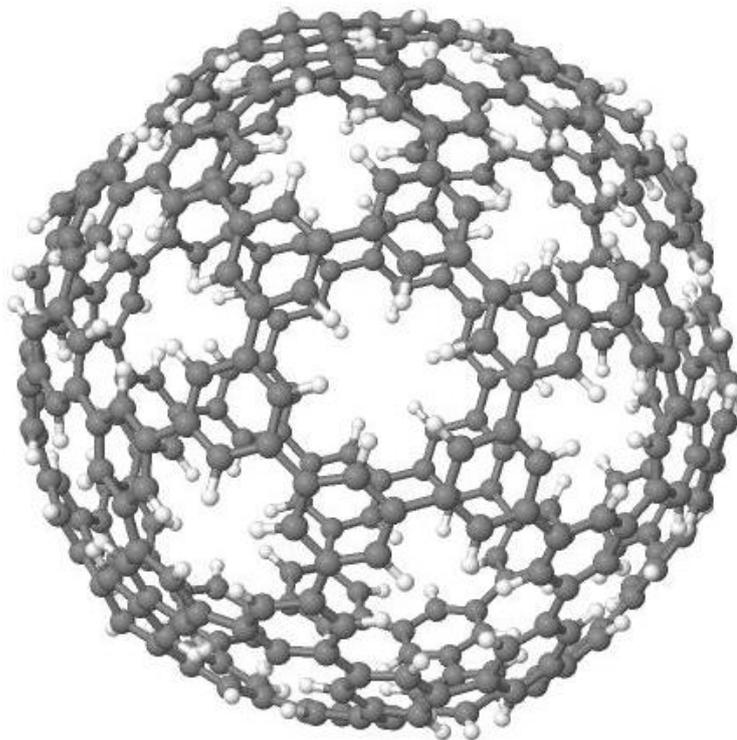


Figura 3: Estrutura molecular do fulereno poroso C60.

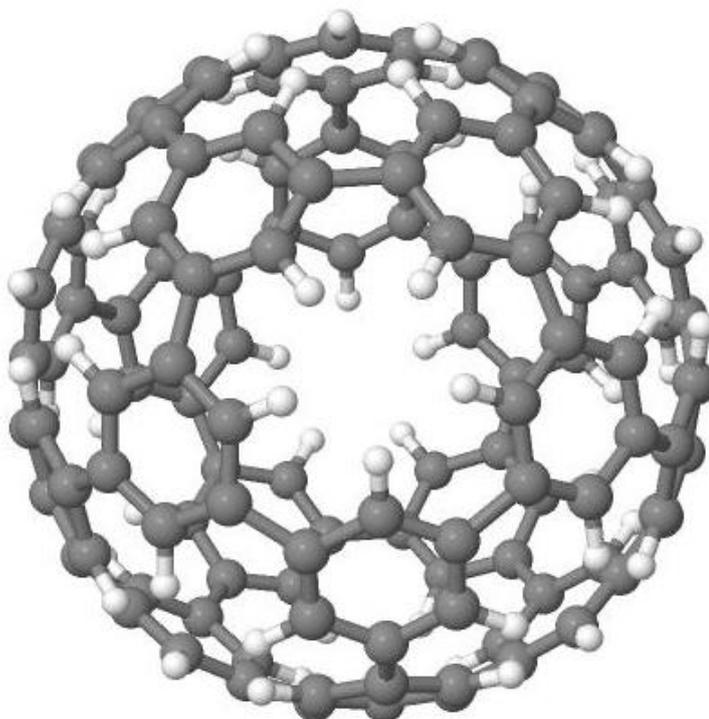


Figura 4: Estrutura molecular do fulereno poroso C20.

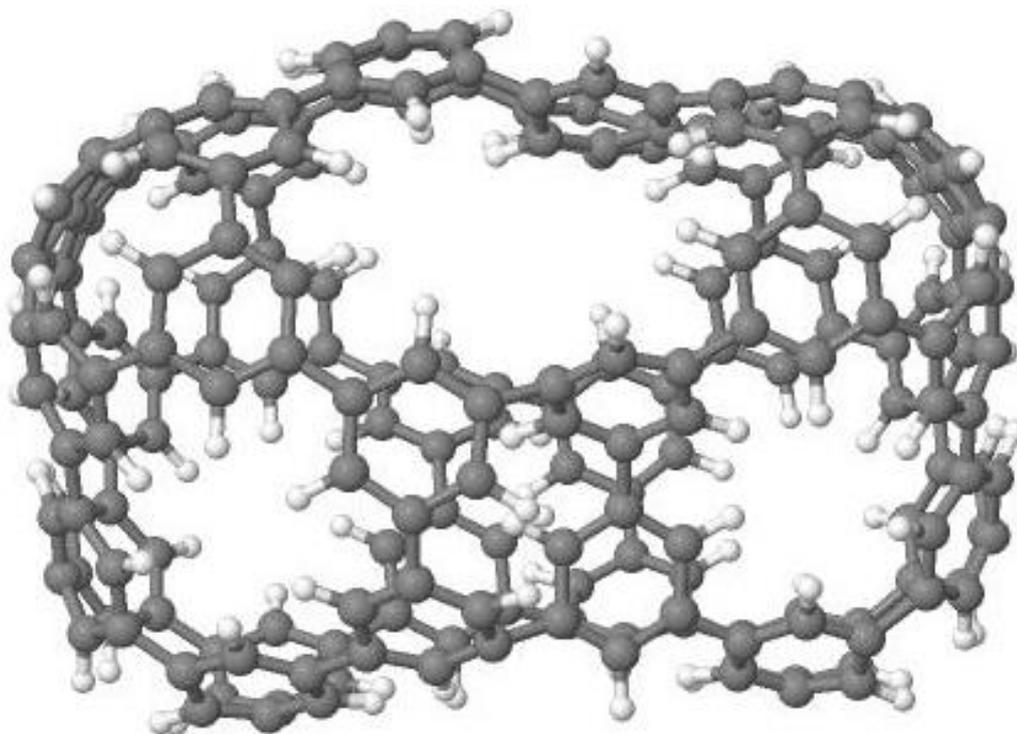


Figura 5: Estrutura molecular do fulereno poroso C36.

### 2.3 Simulações de dinâmica molecular

Dinâmica molecular é uma técnica de simulação computacional que permite a análise de sistemas em escala molecular. Esse método permite calcular trajetórias atômicas do sistema, reproduzindo fenômenos físicos de repulsão e atração, presentes em todos os estados da matéria: sólido, líquido e gasoso (RAPAPORT, 2004). Assim, é possível prever e entender diversos fenômenos nesta escala e ajudar a compreender o sistema a nível macroscópico. Essa ferramenta auxilia a observação e compreensão, de forma detalhada de sistemas, em que as informações são de difícil obtenção em técnicas experimentais tradicionais. Sua evolução e aplicação em problemas nas mais diversas áreas (química, física, biologia, engenharia etc.) vem acompanhando o desenvolvimento acelerado da capacidade de processamento dos computadores e sua maior disponibilidade.

O método de Dinâmica Molecular considera que cada átomo do sistema é caracterizado como um corpo pontual de massa que segue a mecânica clássica. Ele consiste na integração da equação clássica de movimento (segunda lei de Newton), para um sistema de  $N$  corpos que interagem entre si de acordo com potenciais interatômicos, conforme as seguintes equações:

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

$$F_{ij} = -\frac{\partial U_i(r_{ij})}{\partial(r_{ij})} \quad (3)$$

$$v_i = \frac{dr_i}{dt} \quad (4)$$

onde  $m_i$  é a massa da partícula  $i$ ,  $r_i$  o vetor das posições;  $t$  o tempo;  $v_i$  o vetor das velocidades,  $r_{ij}$  a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ ,  $F_{ij}$  a força de interação entre  $i$  e  $j$  sendo  $F_{ij} = F_{ji}$ , e  $U_i(r_{ij})$  o potencial de interação entre  $i$  e  $j$ .

O sistema de equações diferenciais (EDOs) descreve o movimento de cada partícula, e é resolvido através de um método de integração numérica. Há diversos algoritmos de integração numérica, que diferem entre si pela aplicação, eficiência, complexidade e precisão. A consideração mais importante na escolha do algoritmo a ser utilizado é a conservação de energia e a capacidade de reversibilidade do tempo e do espaço (RAPAPORT, 2004).

Os métodos mais utilizados na resolução numérica de EDOs em simulações de dinâmica molecular são os chamados de *Leapfrog* e *Verlet*. Esses métodos são algebricamente equivalentes e necessitam uma pequena capacidade de armazenamento de dados (RAPAPORT, 2004). O método de Verlet é muito utilizado por conservar bem a energia e outras propriedades do sistema. O algoritmo relacionado ao método de Verlet se chama *velocity Verlet* e suas equações iterativas são as seguintes:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)\Delta t^2}{2} + O(\Delta t^4) \quad (5)$$

$$v(t + \Delta) = v(t) + \frac{\Delta t}{2}(a(t) + a(t + \Delta t)) \quad (6)$$

Essas reações são resultantes das equações clássicas de movimento, a partir da expansão em série de Taylor em termos de  $r(t)$  e suas derivadas,  $v(t)$  e  $a(t)$ , no instante  $t$  em termos do intervalo de tempo,  $\Delta t$ . O passo de tempo utilizado irá depender da escala de tempo associado aos fenômenos estudados, deve atender aos requisitos do método e ter um custo computacional aceitável.

## 2.4 Potenciais interatômicos

Potencial interatômico clássico, ou campo de força, é uma função empírica com os parâmetros ajustados que descrevem a interação entre as moléculas do sistema (interações intermoleculares ou ligações químicas). Existem diversos potenciais, na literatura, desenvolvidos para sistemas constituídos por sólidos iônicos, moléculas biológicas, polímeros, metais entre outros sistemas (LEE, 2012). Esses potenciais interatômicos possuem parâmetros empíricos estimados a partir de dados

experimentais ou cálculos de primeiros princípios utilizando-se de propriedades como as energias de formação e ativação, a geometria molecular, entre outras (RAPAPORT, 2004).

A seleção do potencial adequado ao sistema a ser trabalhado deve ser baseada no sucesso em aplicações prévias e testes de validação, onde são feitas comparações entre os resultados teóricos e os computacionais. Os potenciais são parametrizados para simular corretamente os sistemas e prever propriedades específicas e, assim, um mesmo potencial pode apresentar diferentes parametrizações. Portanto, a eficiência do potencial está diretamente relacionada ao conjunto de parâmetros utilizados para determinada tarefa. Geralmente, obtêm-se resultados mais precisos quando se estuda sistemas/propriedades semelhantes às utilizadas para parametrização.

Além dos potenciais empíricos, há os métodos de estrutura eletrônica (primeiros princípios) que não utilizam dados experimentais, baseados em princípios de mecânica quântica. Apesar de apresentarem alta precisão nas soluções, seus custos computacionais são elevados e suas aplicações são limitadas a poucas centenas de átomos. Um potencial interatômico clássico corretamente parametrizado pode ter a mesma precisão com um custo operacional muito inferior, e permite a resolução de sistemas na ordem de milhões de átomos.

Os potenciais interatômicos clássicos podem ser classificados em potenciais de pares (*pair potentials*) e potenciais de muitos corpos (*many-body potentials*). Em potenciais de pares, as interações são calculadas entre pares de átomos e é assumido que todas as interações são idênticas. A posição/orientação dos átomos vizinhos não influencia na energia potencial, e esta depende apenas da distância entre eles. O potencial de pares mais conhecido é o de Lennard-Jones, caracterizado por descrever interações intermoleculares por forças de van der Waals, e utilizado para descrever gases nobres e sólidos de estrutura FCC (LEE, 2012). O potencial de Lennard-Jones é um modelo simples e eficaz para sistemas com moléculas pequenas (RAPAPORT, 2004).

O potencial de Lennard-Jones, assim como os outros potenciais de pares, apresentam baixo custo computacional quando comparado aos potenciais de muitos corpos. Entretanto, potenciais de pares não são adequados para sistemas com estruturas covalentes de baixa densidade, pois estas se mostram instáveis (MINKIN et al., 2017). A maioria dos sistemas de interesse, em moléculas e sólidos,

a interação entre dois átomos é afetada pelos vizinhos, tornando os potenciais de pares insuficientes para descrição das interações.

Os potenciais de muitos corpos consideram a forma com que cada átomo do sistema irá interagir com os demais levando em conta a posição relativa dos átomos vizinhos. Esses potenciais descrevem as mudanças nas propriedades mecânicas dos sólidos causadas pela interação de átomos vizinhos, como por exemplo, as propriedades elásticas (RAPAPORT, 2004). Os potenciais de muitos corpos, quando comparados aos de pares, apresentam maior precisão e são capazes de descrever as propriedades mecânicas e dos fenômenos de transporte de materiais mais complexos (MINKIN et al., 2017). Assim, a aplicação dos potenciais de muitos corpos é possível para uma ampla quantidade de sistemas como metais, sólidos covalentes, polímeros, nanoestruturas de carbono entre outros.

Existem diversos potenciais de muitos corpos na literatura e estão disponíveis em pacotes de simulação, que diferem entre si pela complexidade das equações e aplicabilidade. Alguns destes, conhecidos como potenciais reativos, descrevem o rompimento e a formação de ligações, podendo ser empregados no estudo de reações químicas com um custo muito inferior à métodos quânticos. O ReaxFF (*Reactive Force Field*) é um potencial interatômico reativo bastante versátil e aplicado a uma grande variedade de sistemas, desde combustão de hidrocarbonetos a catalisadores metálicos. O potencial ReaxFF permite a simulação de reações na interface entre fases sólida, líquida e gasosa (SENFLE et al., 2016). Além disso, ele descreve os efeitos da polarização ao considerar nos cálculos a geometria da estrutura carregada (CHENOWETH et al., 2008). Este potencial calcula a energia baseado no conceito de ordem de ligação (*bond order*), onde a energia é dividida em diversas contribuições parciais:

$$E_{sistema} = E_{ligação} + E_{over} + E_{angular} + E_{torsão} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (7)$$

A energia do sistema, representada por  $E_{sistema}$ , é a combinação dos termos de energia das interações eletrostáticas de van der Waals ( $E_{vdWaals}$ ) e Coulomb ( $E_{Coulomb}$ ) e os relacionados à ligação química (SENFLE et al, 2016), onde,  $E_{ligação}$  é o termo relativo a energia de ligação entre os átomos,  $E_{over}$  é o termo de correção para evitar que a ordem de ligação seja superestimada, e  $E_{angular}$  e  $E_{torsão}$  são os termos relativos aos ângulos de ligação.

O potencial ReaxFF simula ambientes reativos que podem conter de centenas a milhares de átomos. É um potencial muito popular, pois é eficiente para sistemas

grandes sem elevado custo computacional, pois a ordem de ligação é calculada a partir da posição relativa entre os átomos em cada passo da simulação (CHENOWETH et al., 2008). Existem, na literatura, diversas parametrizações para o potencial, obtidas ao determinar o conjunto de parâmetros que minimiza a equação erro abaixo:

$$Erro = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(x_{i,QM} - x_{i,ReaxFF})}{\sigma} \right]^2 \quad (8)$$

Onde  $x_{QM}$  é o valor de uma propriedade calculada por mecânica quântica,  $x_{ReaxFF}$  é o parâmetro calculado pelo ReaxFF e  $\sigma$  é a sensibilidade definida. Além das parametrizações existentes, há variações do ReaxFF que buscam melhorar a descrição do potencial. Entre as variações está o ReaxFF-Ig, que busca melhorar a descrição das forças de dispersão:

$$E_{ReaxFF-Ig} = E_{ReaxFF} + E_{Ig} \quad (9)$$

Onde  $E_{Ig}$  é o termo de correção de grande alcance (*long-range-correction term*) descrito pelo modelo abaixo (LIU et al., 2011) :

$$E_{Ig} = - \sum_{i,j,i < j}^N \frac{C_{Ig,ij}}{r_{ij}^6 + dR_{eij}^6} \quad (10)$$

Na Equação 10,  $r_{ij}$  é o raio entre dois átomos  $i$  e  $j$ ,  $R_{eij}$  é a distância de equilíbrio da Força de van de Waals entre os mesmos,  $C_{Ig,ij}$  é o parâmetro de correção da dispersão de energia. Segundo LIU et al. (2011), o ReaxFF-Ig, quando comparado a resultados experimentais, é eficaz para descrever sistemas onde interações de longo alcance são significativas na estabilidade da estrutura do material, como em grafite e polietileno.

### 3 Metodologia Computacional

O estudo em questão foi realizado através de simulações de dinâmica molecular utilizando o software de código aberto LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). Este é muito versátil e possui uma grande variedade de potenciais interatômicos, permitindo conduzir simulações para materiais em estado sólido, como metais e semicondutores, biomoléculas, polímeros e outros. As simulações foram rodadas de forma paralela no cluster Gauss do Centro de Supercomputação da UFRGS (CESUP), empregando tipicamente 16 processadores de forma simultânea.

Segundo ZHANG et al., (2014), na modelagem da reação de combustão por simulação molecular, além de condições adequadas para ocorrer, é necessária a utilização de estruturas adequadas. Partindo-se de uma molécula de nitrometano, ilustrada na Figura 6, foi construída uma caixa de simulação com duzentas moléculas de nitrometano (Figura 7). A molécula de nitrometano foi replicada de forma periódica com o auxílio do software OVITO (Open Visualization Tool). O OVITO é um software de visualização e análise de dados de simulações a nível atômico. Ele transforma as coordenadas dos átomos em representação gráfica possibilitando uma análise visual desde moléculas individuais até trajetórias dinâmicas de sistemas complexos.

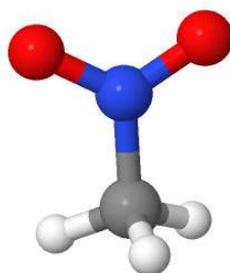


Figura 6: Estrutura molecular do nitrometano.

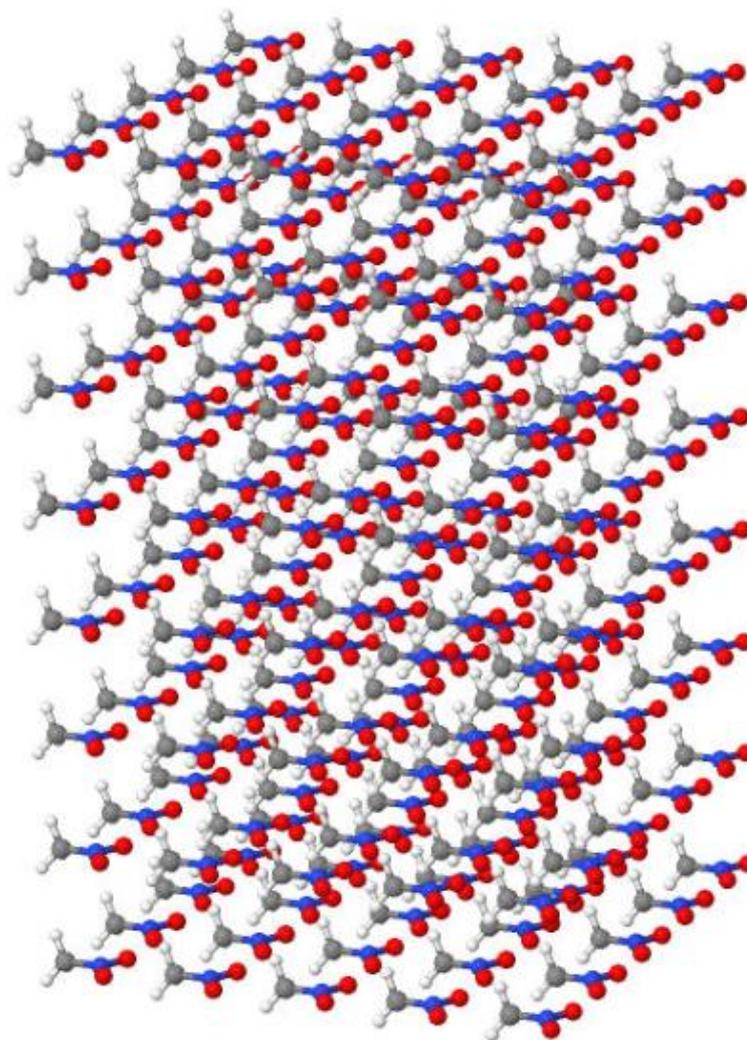


Figura 7: Caixa de simulação contendo 200 moléculas de nitrometano (NM).

Folhas de grafeno com dimensão de 2,417 x 2,831 nm, contendo 280 átomos de carbono, foram usadas nas simulações como aditivo para combustão de nitrometano, contendo defeitos e grupos funcionais passivando átomos sub-coordenados (hidrogênio ou grupos hidroxila). A adição de grupos funcionais no grafeno foi feita com o auxílio do software de visualização Jmol, que apresenta funcionalidades similares ao OVITO. Este software permite a geração de arquivos de extensão .xyz, onde são escritas as coordenadas atômicas, e a visualização das trajetórias de forma animada permitindo observar o que ocorre durante a simulação. Além das folhas de grafeno funcionalizadas, foram utilizados os fulerenos porosos C20 e C36, contendo 120 e 216 átomos de carbono, respectivamente (ilustrados nas Figuras 4 e 5), como aditivos. Com objetivo de manter a proporção similar entre as moléculas de carbono e nitrometano nas simulações com fulerenos, foram utilizadas duas moléculas de fulerenos porosos C20. O Jmol foi utilizado para a imersão das nanoestruturas de carbono como aditivo na célula de nitrometano.

Assim, foram construídos cinco sistemas diferentes, como mostrado nas Figuras 7 a 11.

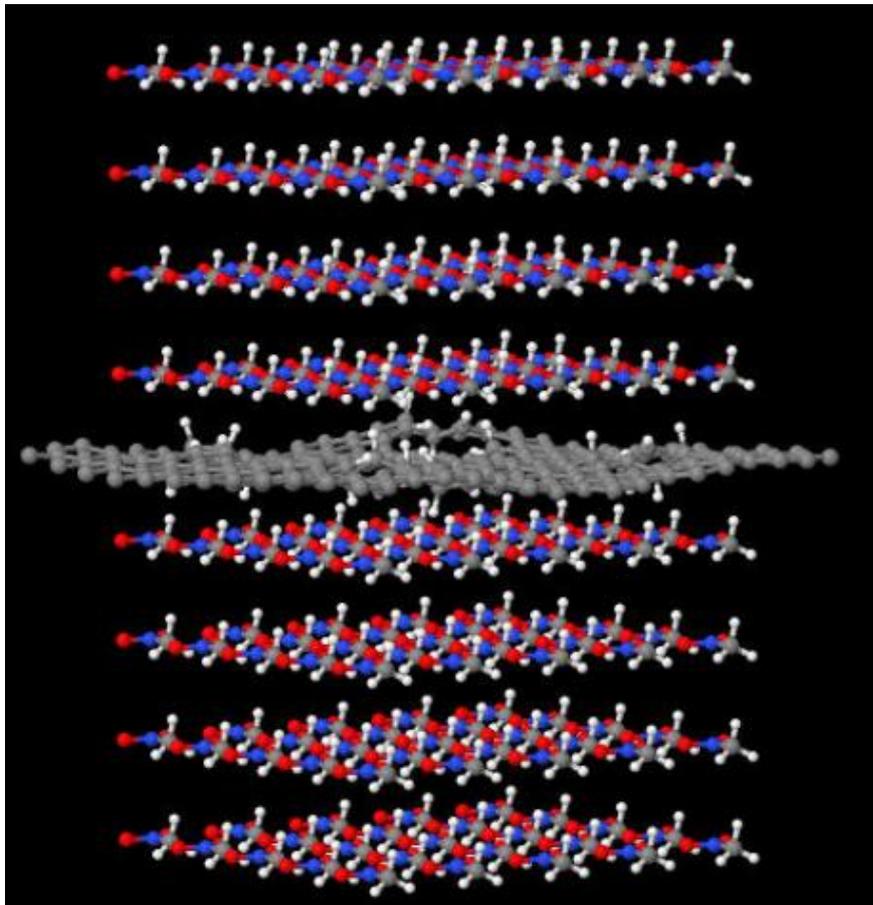


Figura 8: Caixa de simulação contendo uma folha de grafeno funcionalizado com hidrogênio imerso em 200 moléculas de nitrometano (NM/GFH).

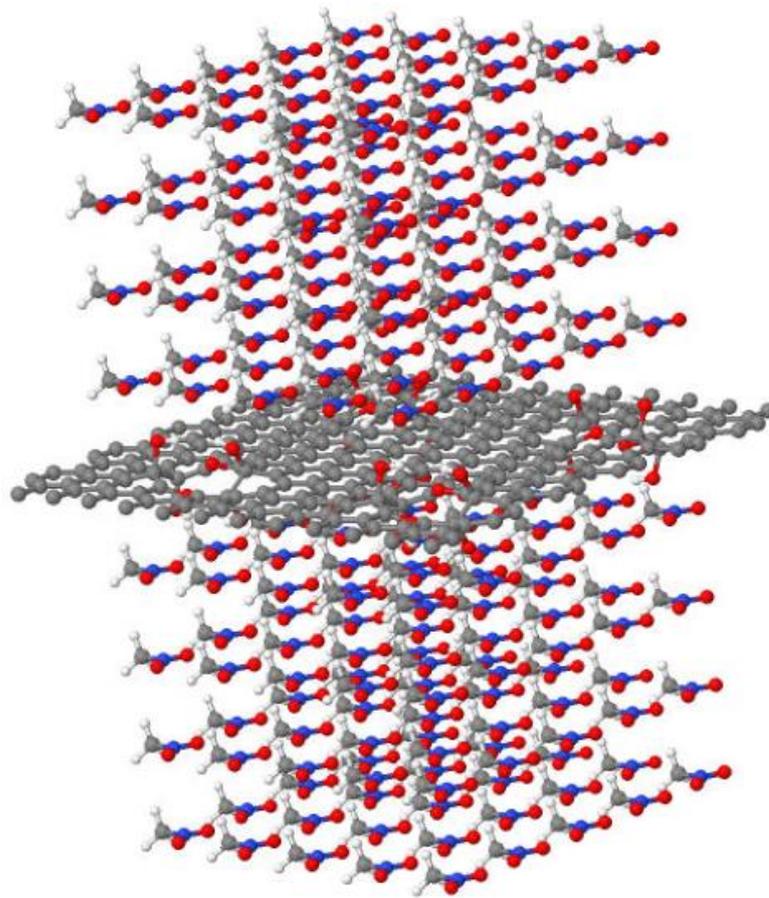


Figura 9: Caixa de simulação contendo uma folha de grafeno funcionalizado com o grupo hidroxila imerso em 200 moléculas de nitrometano (NM/GFOH).

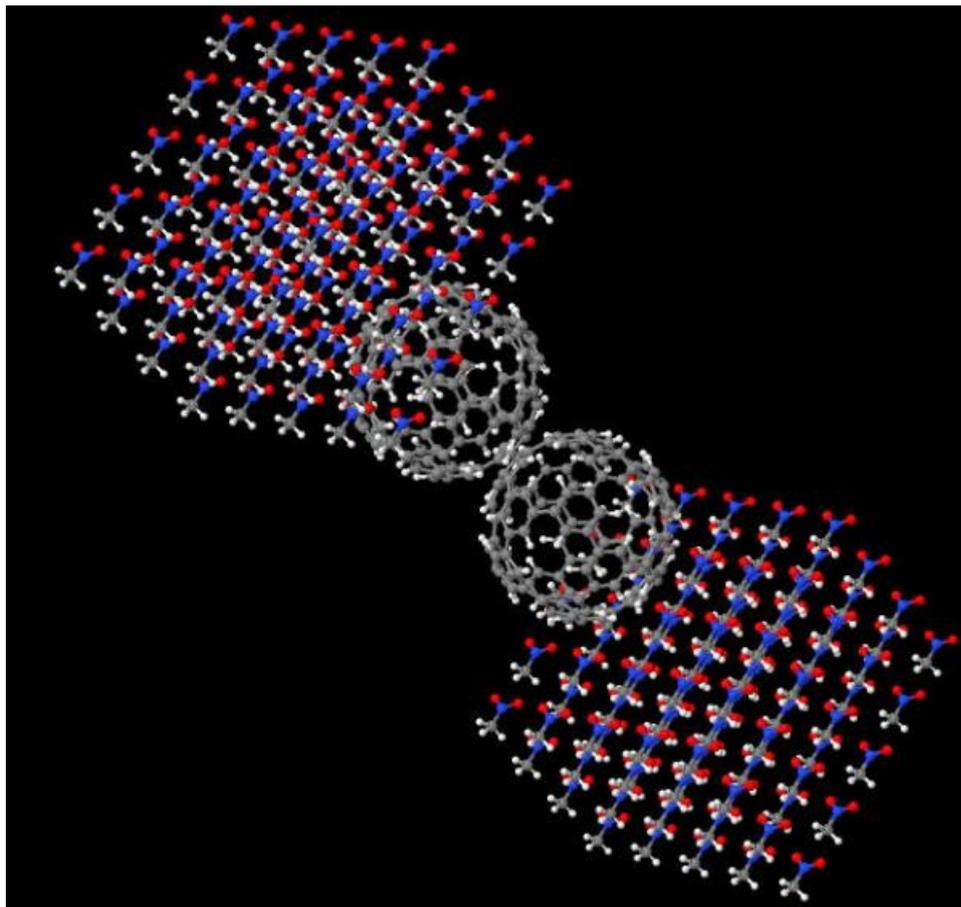


Figura 10: Caixa de simulação contendo duas estruturas de fulereno poroso C20 imerso em 200 moléculas de nitrometano (NM/C20).

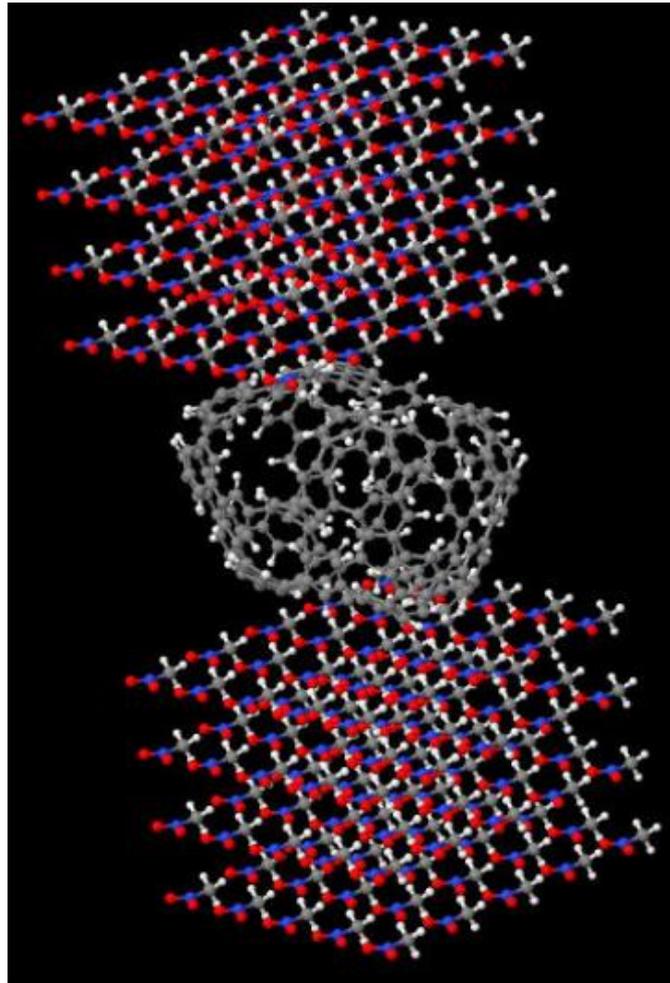


Figura 11: Caixa de simulação contendo duas estruturas de fullereno poroso C36 imerso em 200 moléculas de nitrometano (NM/C36).

A metodologia empregada nas simulações para o estudo da decomposição das moléculas de nitrometano foi baseada na apresentada por ZHANG et al. (2014). Nas simulações foi utilizado o potencial de interação ReaxFF-Ig, conforme implementado no pacote LAMMPS. Esta variação do potencial interatômico do tipo ReaxFF permite simular a transição de materiais energéticos na região da chama, onde a reação de combustão ocorre.

As células apresentadas nas Figuras 7 a 11 foram submetidas ao mesmo processo de simulação. As simulações realizadas podem ser divididas em três etapas principais: “relaxação” ou estabilização do sistema, reprodução da densidade e reação de combustão ou decomposição do nitrometano. As simulações de “relaxação” são realizadas para estabilizar o sistema, garantindo que as ligações das estruturas inicialmente construídas não se quebrem antes do tempo. A relaxação ocorre em temperaturas brandas de 300K para a estabilização da energia potencial antes das simulações do estudo.

As simulações de reprodução de densidade foram realizadas com o objetivo de definir as dimensões das caixas de simulação. A densidade do nitrometano é importante para a reatividade do mesmo de acordo com ZHANG et al. (2014). A obtenção da densidade de interesse foi feita através da variação da dimensão da caixa em z, mantendo-se as dimensões laterais constantes.

Partindo-se do sistema estabilizado e com o tamanho da caixa definido, garantindo a densidade adequada do sistema, foram realizadas as simulações de reação de combustão ou decomposição do nitrometano. Essas simulações foram conduzidas a altas temperaturas, 2400K e 3000K, que é o intervalo de temperatura da região da chama, onde as reações de combustão acontecem. Estas temperaturas foram as mesmas usadas por ZHANG et al. (2014). Assim, sem o uso da rampa de temperatura, é possível observar o comportamento da reação de combustão do nitrometano na região da chama, evitando-se que a decomposição ocorra em temperaturas intermediárias.

Nas simulações foi utilizado o *ensemble* NVT, que corresponde a número canônico de partículas (N), volume (V) e temperatura (T). O *ensemble* NVT mantém o número de partículas, a temperatura e volume constantes durante as simulações. Os algoritmos utilizados para manter essas propriedades constantes são chamados de termostatos. Nas simulações realizadas foi utilizado o termostato de Nosé-Hoover (ZHANG et al., 2014). As simulações foram conduzidas com o passo de tempo de 0,1 femtosegundo ( $10^{-16}$  s), apropriada às estruturas e propriedades estudadas, e consistiram em dois milhões de interações na temperatura da chama.

As simulações realizadas no software LAMMPS e rodadas no cluster Gauss do CESUP necessitam de quatro arquivos de entrada. O arquivo de submissão com a quantidade de processadores que serão utilizados na simulação, o arquivo com as configurações da simulação, um arquivo da descrição do potencial de interação e o arquivo com os elementos e suas coordenadas iniciais. Os resultados das simulações são descritos em dois arquivos que são atualizados a cada passo de tempo: o arquivo de extensão .xyz, que é atualizado com as coordenadas dos átomos, e o arquivo de saída, onde as propriedades do sistema são registradas. Além desses arquivos padrões de simulações, nesse estudo, o arquivo de extensão .species foi gerado para o registro das espécies presentes no sistema ao longo do tempo. Os resultados do arquivo de saída com extensão .species foram analisados com o auxílio do software de computação numérica Scilab. Através desses resultados foi possível calcular a taxa de reação inicial através da regressão linear

---

de dados referentes à contagem de moléculas de nitrometano em função do tempo, nos pontos relativos ao início da degradação.

## 4 Resultados

Conforme discutido no capítulo de introdução, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito de aditivos nanoestruturados de carbono na reação de combustão do nitrometano. Também tentou-se identificar se algum dos aditivos empregados (grafeno funcionalizado ou fulereno poroso) apresentavam eficiência. Foram conduzidas simulações da decomposição do nitrometano em duas temperaturas, 2400 K e 3000 K. Primeiramente é mostrado o comportamento do nitrometano puro, avaliando a influência da densidade e temperatura. Na sequência, estuda-se a influência da adição das nanoestruturas de carbono. Por fim, são apresentados e discutidos os resultados do coeficiente de decomposição do nitrometano.

### 4.1 Nitrometano puro

A estrutura inicial, apresentada na Figura 7, foi submetida à etapa de relaxação e teve o tamanho da caixa de simulação ajustado a duas densidades, 1,14 g/cm<sup>3</sup> e 1,90 g/cm<sup>3</sup>, na temperatura de 300 K. Na sequência, tais foram submetidas a temperaturas de 2400 K e 3000 K conforme realizado no estudo de Zhang et al (2014). O nitrometano puro a temperatura ambiente (27°C) tem densidade de 1,14g/cm<sup>3</sup> e a temperatura da chama é 2400 K.

Nas Figuras 12 e 13, têm-se gráficos do número de moléculas presentes em função do tempo para as diferentes condições estudadas. A dependência da taxa de degradação com a densidade e temperatura é evidente nestes gráficos.

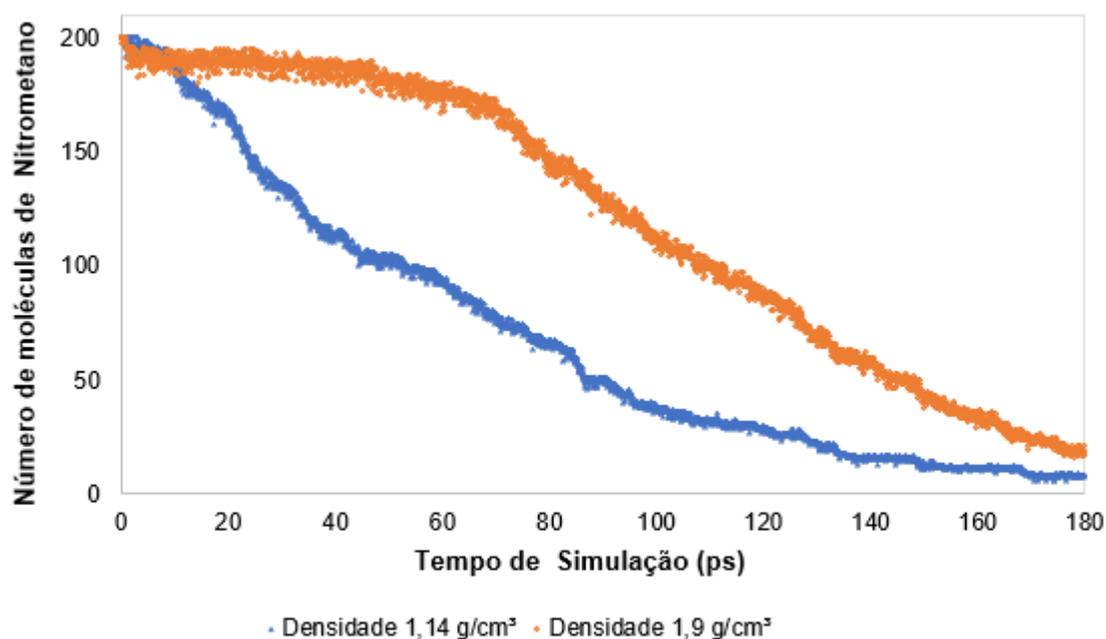


Figura 12: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano nas densidades de 1,14 g/cm<sup>3</sup> e 1,9 g/cm<sup>3</sup> em função do tempo de simulação na temperatura de 2400 K, no sistema contendo nitrometano (NM).

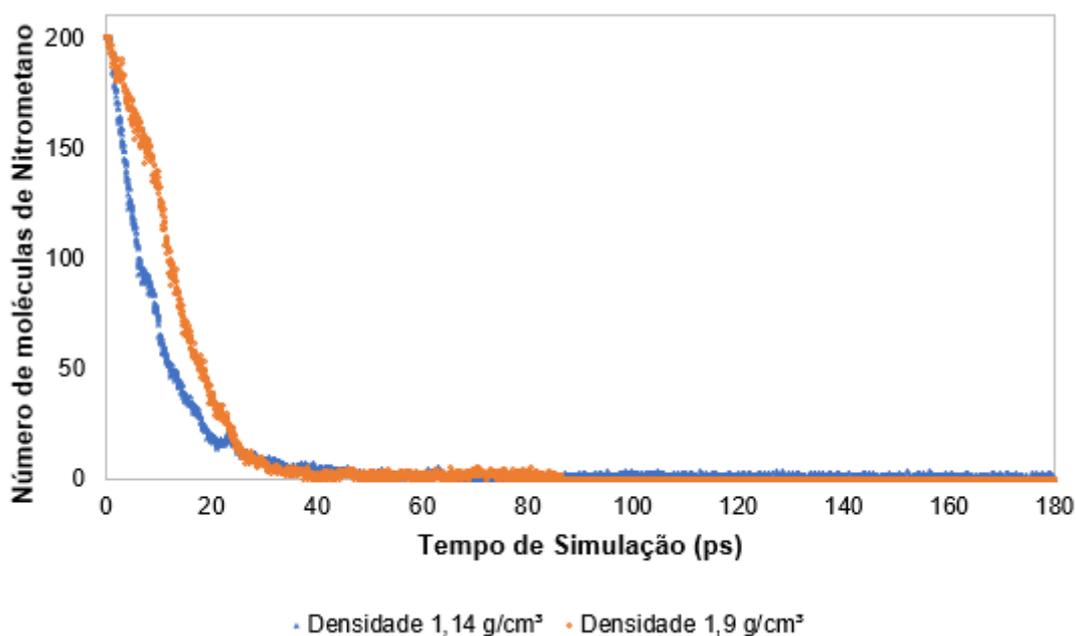


Figura 13: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano nas densidades de 1,14 g/cm<sup>3</sup> e 1,9 g/cm<sup>3</sup> em função do tempo de simulação na temperatura de 3000 K, no sistema contendo nitrometano (NM).

O aumento de densidade está relacionado a uma diminuição na taxa de reação, ou seja, a reação de combustão do nitrometano puro não é favorecida pela compressão do sistema. Segundo ZHANG et al. (2014), uma menor densidade permite um maior espaço livre no nitrometano líquido, que é favorável ao rompimento da ligação C-NO<sub>2</sub>, levando conseqüentemente a uma maior taxa inicial

de degradação do nitrometano, pois  $\text{NO}_2$  é o principal reagente intermediário. Na Figura 14, é mostrado um gráfico da composição do sistema (somente destacando a espécie de maior interesse) em função do tempo para as simulações a 2400K, evidenciando a maior formação do  $\text{NO}_2$  na densidade mais baixa.

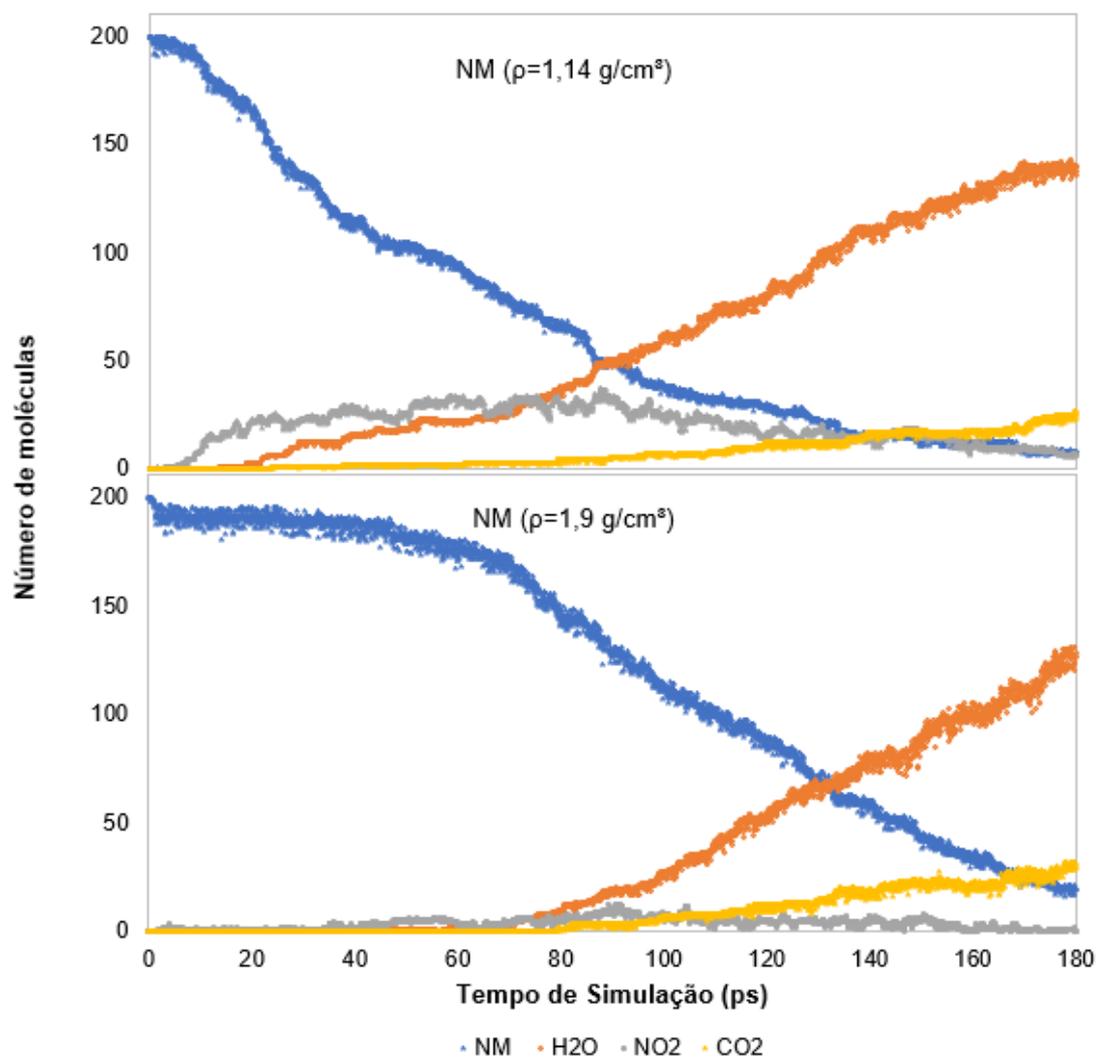


Figura 14: Gráfico da evolução da formação das espécies  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{CO}_2$  e desaparecimento de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  em função do tempo de simulação na temperatura de 2400 K, no sistema contendo nitrometano (NM).

Para evidenciar o comportamento da reação de combustão com a temperatura, foram analisados os resultados na densidade com maior taxa de reação, conforme ilustrado na Figura 15. É possível observar a relação direta do aumento da taxa de

reação com aumento da temperatura.

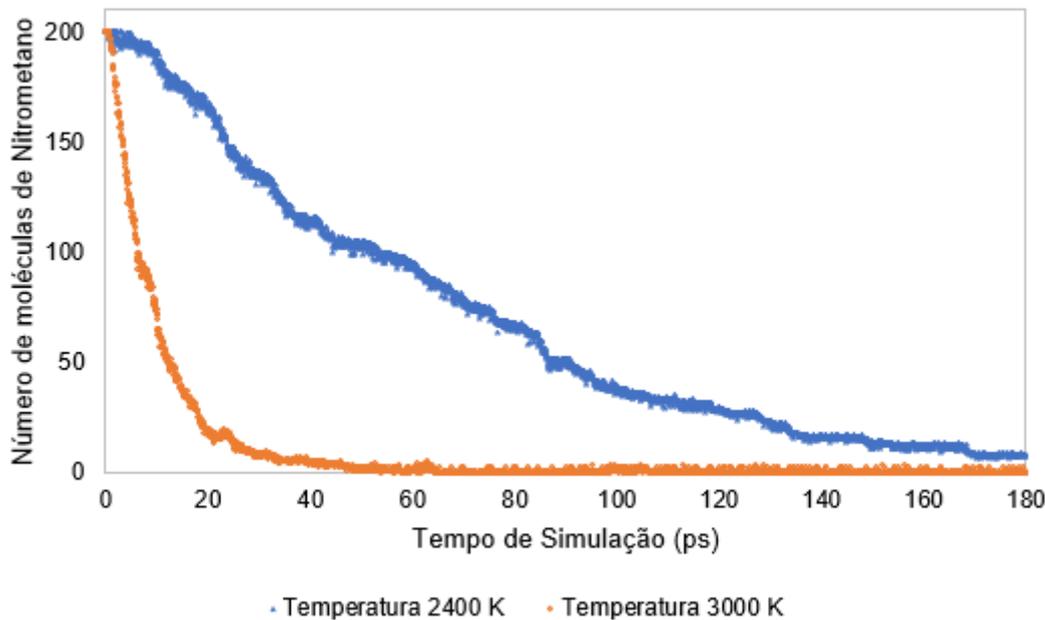


Figura 15: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano nas temperaturas de 2400 K e 3000 K em função do tempo de simulação na densidade de  $1,14 \text{ g/cm}^3$ , no sistema contendo nitrometano (NM).

## 4.2 Nitrometano com adição de grafeno

Simulações da combustão de nitrometano com a presença de folha de grafeno funcionalizada foram realizadas nas mesmas condições de densidade e temperatura utilizadas para as simulações do nitrometano puro. Experimentalmente, a folha de grafeno seria adicionada ao nitrometano líquido. Para simular esse comportamento e manter a densidade do sistema, foi adicionado 3,4 nm ao tamanho da caixa no eixo z (equivalente à espessura efetiva da lâmina), antes de aquecer o sistema para a temperatura da chama.

Esperava-se que a presença do grupo hidroxila na folha de grafeno iria fornecer oxigênio à reação de combustão e, conseqüentemente, um aumento na taxa de degradação do nitrometano. Entretanto, a adição da folha de grafeno funcionalizado não alterou significativamente a taxa de reação de combustão na densidade de  $1,14 \text{ g/cm}^3$ , como é possível observar nas Figuras 16 e 17. Esse comportamento está conforme o observado no nitrometano puro em baixa densidade, pois há mais espaços livres e provavelmente a interação com o grafeno é menor.

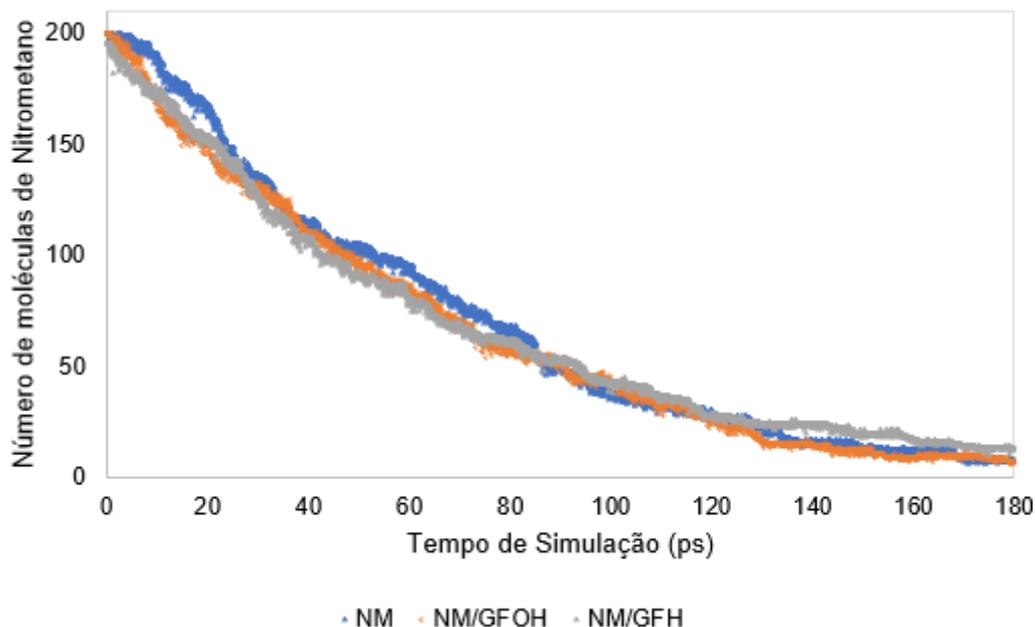


Figura 16: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de  $1,14 \text{ g/cm}^3$  e temperatura de  $2400 \text{ K}$ , nos sistemas contendo grafenos funcionalizados imersos em nitrometano.

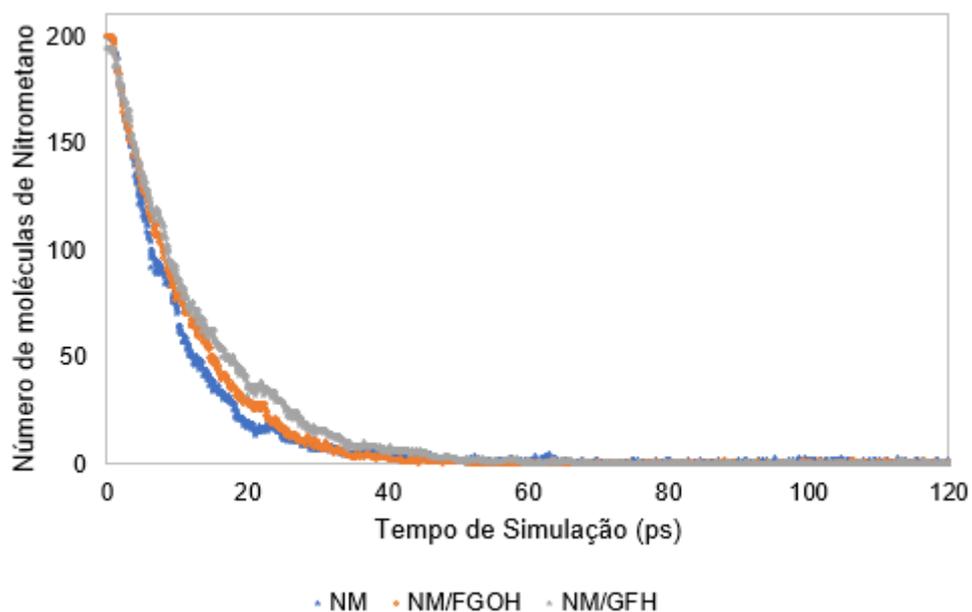


Figura 17: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de  $1,14 \text{ g/cm}^3$  e temperatura de  $3000 \text{ K}$ , nos sistemas contendo grafenos funcionalizados imersos em nitrometano.

As folhas de grafeno funcionalizadas com os grupos hidroxila e hidrogênio não apresentaram diferença significativa para a menor densidade. Assim, as simulações na densidade de  $1,9 \text{ g/cm}^3$  foram conduzidas com a adição da folha de grafeno funcionalizado com o grupo hidroxila.

Na maior densidade, foi possível observar o efeito da temperatura e do grafeno funcionalizado sobre o nitrometano. A influência da adição do grafeno funcionalizado na temperatura de 3000 K não é muito significativa, conforme é ilustrado na Figura 18.

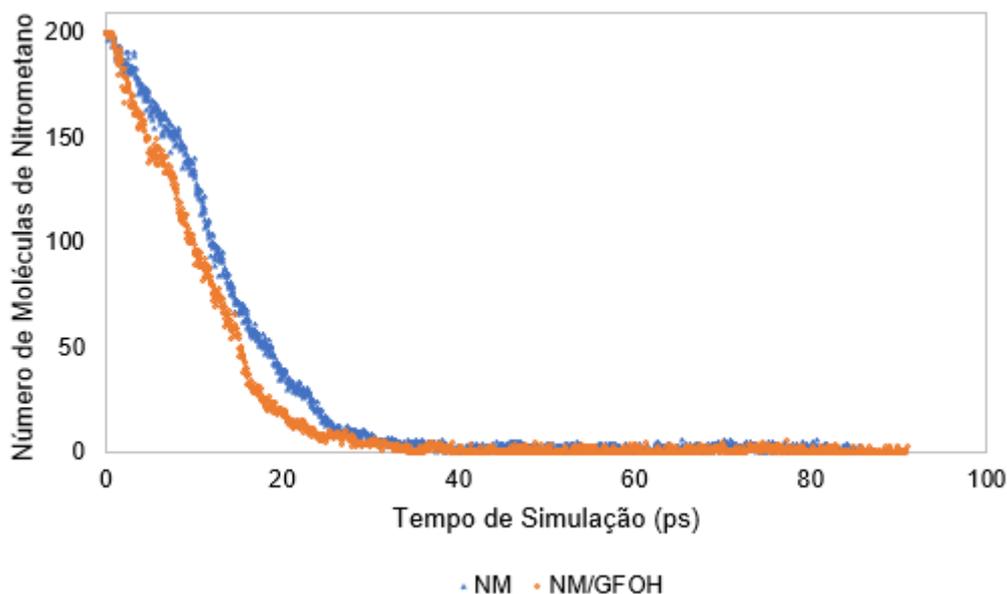


Figura 18: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de 1,9 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de 3000 K, no sistema contendo grafeno funcionalizado com hidroxila imersos em nitrometano.

Porém, na temperatura de 2400 K, a folha de grafeno funcionalizada com seus sítios ativos acelerou a degradação do nitrometano. Esse comportamento, mostrado na Figura 19, é relacionado com a dependência com a temperatura. O nitrometano a temperatura baixa (2400 K) tem combustão limitada, portanto a capacidade para trocar átomos do grafeno leva a taxas de degradação do nitrometano maiores; enquanto na temperatura elevada (3000 K) a degradação do nitrometano é rápida, e conseqüentemente não há influência significativa do grafeno (ZHANG et al., 2014). Nota-se, na Figura 20, que o aumento da taxa de reação pela adição do grafeno funcionalizado pode ser atribuído a troca interatômica favorecida pelos sítios ativos presentes no grafeno e não à quebra da ligação C-NO<sub>2</sub>, pois não há alteração na quantidade de espécies intermediárias quando comparado ao nitrometano puro da Figura 14.

O mecanismo de reação de degradação do nitrometano é favorecido pela presença do grupo hidroxila no grafeno. A hidroxila da nanoestrutura se liga ao hidrogênio presente no nitrometano, a ligação C-H se rompe, formando a molécula de água. Também é possível observar a ligação da molécula de nitrometano com os sítios ativos do grafeno, onde estava ligado o grupo hidroxila. Assim, com o aumento de carga, é favorecida a degradação da molécula do nitrometano. Além

da degradação do nitrometano, essas ligações aos sítios ativos do grafeno propiciam o rompimento de ligações na folha de grafeno, aumentando a quantidade de defeitos neste. Entretanto, no tempo observado de simulação, não houve a degradação completa da folha de grafeno.

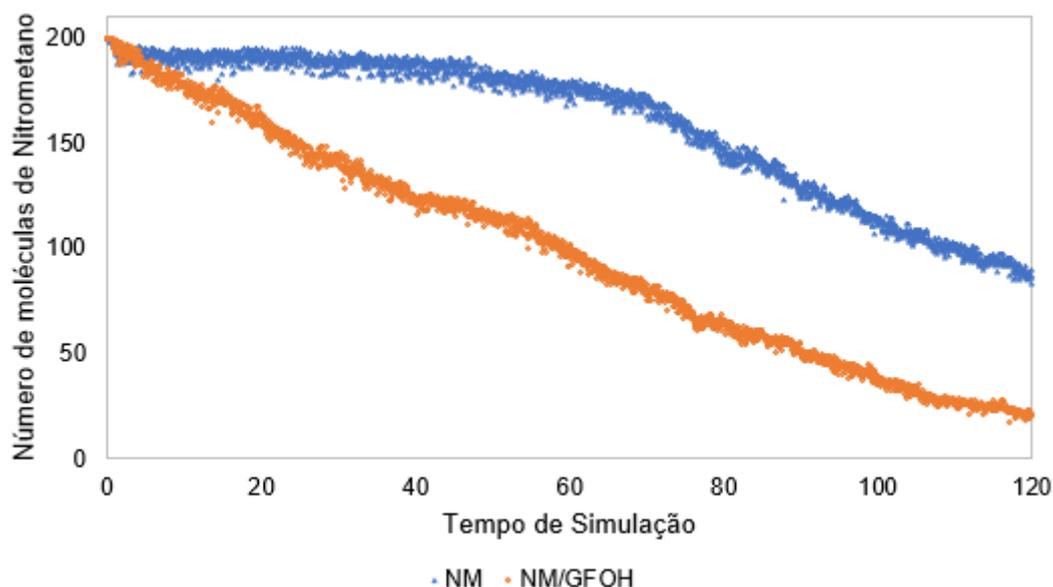


Figura 19: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de  $1,9 \text{ g/cm}^3$  e temperatura de  $2400 \text{ K}$ , no sistema contendo grafeno funcionalizado com hidroxila imersos em nitrometano.

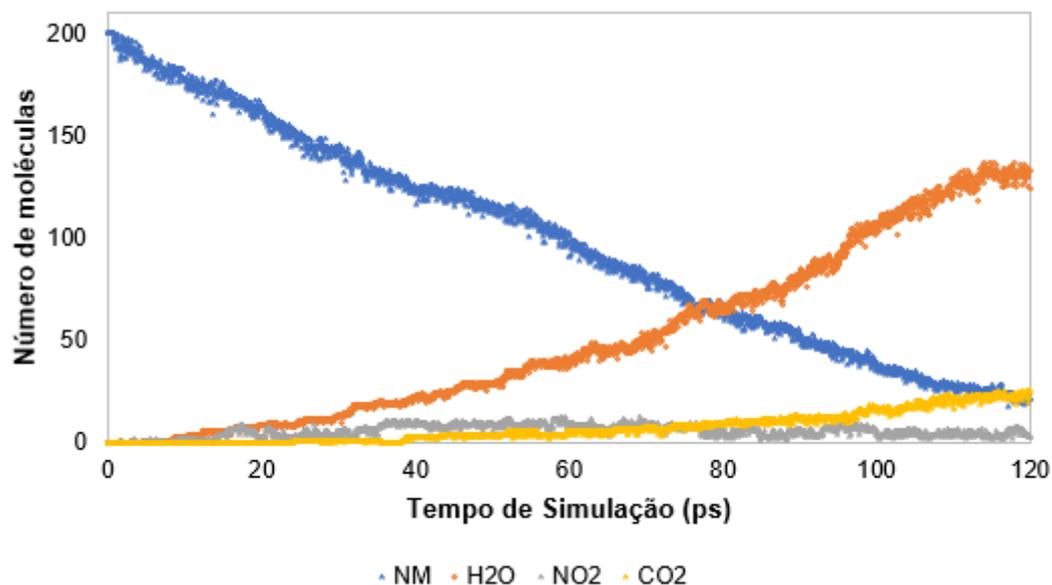


Figura 20: Gráfico da evolução da formação das espécies  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{CO}_2$  e desaparecimento de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  em função do tempo de simulação na temperatura de  $2400 \text{ K}$  na densidade de  $1,9 \text{ g/cm}^3$ , no sistema contendo grafeno funcionalizado com o grupo hidroxila imerso em nitrometano (NM/GFOH).

### 4.3 Nitrometano com adição de fulerenos

As simulações com os fulerenos adicionados ao nitrometano foram conduzidas com os mesmos parâmetros e considerações utilizadas para os sistemas anteriores. Experimentalmente, o fulereno poroso seria adicionado ao nitrometano líquido. Para simular esse comportamento e manter a densidade do sistema, foi adicionado 15 e 30 nm ao tamanho da caixa no eixo z (equivalente à espessura efetiva do fulereno poroso C36 e dois fulerenos porosos C20, respectivamente), antes de aquecer o sistema para a temperatura da chama. O comportamento do nitrometano na presença de fulerenos se manteve similar ao apresentado com a presença de grafeno, conforme Figuras 21 a 23.

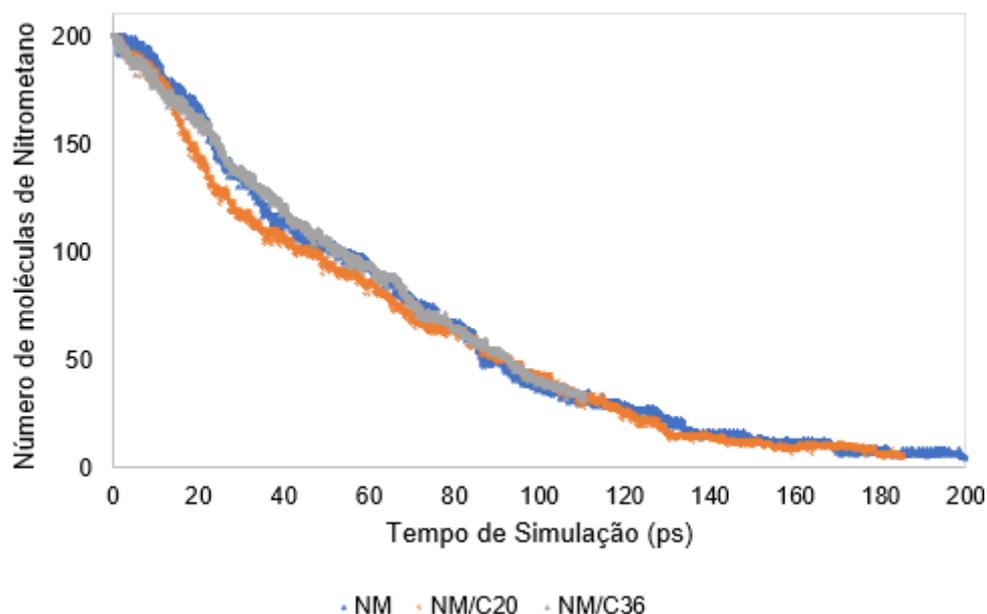


Figura 21: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de 1,14 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de 2400 K, nos sistemas contendo fulerenos imersos em nitrometano.

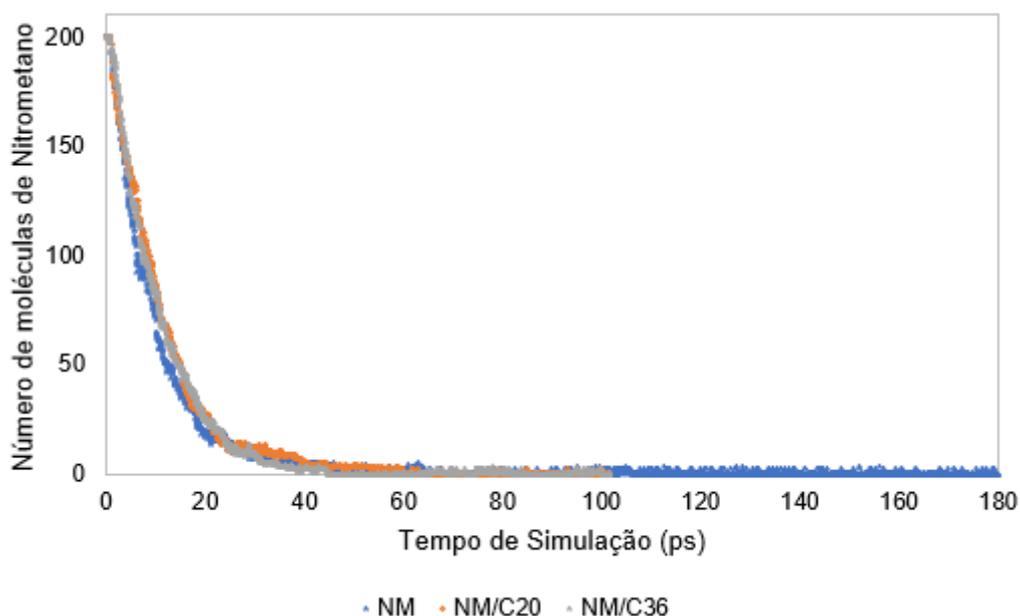


Figura 22: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de  $1,14 \text{ g/cm}^3$  e temperatura de  $3000 \text{ K}$ , nos sistemas contendo fulerenos imersos em nitrometano.

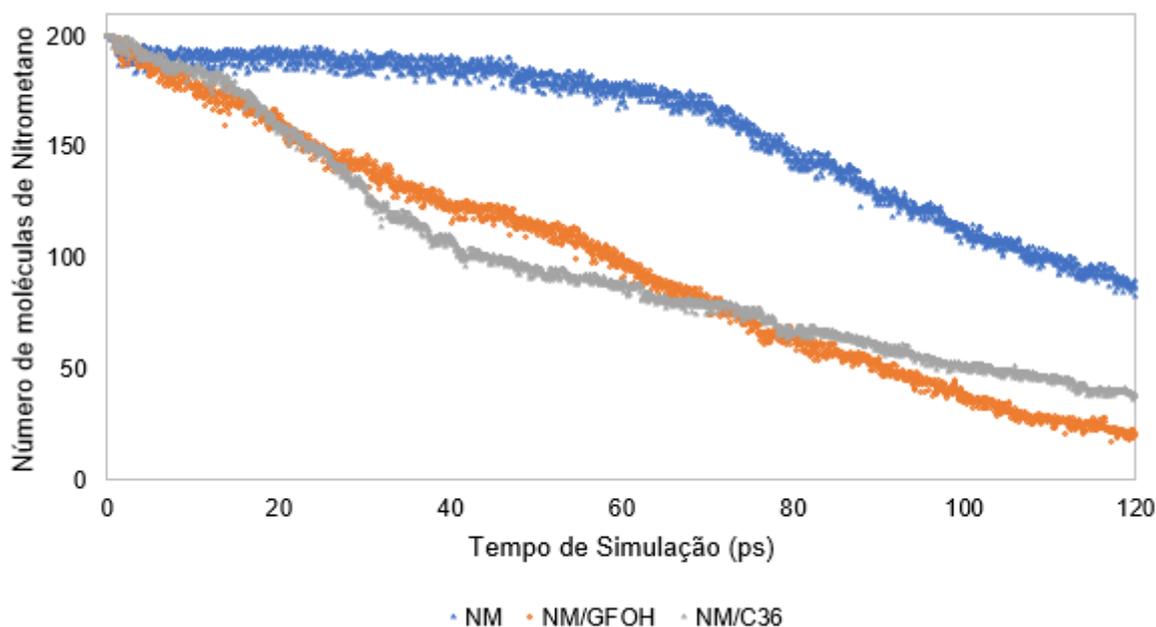


Figura 23: Gráfico da evolução da degradação de moléculas de nitrometano em função do tempo de simulação na densidade de  $1,9 \text{ g/cm}^3$  e temperatura de  $2400 \text{ K}$ , nos sistemas contendo fulereno e grafeno funcionalizado imersos em nitrometano.

O fulereno auxilia no aumento da velocidade de degradação do nitrometano, com uma taxa 18% maior que o grafeno funcionalizado, conforme Tabela 1. Os valores de taxa de reação demonstrados na Tabela 1 foram obtidos com o ajuste linear da curva para o início da degradação no intervalo apropriado de tempo de simulação conforme exemplificado na Figura 24.

Tabela 1: Valor da taxa de reação (k) de combustão de nitrometano.

Sistema	Temperatura	$\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$	$\rho = 1,90 \text{ g/cm}^3$
NM	2400 K	1,867	0,312
	3000 K	9,045	8,843
NM/GFH	2400 K	1,859	-
	3000 K	7,970	-
NM/GFOH	2400 K	1,783	1,613
	3000 K	8,588	9,657
NM/C20	2400 K	1,837	1,755
	3000 K	8,937	8,632
NM/C36	2400 K	1,739	1,928
	3000 K	8,917	8,959

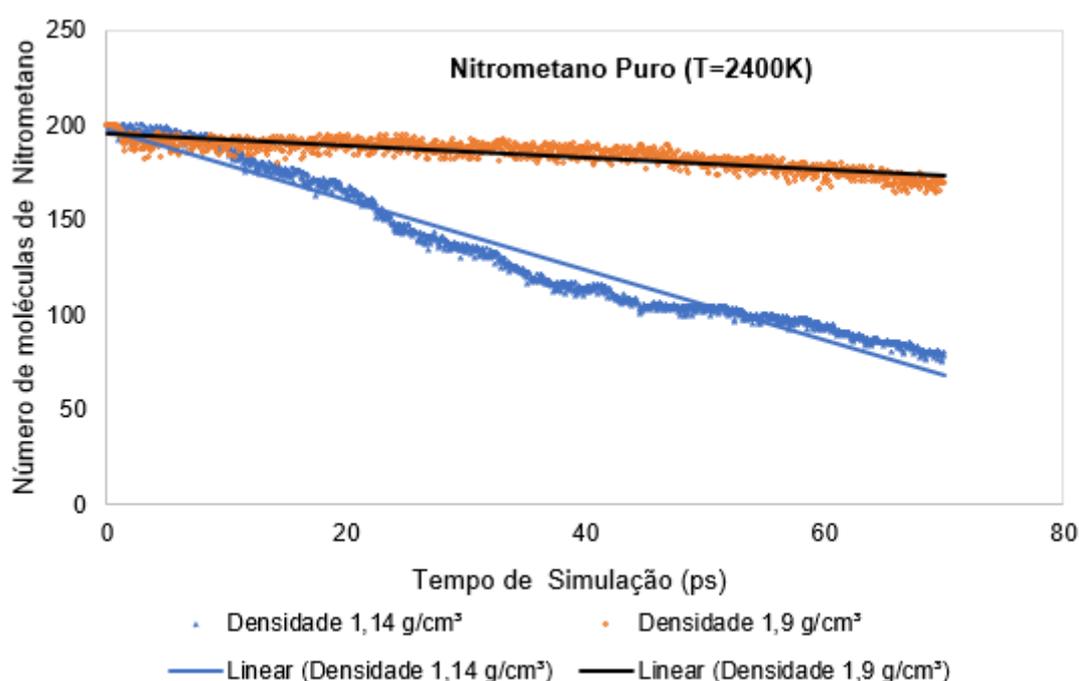


Figura 24: Gráfico com o ajuste linear da curva.

Apesar do aumento na taxa com a adição do fulereno ser pequena em relação ao sistema com o grafeno funcionalizado, é possível observar que a interação do fulereno com o nitrometano é diferente do grafeno, pois possibilita a formação de maior quantidade de  $\text{NO}_2$ , ilustrado na Figura 25. O mecanismo observado com a adição do fulereno se inicia com a substituição do hidrogênio presente no fulereno por nitrometano, através da ligação C-O. A ligação do oxigênio do nitrometano ao fulereno favorece a quebra da ligação do grupo metil com o nitrogênio. Os sítios ativos do fulereno propiciam a quebra da ligação do grupo metil presente no nitrometano e formação do  $\text{NO}_2$ . Há ligações intermediárias com o fulereno,

ocasionando defeitos e degradação do mesmo. Entretanto, assim como observado com o grafeno, não há a degradação completa do fulereno, conforme esperado.

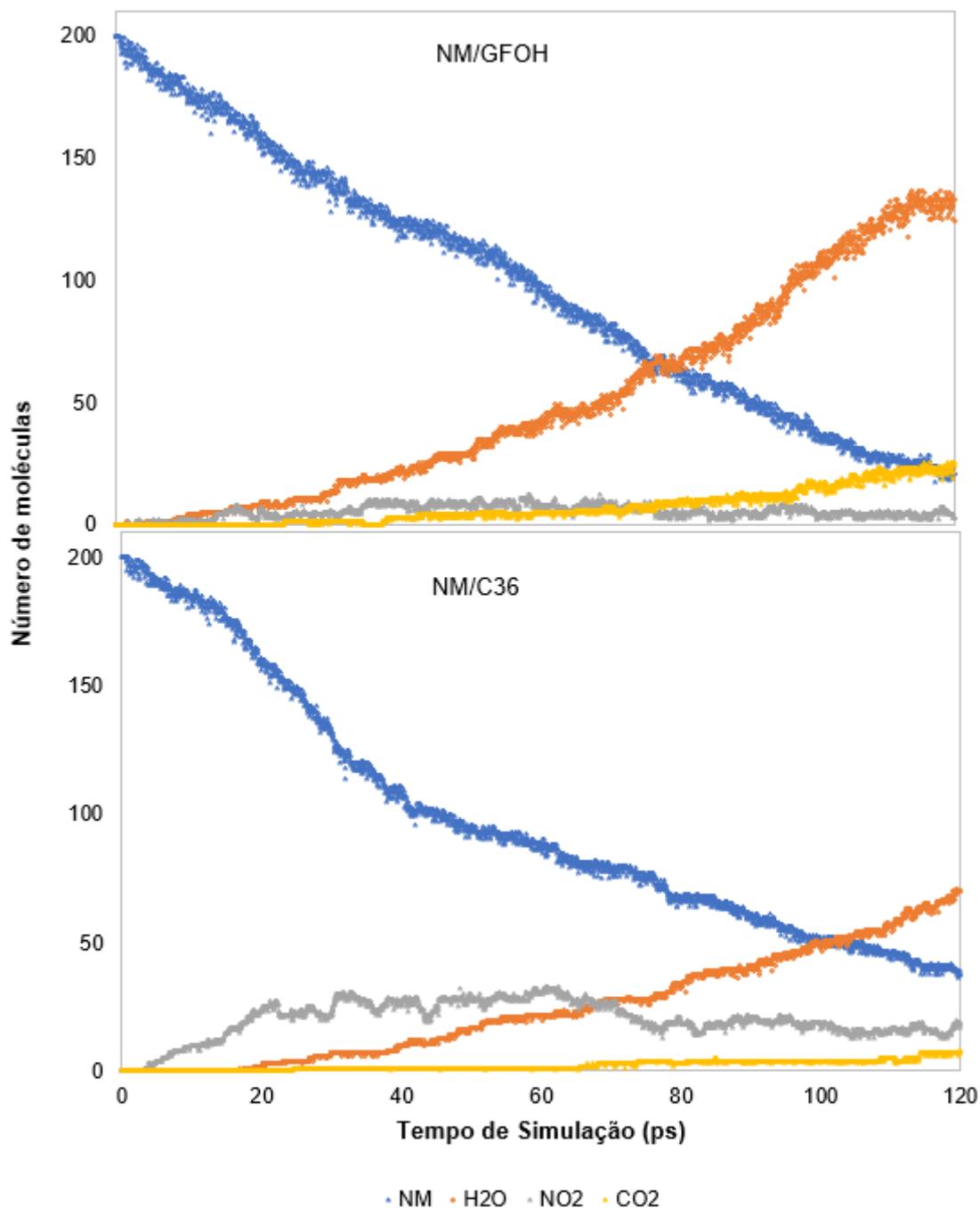


Figura 25: Gráfico da evolução da formação das espécies H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e desaparecimento de CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> em função do tempo de simulação na temperatura de 2400 K na densidade de 1,9 g/cm<sup>3</sup>, nos sistemas contendo grafeno funcionalizado e fulereno imerso em nitrometano.

## 5 Conclusão

Neste trabalho foi avaliada a eficácia de nanoestruturas de carbono como aditivo na combustão do nitrometano por simulações de dinâmica molecular. As nanoestruturas utilizadas foram o grafeno funcionalizado com o grupo hidroxila e hidrogênio, e os fulerenos porosos C20 e C36. Além do material nanoestruturados, foram testadas quatro condições operacionais, utilizando a combinação de duas temperaturas e densidades.

Todas as simulações na menor densidade não apresentaram diferença significativa com a adição das nanoestruturas, assim como as simulações na maior densidade e maior temperatura (3000 K). Na temperatura mais elevada, a degradação do nitrometano ocorre de maneira rápida (tempo de simulação de ~20 ps) nas duas densidades. Enquanto, as simulações na temperatura de 2400 K e com o sistema mais denso/pressurizado, os aditivos nanoestruturados apresentaram resultados satisfatórios no aumento da taxa de combustão do nitrometano. Os materiais nanoestruturados entre si não apresentaram diferença significativa quanto a sua eficácia na taxa de degradação do nitrometano. A influência dos grafenos e fulerenos na reação de combustão do nitrometano, embora tenha sido similar (com aumento na taxa de 5 e 6 vezes, respectivamente), as reações tiveram rotas diferentes. A diferença no mecanismo foi observada através da quantidade de espécies intermediárias e visualização no Jmol.

As simulações computacionais se mostraram uma ferramenta eficiente, rápida e econômica para obtenção de informações do mecanismo da reação. Outros estudos poderiam ser feitos para identificar as rotas favorecidas da reação pelos materiais nanoestruturados na maior densidade e menores temperaturas.

## 6 Referências

BOYER, E.; KUO, K. K. **AIAA 99-2358 High-Pressure Combustion Behavior of Nitromethane HIGH-PRESSURE COMBUSTION BEHAVIOR OF NITROMETHANE.** [s.l.], 1999.

BOYER, Eric; KUO, Kenneth. Characteristics of Nitromethane for Propulsion Applications. In: 2014, **Anais...** : American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA), 2014.

BOYER, Eric; KUO, Kenneth K. Modeling of nitromethane flame structure and burning behavior. **Proceedings of the Combustion Institute**, [s. l.], v. 31 II, 2007.

CHENOWETH, Kimberly; VAN DUIN, Adri C. T.; GODDARD, William A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 112, n. 5, 2008.

KAUR, Milanpreet; SAWHNEY, Ravinder Singh; ENGLES, Derick. Probation of charge transport with chalcogens as linker group for C20fullerene. In: MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS 2016, **Anais...** : Elsevier Ltd, 2016.

LEE, June Gunn. **Computational Materials Science: An Introduction.** CRC Press, 2012.

LIU, Hong et al. Structural and vibrational properties of solid nitromethane under high pressure by density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 124, n. 12, 2006.

LIU, Lianchi et al. ReaxFF-Ig: Correction of the ReaxFF reactive force field for London dispersion, with applications to the equations of state for energetic materials. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 115, n. 40, 2011.

LORD-GARCIA, J. Nitromethane. In: **Encyclopedia of Toxicology: Third Edition.** [s.l.] : Elsevier, 2014.

MINKIN, Alexander S.; KNIZHNIK, Andrey A.; POTAPKIN, Boris V. GPU implementations of some many-body potentials for molecular dynamics simulations. **Advances in Engineering Software**, [s. l.], v. 111, 2017.

PAUPITZ, Ricardo et al. Fullerenes generated from porous structures. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 16, n. 46, 2014.

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

SABOURIN, Justin L. et al. Functionalized graphene sheet colloids for enhanced fuel/propellant combustion. **ACS Nano**, [s. l.], v. 3, n. 12, 2009.

SENFLE, Thomas P. et al. **The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions**npj Computational Materials Nature Publishing Group, , 2016.

ZHANG, Chaoyang; WEN, Yushi; XUE, Xiangui. Self-enhanced catalytic activities of functionalized graphene sheets in the combustion of nitromethane: Molecular dynamic simulations by molecular reactive force field. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 6, n. 15, 2014.

## APÊNDICE A- REAÇÃO DO NITROMETANO COM OS ADITIVOS NANOESTRUTURADOS DE CARBONO

A principal reação, entre o nitrometano e a folha de grafeno funcionalizado com OH, que permite o aumento da taxa de combustão, na temperatura de 2400 K e densidade de 1,9 g/cm<sup>3</sup>, é representada nas Figuras 26 e 27.

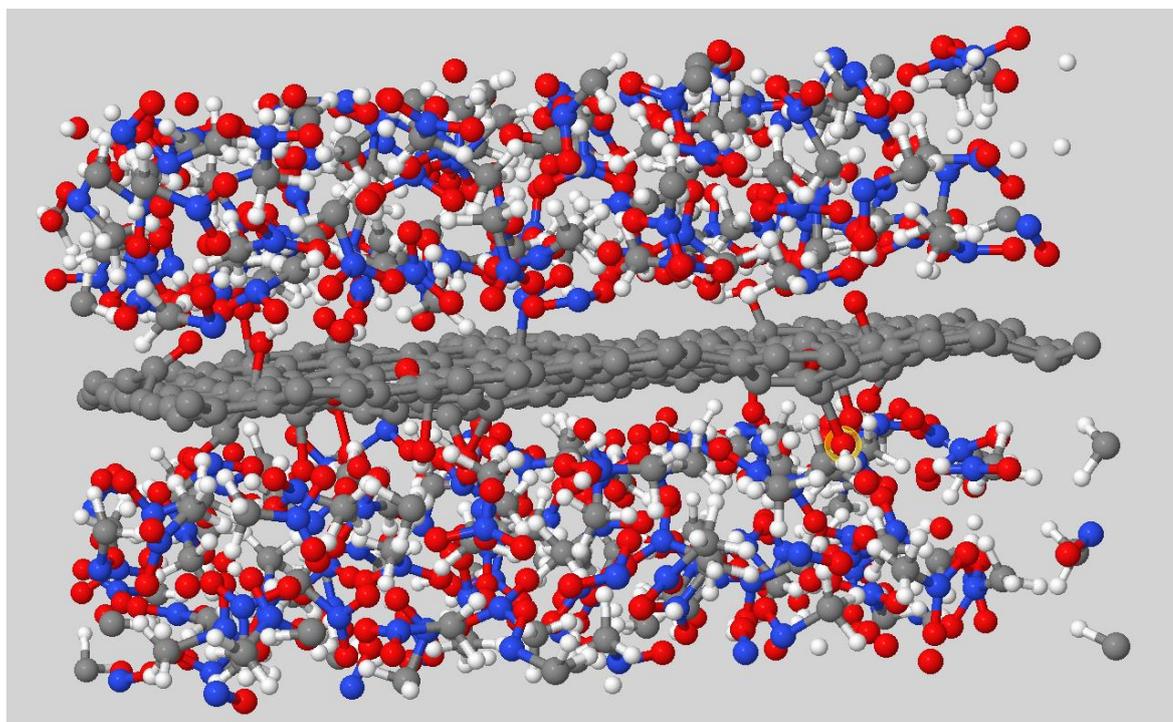


Figura 26: Folha de funcionalizado com OH no início da reação.

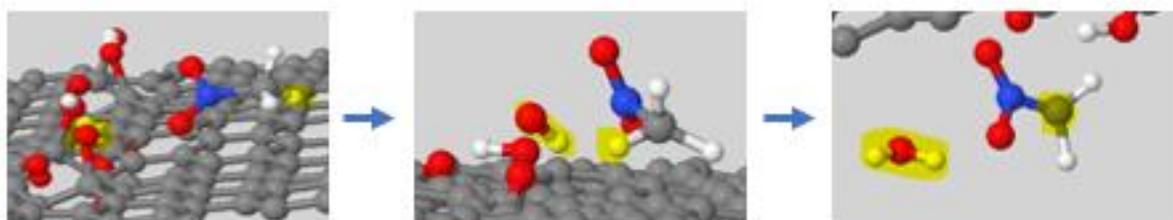


Figura 27: Reação entre o grupo funcional e a molécula de nitrometano, formando a molécula de água.

A Figura 28 é referente ao fim do intervalo de simulação. É possível observar um aumento nos defeitos na folha de grafeno funcionalizado e, conseqüentemente, aumento da atividade catalítica. A nanoestrutura não é completamente degradada, esta necessita de muitos ciclos para que seja completa.

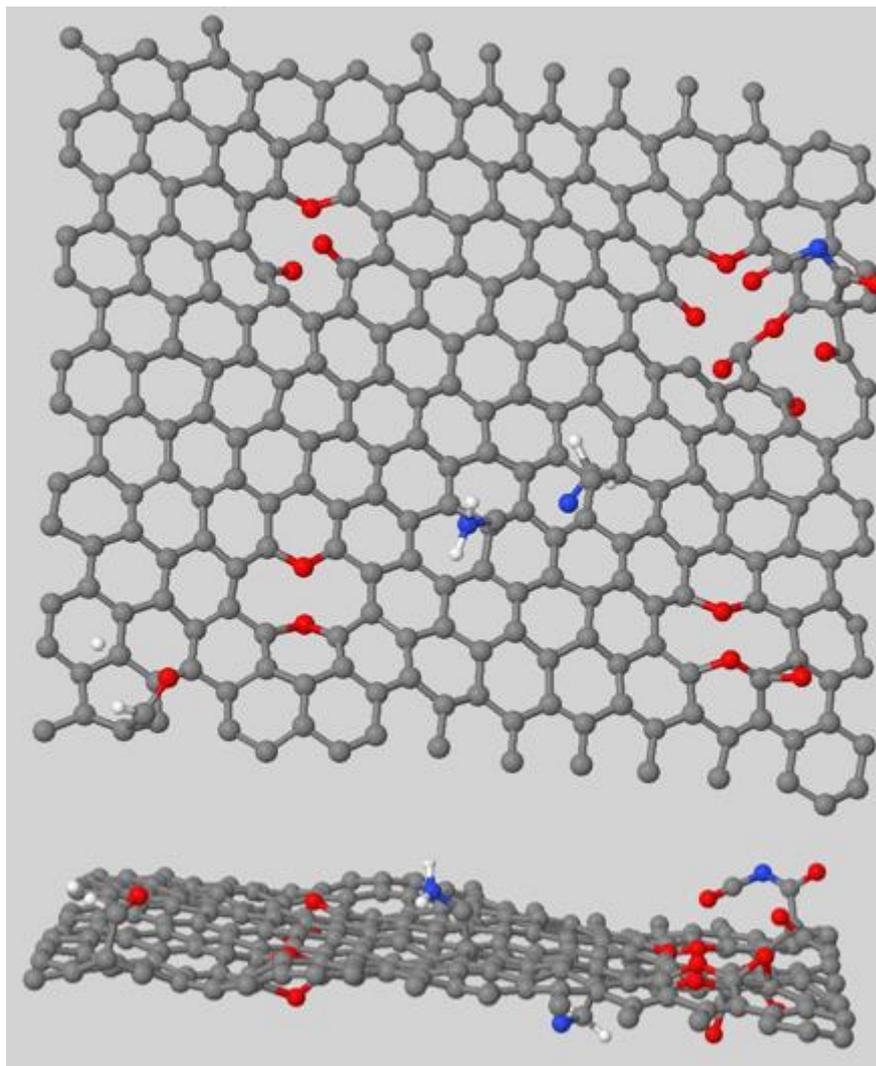


Figura 28: Folha de grafeno funcionalizado com OH ao fim do tempo de simulação.

A principal reação, entre o nitrometano e o fullereno poroso C<sub>36</sub>, que permite o aumento da taxa de combustão, na temperatura de 2400 K e densidade de 1,9 g/cm<sup>3</sup>, é representada na Figuras 29.

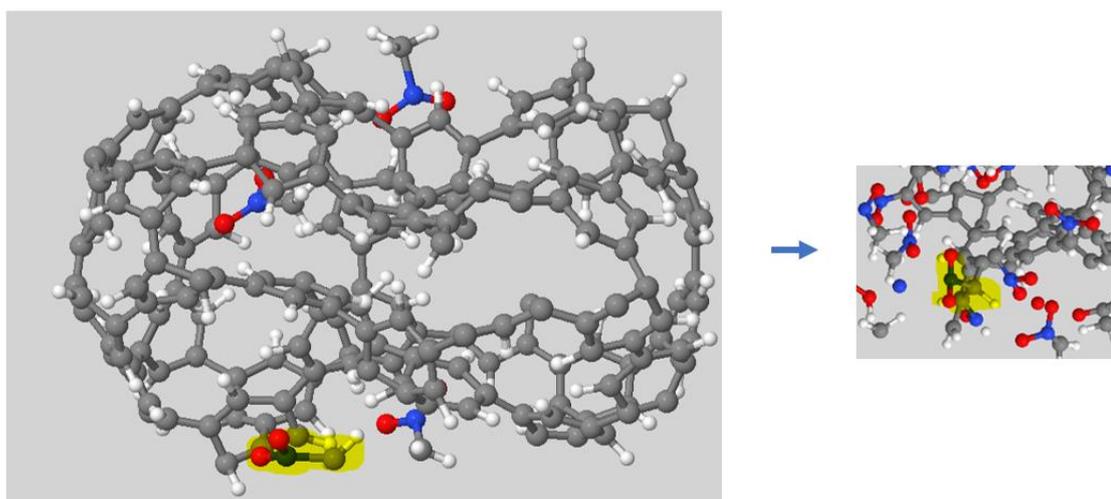


Figura 29: Reação entre o fullereno poroso C<sub>36</sub> e a molécula de nitrometano.

A estrutura resultante, ao fim do tempo de simulação (Figura 30), está consideravelmente degradada, ocasionando num aumento dos sítios ativos.

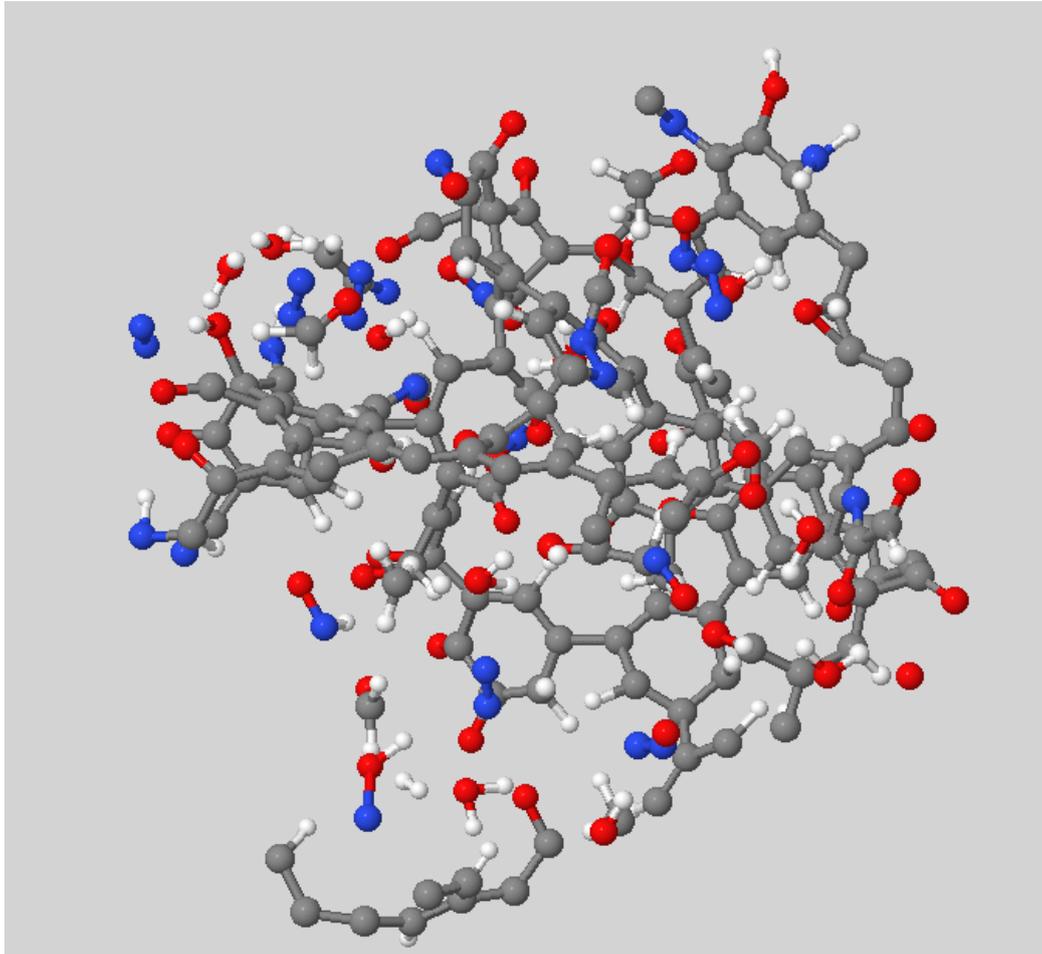


Figura 30: Fulereo poroso C36 ao fim do tempo de simulação.