



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Dissertação de Mestrado

**Mecanismo da Reação de Hidrodessulfurização do Tiofeno
Empregando o Método PM6**

LIANA DE SOUSA SILVA

***João Pessoa – PB – Brasil
Setembro/2009***



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Dissertação de Mestrado

**Mecanismo da Reação de Hidrodessulfurização do Tiofeno
Empregando o Método PM6**

LIANA DE SOUSA SILVA*

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

**1.^a Orientadora: Prof.^a Dr.^a Regiane C. M. U. de Araújo
2.^o Orientador: Dr.^o Sidney Ramos de Santana**

***Bolsista CAPES**

***João Pessoa – PB – Brasil
Setembro/2009***

S586m Silva, Liana de Sousa.

Mecanismo da reação de hidrodessulfurização do Tiofeno empregando o Método PM6 / Liana de Sousa Silva. - - João Pessoa: [s.n.], 2009.

107 f. : il.

Orientador(a): Regiane C.M. U. de Araújo e Sidney Ramos de Santana.

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN.

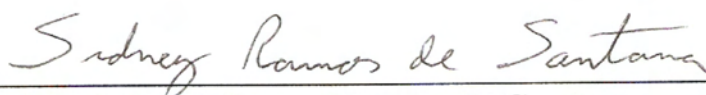
1.Química. 2.Hidrodessulfurização. 3.Catálise heterogênea. 4.Cinética química. 5.Método PM6 .

Mecanismo da Reação de Hidrodessulfurização do Tiofeno Empregando o Método PM6.

Aprovada pela banca examinadora:



Profa. Dra. Regiane de Cássia Maritan Ugulino de Araújo
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Sidney Ramos de Santana
2º. Orientador



Prof. Dr. Boaz Galdino de Oliveira
Examinador



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Examinadora

Dedico este trabalho de mestrado
aos meus pais, Zuleide e Roberto,
às minhas irmãs, Liliane e Luciana,
à minha tia, Zulenir, ao meu tio,
Zelilton e à minha avó, Maria.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que, consolidado na minha fé, tornou possível a conclusão deste trabalho;

Aos professores Regiane e Sidney, pela orientação, paciência, grande incentivo, imensa amizade, confiança e compreensão;

À UFPB e ao Departamento de Química desta Instituição, pela oportunidade de realização do mestrado;

À CAPES, pela bolsa concedida;

Aos professores Elizete, Silmar, Gerd, Claudia e Otávio pelas valiosas sugestões, esclarecimento de dúvidas, ajuda e amizade. Aos professores Iêda e Boaz, pelas valiosas sugestões para a dissertação;

Aos professores das disciplinas da Pós-Graduação em Química, por proporcionarem a ampliação do meu conhecimento;

A Juracy, pela agradável convivência durante o período de mestrado, pelas ótimas sugestões na confecção desta dissertação e pela grande amizade que conquistamos;

A Kelson e Arquimedes, pelas dúvidas esclarecidas, pela grandiosa amizade, ajuda e compreensão;

A Miguel, pelas discussões sobre Química Quântica, por ter me ajudado nas disciplinas e pela imensa amizade;

À Tarsila, pela amizade incomensurável e pelas conversas sobre os nossos trabalhos, que os enriqueceram;

Aos alunos da Pós-Graduação e de IC do LQQC, pela permuta de conhecimento, especialmente a Cladjane, Isabelle, Alana e Leonardo, por me ajudarem com a apresentação de slides e pela amizade;

A Rodrigo, pelo apoio técnico dos computadores e pela amizade;

A Higo, pelo incentivo, desde o dia da seleção do mestrado, pela ajuda, amizade, compreensão e pelo harmonioso convívio;

Aos meus pais, Zuleide e Roberto, às minhas irmãs, Liliane e Luciana, à minha tia, Zulenir, ao meu tio, Zelilton e à minha avó, Maria, pelo grandioso apoio, desde o início dos meus estudos, pela compreensão e confiança.

SUMÁRIO

RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE SIGLAS E NOTAÇÕES	VIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	2
1.1. Poluição Ambiental e Poluição Atmosférica	3
1.1.1. Óxidos de Enxofre (SO_x)	7
1.2. Principais Fenômenos causados pela Poluição Atmosférica	9
1.2.1. "Smog" Fotoquímico	9
1.2.2. Chuva Ácida	10
1.2.3. Poluição por Dióxido de Enxofre	13
1.3. Consequências e Previsões sobre o Aquecimento Global	14
1.4. Breve Histórico sobre Catálise	15
1.4.1. Catálise	19
1.5. A Reação de Hidrodessulfurização (HDS)	20
1.5.1. A Reação de HDS e os Compostos Organossulfurados do Petróleo	22
1.5.2. Catalisadores Empregados na HDS	24
1.5.3. Quimissorção de Compostos Organossulfurados	26
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	29
2.1. Objetivo Geral	29
2.2. Objetivos Específicos	29
CAPÍTULO 3: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1. A Equação de Schrödinger	31
3.2. Aproximação de Born-Oppenheimer	32
3.3 Métodos Computacionais	35
3.3.1. Métodos <i>Ab Initio</i>	35
3.3.2. Método Hartree-Fock (HF)	36
3.3.3. Métodos Semiempíricos	39
3.3.3.1. <i>Parametric Method Number 6</i> (PM6) para Sólidos	41
3.3.3.2. Aproximações do PM6 para Sólidos	41
3.4. Condições Periódicas de Contorno (PBC)	43
3.5. Soma de Ewald	44
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA	47
4.1. Modelos Aplicados na HDS	47

4.2. Adsorção	52
4.3. Termodinâmica Estatística	53
4.3.1. Teoria "Ensemble"	55
4.3.2. Energia do Ponto Zero	56
4.4. Cinética Química	58
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1. Desenvolvendo os Modelos para os Catalisadores	64
5.2. Energia de Adsorção	65
5.3. Avaliação Termodinâmica do Mecanismo de Reação	68
5.4. Cinética Química	73
CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO	85
CAPÍTULO 7: PERSPECTIVAS	88
CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

RESUMO

A atmosfera sofre graves efeitos oriundos da poluição gerada, principalmente, pelos gases procedentes dos combustíveis fósseis. Por conseguinte, a busca por tecnologias limpas é de suma importância na contemporaneidade. Pertinente a esse fato, o trabalho em questão investiga o mecanismo para a reação de hidrodessulfurização, que é empregada nas refinarias de petróleo, onde são averiguados novos materiais, com custos menos onerosos e de maior aplicabilidade. A partir dessa reação, reduzem-se hidrocarbonetos que contêm grupos funcionais contendo enxofre, como tióis, tiofenos e sulfetos, liberando gás sulfídrico, sendo promovida por sulfetos ou óxidos de molibdênio. A absorção dos compostos SO_x causa efeitos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, de modo que os níveis desses compostos devem ser reduzidos consideravelmente, conforme o Protocolo de Kyoto e a legislação vigente. Neste estudo teórico, a reação de hidrodessulfurização envolve o tiofeno, empregando os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$, a fim de avaliar o efeito dos íons Mo^{6+} , Ni^{2+} e Cr^{2+} , além de propor o mecanismo para a mesma, considerando os aspectos da Termodinâmica e da Cinética Química, visto que o mesmo não é estabelecido completamente pela literatura. Para otimização de geometria e cálculos das frequências harmônicas, utilizou-se o método PM6, incorporado ao MOPAC2007. Os catalisadores foram construídos a partir de dados experimentais oriundos do *Inorganic Crystal Structure Database*, tornando a estrutura de cada catalisador inédita para este tipo de investigação. Resultados como entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, energia de ativação e de reação foram averiguados. Alguns resultados deste trabalho, englobam os valores referentes às energias de adsorção para os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$, que corresponderam a -117,23, -115,26 e -407,14 kJ mol^{-1} , respectivamente, originando a seguinte ordem de estabilidade: $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{Ni}$.

Palavras-chave: Hidrodessulfurização, catálise heterogênea, PM6.

Abstract

Air pollution is of great concern to all of us, and among the main causes are the gases emitted from fossil fuels burning. Therefore, the search for clean technologies is of prime importance nowadays. Thus, in the present work the reaction mechanism for the hydrodesulfurization is investigated. Such reaction is widely used in oil refinery, where new materials, with lowest cost and greater range of application, are searched for. This reaction causes the reduction of hydrocarbons containing sulfur-based functional groups, such as thiols, sulfides and thiophenes, releases hydrogen sulfide, and is catalyzed by molybdenum sulfides or oxides. Since the absorption of SO_x compounds is harmful to health and environment, the levels of these types of compounds should be considerably reduced, according to the Kyoto Protocol and the current legislation. In the present study, the hydrodesulfurization reaction involving thiophene is investigated through the use of Quantum Chemical Methods. A mechanism is proposed, using the MoO_3 , NiMoO_4 and CrMoO_4 compounds as catalysts. Besides, the effects of Mo^{6+} , Ni^{2+} and Cr^{2+} ions are analyzed and also, a mechanism is proposed, considering Thermodynamic and Kinetic Chemistry aspects, once they are not completely established in literature. Geometry optimization and harmonic frequency calculations are performed using the PM6 method, implemented in MOPAC2007. The catalysts structures are built from experimental data provided by the *Inorganic Crystal Structure Database*. Reaction enthalpies, entropies, Gibbs free energies, as well as activation and reaction energies are computed. Some results of this work comprehend values referring to absorption energies for the catalysts MoO_3 , $\text{MoO}_3:\text{Ni}$ e $\text{MoO}_3:\text{Cr}$, corresponding to -117.23, -115.26 and -407.14 kJ mol^{-1} , respectively, originating the following stability order: $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{Ni}$.

Key-words: Hydrodesulfurization, heterogeneous catalysis, PM6.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema da ocorrência de poluição atmosférica.	5
Figura 1.2.1: “Smog” fotoquímico, em 29 de janeiro de 2004, sobre a cidade de Los Angeles.	10
Figura 1.2.2: Curvas de nível das medidas de pH das chuvas ácidas, em 1985: a) Chuva ácida no centro da América do Norte; b) Chuva ácida na Europa.	12
Figura 1.5.2.1: Modelo cinético referente aos diferentes catalisadores utilizados nos experimentos sobre a atividade da hidrogenação (HYDO- <i>High Yield Debt Obligation</i>) versus energia de ligação metal-enxofre (Por: Daudin <i>et al.</i>).	25
Figura 1.5.2.2: Catalisador MoO ₃ : a) Micrografia MEV do Mo mássico; b) Micrografia MEV do MoO ₃ .	26
Figura 3.2.1: Curva de energia potencial para um estado eletrônico, m , de um sistema diatômico.	34
Figura 3.2.2: Hipersuperfície de energia potencial.	34
Figura 3.3.3.2: Comparação entre os resultados de densidade obtida pela relação entre os dados provenientes de cálculos PM6 e da técnica de difração de Raios-X. $R^2=0,94$.	43
Figura 3.4: Replicação das caixas e condição periódica de contorno, onde o quadrado tracejado representa a convenção de mínima imagem. A representação é bidimensional de um sistema periódico, onde as partículas podem entrar ou sair de cada caixa, atravessando qualquer um dos seus quatro lados.	44
Figura 4.1.1: Célula unitária do catalisador MoO ₃ , proveniente do banco de dados ICSD ^[48] . As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as azuis indicam átomos de molibdênio.	48
Figura 4.1.2: Célula unitária coletada no ICSD para o catalisador MoO ₃ . As supercélulas geradas pela expansão da célula unitária correspondem às estruturas: a) 5x1x5; b) 3x1x3 e c) metade_3x1x3.	49
Figura 4.1.3: Catalisadores utilizados no estudo em questão: MoO ₃ , MoO ₃ :Cr e MoO ₃ :Ni. O átomo de molibdênio é representado pela esfera de cor azul, o cromo, violeta e o níquel, verde.	51
Figura 4.1.4: Supercélula triplicada através dos vetores a e c , com destaque para o plano (010), onde ocorre a adsorção do tiofeno.	52
Figura 4.2: Adsorção do tiofeno, utilizando o catalisador MoO ₃ .	53
Figura 4.4.1: Energia potencial versus coordenada para uma reação química exotérmica. A energia de ativação, E_a , está indicada e a configuração máxima da curva corresponde ao estado de transição.	60

Figura 4.4.2: Mecanismo de uma reação onde a etapa determinante da velocidade (RDS – *Rate Determining Step*) é aquela correspondente ao maior valor da E_a . 60

Figura 4.4.3: Mecanismos propostos para a reação de HDS do tiofeno. a) Mecanismo 1: formação do butadieno; b) Mecanismo 2: formação do *cis*-2-buteno; c) Mecanismo 3: formação do butano. O catalisador utilizado foi o MoO_3 . 62

Figura 5.2: Parâmetros estruturais correspondentes ao complexo tiofeno-catalisador MoO_3 : comprimento da ligação Mo-S, comprimento da ligação C-S e ângulo S-Mo-O. Os átomos de carbono são representados pelas esferas de cor cinza, hidrogênio-brancos, molibdênio-azuis, enxofre-amarelo e oxigênio-vermelhos. 67

Figura 5.3.1: Gráficos de $\Sigma\Delta G$ versus mecanismos de reação de HDS com o MoO_3 e o tiofeno. a) Mecanismo 1: formação do butadieno; b) Mecanismo 2: formação do *cis*-2-buteno; c) Mecanismo 3: formação do butano. 71

Figura 5.3.2: Gráficos de $\Sigma\Delta G$ versus mecanismos de reação de HDS com o $\text{MoO}_3\text{:Cr}$ e o tiofeno. a) Mecanismo 1: formação do butadieno; b) Mecanismo 2: formação do *cis*-2-buteno; c) Mecanismo 3: formação do butano. 71

Figura 5.3.3: Gráficos de $\Sigma\Delta G$ versus mecanismos de reação de HDS com o $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e o tiofeno. a) Mecanismo 1: formação do butadieno; b) Mecanismo 2: formação do *cis*-2-buteno; c) Mecanismo 3: formação do butano. 72

Figura 5.3.4: Gráficos de $\Sigma\Delta G$ versus mecanismos de reação de HDS para os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$ com o tiofeno. a) Mecanismo 1: formação do butadieno; b) Mecanismo 2: formação do *cis*-2-buteno; c) Mecanismo 3: formação do butano. 72

Figura 5.4: Estruturas correspondentes ao mecanismo proposto para a reação de HDS com o tiofeno, empregando o catalisador MoO_3 , com a formação do butadieno. Os átomos estão representados pelas seguintes cores: oxigênio – vermelho; molibdênio – ciano; enxofre – amarelo; hidrogênio – branco e carbono – cinza. 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Tempos de residência e composição média de alguns poluentes na atmosfera.	7
Tabela 1.1.1: Teor de enxofre do petróleo segundo a sua origem.	8
Tabela 1.5.1: Principais compostos organossulfurados encontrados no petróleo.	23
Tabela 1.5.2: Propriedades e funções dos catalisadores.	24
Tabela 5.1: Testes com os modelos, considerando as energias de adsorção para o tiofeno, utilizando o catalisador MoO_3 . A estrutura 5x1x5 corresponde àquela expandida cinco vezes e a 3x1x3 é a expandida três vezes. Unidade: kJ mol^{-1} .	65
Tabela 5.2.1: Energia de adsorção para os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$. Unidade: kJ mol^{-1} .	65
Tabela 5.2.2: Comprimento da ligação Mo-S do tiofeno para os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$.	66
Tabela 5.3.1: Variações de entalpia, ΔH , de entropia, ΔS , e energia livre de Gibbs, ΔG e $\Sigma \Delta G$, para os três mecanismos de reação propostos, empregando o catalisador MoO_3 . Valores em kJ mol^{-1} . Temperaturas: 298 e 638 K.	69
Tabela 5.3.2: Variações de entalpia, ΔH , e de entropia, ΔS , e energia livre de Gibbs, ΔG e $\Sigma \Delta G$, para os três mecanismos de reação propostos, empregando o catalisador $\text{MoO}_3\text{:Ni}$. Valores em kJ mol^{-1} . Temperaturas: 298 e 638 K.	70
Tabela 5.3.3: Variações de entalpia, ΔH , e de entropia, ΔS , e energia livre de Gibbs, ΔG e $\Sigma \Delta G$, para os três mecanismos de reação propostos, empregando o catalisador $\text{MoO}_3\text{:Cr}$. Valores em kJ mol^{-1} . Temperaturas: 298 e 638 K.	70
Tabela 5.4: Energia de ativação, energia de reação e constantes de velocidade obtidas para o mecanismo com a formação do butadieno, utilizando o catalisador MoO_3 . Temperatura: 558 K.	80
Tabela 5.5: Constantes de velocidade obtidas para o mecanismo com a formação do butadieno, utilizando o catalisador MoO_3 . Unidade: s^{-1} . Temperaturas: 298 e 558K.	82

LISTA DE SIGLAS E NOTAÇÕES

HDS: Hidrodessulfurização.

DFT: *Density Functional Theory*.

DRX: Difração de Raios-X.

ppm: *Parts per million*.

ppb: *Parts per billion*.

ppt: *Parts per trillion*.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

PRONAR: Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar.

DMTE: Diesel com Menor Teor de Enxofre.

DENATRAN: Departamento Nacional de Trânsito.

SO_x: Óxidos de enxofre.

MP₁₀: Partículas inaláveis.

NO_x: Óxidos de nitrogênio.

NMHC: Hidrocarbonetos não-metálicos.

pH: Potencial hidrogeniônico.

E.U.A.: Estados Unidos da América.

IPCC: *Intergovernmental Panel on Climate Change*.

HDO: Hidrodeoxigenação.

HDN: Hidrodenitrogenação.

MoX₂/MoX₃: Sulfetos ou óxidos de molibdênio.

STM: *Scanning Tunneling Microscopy*.

EXAFS: *Extended X-ray Absorption Fine Structure*.

IR: *Infrared Espectroscopy*.

SEM: *Scanning Electron Microscopy*.

R-SH: Tióis.

R-S-R': Sulfitos.

R-S-S-R': Dissulfitos.

HYDO: *High Yield Debt Obligation*.

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.

UV-VIS: Ultravioleta-Visível.

IV: Infravermelho.

ABO: Aproximação de Born-Oppenheimer.

SEP: Superfície de energia potencial.

HF: Hartree-Fock.

MP n : Métodos perturbativos.

CC: Método *Coupler Cluster*.

AM1: *Austin Model 1*.

PM6: *Parametric Method Number 6*.

RM1: *Recife Model 1*.

B3LYP: Becke/Lee-Yang-Parr.

SCF: *Self Consistent Field*.

LCAO-MO: *Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbital*.

DNA: Ácido desoxirribonucleico.

UFPE: Universidade Federal de Pernambuco.

CSD: *Cambridge Structural Database*.

NIST: *National Institute of Standards and Technology*.

PBC: *Periodic Boundary Conditions*.

NDDO: *Neglect of Diatomic Differential Overlap*.

UHF: *Unrestricted Hartree-Fock*.

MOPAC: *Molecular Orbital PACKage*.

RMS: *Root-mean-square*.

ICSD: *Inorganic Crystal Structure Database*.

ZPVE: *Zero Point Vibrational Energy*.

TS: *Transition State*.

DHT: 2,5-dihidrotiofeno.

CAPÍTULO 1:

INTRODUÇÃO

1. Introdução

A literatura abrange vários estudos utilizando o MoS_2 , como catalisador, e poucos deles referem-se ao MoO_3 , para a reação de hidrodesulfurização com o tiofeno. Os estudos teóricos, em geral, utilizam métodos *Ab Initio*, empregando o modelo *cluster*, em que o catalisador não é obtido através de dados empíricos (DRX), sendo resultante de modelos teóricos. Experimentalmente, também há poucas investigações relacionadas com o MoO_3 , em que se analisa o catalisador utilizando diferentes dopantes. São poucos os esclarecimentos sobre esse mecanismo nas duas vertentes.

Orita e colaboradores ^[1] investigaram o catalisador MoS_2 , para a reação de HDS, em que foi realizada a dopagem do mesmo, com os metais de transição Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Zn. O estudo mostra que há uma relação entre a energia de adsorção do tiofeno e a atividade experimental da HDS, promovida pelo catalisador, através de uma curva do tipo vulcão, dependendo da localização dos metais na Tabela Periódica.

Um trabalho envolvendo adsorção do tiofeno em MoS_2 com cálculos DFT foi desenvolvido por Cristol e seu grupo ^[2], em que foram estudadas diferentes geometrias para a adsorção, a fim de investigar qual seria a mais favorável ao processo.

Outro estudo DFT relacionado com a reação de HDS, utilizando o MoS_2 foi o de Moses e colaboradores ^[3]. A investigação mostra que o sítio ativo do catalisador está localizado na extremidade do mesmo, e que surgem vacâncias na estrutura do MoS_2 , principalmente sob condições de baixa pressão parcial de H_2 . O grupo também propôs mecanismos para a HDS com o tiofeno.

Yao e colaboradores desenvolveram estudos DFT da reação de HDS com o tiofeno e com o dibenzotiofeno. Com relação à abordagem com o tiofeno ^[4], utilizou-se o modelo *cluster* para o catalisador empregado, investigando a adsorção, a Termodinâmica e a Cinética

Química da HDS. Os resultados mostraram que o mecanismo de reação origina os produtos butadieno, *cis*-2-buteno e butano.

Kaluža e colaboradores ^[5] estudaram o MoO₃ depositado em γ -alumina, em que a atividade da HDS foi avaliada na fase gasosa com o tiofeno, em um reator fixo, sob pressão de 1 MPa e temperatura de 400°C. Os resultados indicaram que a qualidade da monocamada do catalisador independe da área superficial da γ -Al₂O₃. Além disso, o MoO₃ preparado através da técnica "*solvent-assisted spreading*" são tão ou mais eficientes quanto a impregnação convencional.

O estudo experimental de Pereira e colaboradores ^[6] envolveu o catalisador MoO₃:Ni,Co, suportado em γ -alumina. Os resultados mostraram alta seletividade para os produtos isobutano, 1-buteno, n-butano, *trans*-2-buteno e *cis*-2-buteno, com aproximadamente 97% de conversão.

No trabalho em questão, foi estudada a reação de HDS com o tiofeno, empregando MoO₃:Ni,Co. A Termodinâmica e a Cinética Química da HDS foram averiguadas utilizando o método PM6, para os mecanismos de reação propostos pelo estudo de Yao e colaboradores ^[4].

1.1. Poluição Ambiental e Poluição Atmosférica

A legislação brasileira define poluição ambiental como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente ^[15]:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- d) lancem matéria ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

A poluição do ar se destaca devido à agressividade com que provoca danos ao meio ambiente, alterando os ecossistemas e prejudicando a saúde humana. O Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN) define poluição atmosférica como uma mudança indesejável, e muitas vezes irreversível, nas características físicas, químicas ou biológicas do ar atmosférico, que podem afetar perniciosamente o equilíbrio do sistema ecológico com interferência na vida do homem, animais e vegetais; deterioração dos bens culturais e de lazer; inutilização ou depreciação dos recursos naturais [16].

As fontes de poluição atmosférica classificam-se em [17]:

- a) Naturais: são aquelas originadas por fontes naturais, como decorrentes de vulcões e decomposição biológica e marinha.
- b) Antropogênicas: as que a humanidade produz, como as fontes provindas dos veículos automotores, fornos industriais, refinarias de petróleo, caldeiras, dentre outras.

Outra classificação das fontes deste tipo de poluição corresponde a [17]:

- a) Estacionárias: surgem como resultado da combustão, de processos industriais e da queima de resíduos sólidos. Exemplos: hidrocarbonetos, SO_3 , HCl e H_2S .
- b) Móveis: em geral, provêm de meios de transporte, como aviões, veículos automotores e barcos. Exemplos: material particulado, CO e SO_x .
- c) Reações químicas na atmosfera: englobam as fontes produzidas nas reações químicas provocadas por poluentes secundários. Exemplos: O_3 , aerossol fotoquímico e ácidos orgânicos.

Poluente é uma substância em concentração maior que a natural, como resultado da atividade humana, em detrimento do seu efeito sobre o meio ambiente ou da proximidade com um valor previamente estabelecido ^[18]. A poluição atmosférica pode ser definida como a presença de substâncias estranhas na atmosfera, resultantes da atividade humana ou de processos naturais, em concentrações suficientes para interferir direta ou indiretamente, na saúde, segurança e bem-estar dos seres vivos ^[19].

Os poluentes atmosféricos apresentam as seguintes classes ^[17]:

- a) Poluentes primários: são aqueles lançados diretamente na atmosfera. Exemplos: SO_2 , CO_2 , NO e NO_2 .
- b) Poluentes secundários: são originados a partir de reações químicas entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera. Exemplo: O_3 , H_2SO_4 .

A Figura 1.1 esquematiza os passos em que ocorre a poluição atmosférica.



Geração de poluição → Emissão na atmosfera → Dispersão na atmosfera → Recepção
Figura 1.1: Esquema da ocorrência de poluição atmosférica ^[20].

A quantidade de poluentes no ar atmosférico indica o nível de poluição. Alguns dos principais poluentes atmosféricos são mencionados a seguir, com destaque para os óxidos de enxofre, devido à relação com o presente estudo de HDS.

Os principais poluentes atmosféricos, como os óxidos de nitrogênio e de enxofre, ozônio, material particulado (como poeira e fumaça), hidrocarbonetos, dentre outros, podem atuar como

reagentes e/ou catalisadores, tendo a luz solar como fonte de energia. Eles são capazes de sofrer transformações químicas dependendo da sua concentração, da temperatura, do catalisador e da sua reatividade. A reatividade de um composto é atribuída pelo tempo de residência, que é o tempo médio de permanência dele na atmosfera.

A Tabela 1.1 lista alguns poluentes atmosféricos com seus respectivos tempos de residência. Atualmente, no Brasil, é feito o monitoramento das taxas de material particulado inalável (MP_{10}), ozônio (O_3), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não-metálicos (NMHC), chumbo, aldeídos e compostos reduzidos de enxofre ^[17].

Tabela 1.1: Tempos de residência e composição média de alguns poluentes na atmosfera ^[28].

Compostos	Tempo de residência (a=anos; d=dias; h=horas)	Composição (ppb=parte por bilhão em volume)
Dióxido de carbono, CO ₂	4 a	360.000
Monóxido de carbono, CO	0,1 a	100
Metano, CH ₄	8 a	1.600
Formaldeído, HCOH	1 d	1-0,1
Ácido fórmico, HCO ₂ H	5 d	2-0,1
Óxido de dinitrogênio, N ₂ O	85 a	310
Óxido nítrico, NO	1 d	0,1
Dióxido de nitrogênio, NO ₂	1 d	0,3
Amônia, NH ₃	5 d	1
Dióxido de enxofre, SO ₂	1-4 d	0,01-0,1
Sulfeto de hidrogênio, H ₂ S	24 h	0,05
Sulfeto de carbono, CS ₂	40 d	0,02
Dimetil sulfeto, CH ₃ -S-CH ₃	0,5 d	0,005
Peróxido de hidrogênio, CH ₃ Cl	1 d	0,1-10
Cloreto de metila, CH ₃ Cl	1,8 a	0,7
Cloreto de hidrogênio, HCl	4 d	0,001

1.1.1. Óxidos de Enxofre (SO_x)

Os óxidos de enxofre são produzidos pela queima de combustíveis fósseis. Esses compostos são gases muito irritantes. A absorção dos SO_x promove o carreamento dessas substâncias pelo organismo, atingindo os tecidos e o cérebro. Alguns sintomas são: dificuldade para respirar e extremidades arroxeadas (cianose). A exposição prolongada pode causar enfisema pulmonar e infecções respiratórias freqüentes. Os danos ao meio ambiente incluem prejuízos à vegetação, como toxicidade às plantas. Quanto maior o

tempo de exposição, mais danificadas ficarão as plantas. Também causam as chuvas ácidas, pois o ácido sulfúrico (H_2SO_4) é formado a partir dos óxidos SO_2 e SO_3 , ao serem dissolvidos em água.

O percentual de enxofre encontrado no petróleo depende da origem do mesmo. Desse modo, a emissão de SO_x é função do teor de enxofre no petróleo. A Tabela 1.1.1 contém dados referentes a alguns tipos de petróleo conforme a sua origem.

Tabela 1.1.1: Teor de enxofre do petróleo segundo a sua origem ^[21].

Tipo de petróleo (País de origem)	Percentual em peso de enxofre
Kuwait	2,50
Iraniano (Pesado)	1,58
Abu Dhabi (Umm Shaif)	1,38
Nigeriano (Forcados)	0,21
Brent (UK)	0,44
Nemba (Angola)	0,19
Roncador (Brasil)	0,55
WTI (USA)	0,24
Marlim (Brasil)	0,78
Glitne (Noruega)	0,50
Hibernia (Canadá)	0,34
Mesa (Venezuela)	1,00

Nas refinarias de petróleo, os óxidos de enxofre são produzidos na queima de combustíveis para gerar calor e na regeneração de catalisadores empregados nos processos de craqueamento catalítico e dessulfurização. Portanto, é responsabilidade das refinarias manter uma política de redução de emissão deste tipo de poluente atmosférico ^[21].

1.2. Principais Fenômenos causados pela Poluição Atmosférica

1.2.1. "Smog" Fotoquímico

O "smog" fotoquímico ^[22;23] é um fenômeno cuja evidência é uma neblina amarelo-amarronzada (a cor deve-se à presença de NO_2), provocado pela presença de gotículas de água no ar, que contêm produtos derivados de reações químicas de alguns poluentes do ar. Grande quantidade desses poluentes é originada da queima incompleta dos motores de combustão interna, originando-se das emissões de veículos automotores e das queimas em florestas. Muitas reações químicas ocorrem envolvendo um grande número de poluentes. O "smog" tem odor desagradável e seus produtos prejudicam a saúde humana, animais, plantas e materiais. As principais reações acontecem na presença de luz, com óxido nítrico, NO , e hidrocarbonetos, em que são produzidos ácido nítrico e compostos orgânicos parcialmente oxidados. Uma observação importante é que quanto maior a temperatura, maior quantidade de NO é formada. O ozônio é produzido quando os hidrocarbonetos reagem com os óxidos de nitrogênio na presença de luz. Devido a esse fato, alguns países estabeleceram 75-100 ppb, para a concentração máxima permitida de ozônio no ar. As medidas mostram que o nível de ozônio no ar puro é de cerca de 30 ppb.

A cidade de Los Angeles já alcançou um nível de ozônio de 680 ppb. Observa-se este fenômeno na Figura 1.2.1, com o “*smog*” sobre a cidade de Los Angeles, em janeiro de 2004.

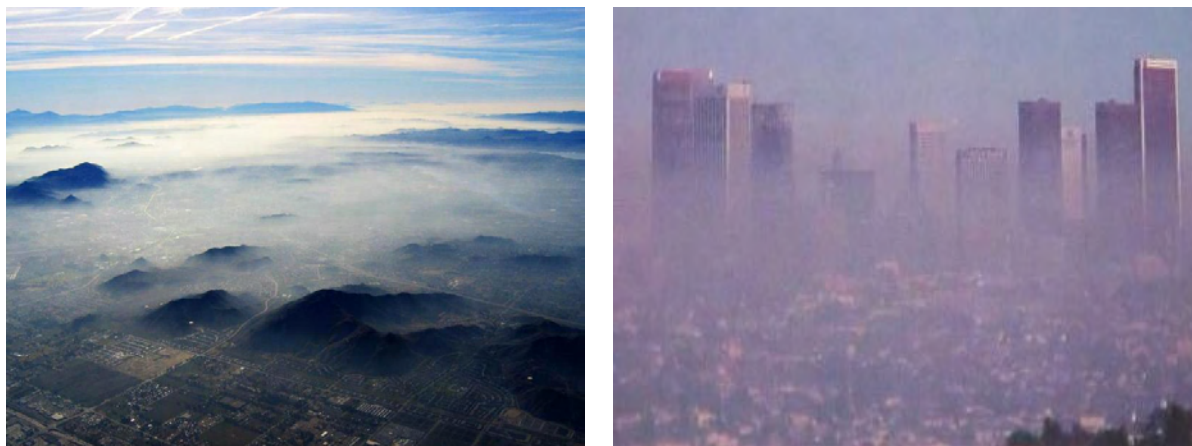
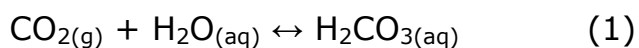


Figura 1.2.1: “*Smog*” fotoquímico, em 29 de janeiro de 2004, sobre a cidade de Los Angeles ^[24].

1.2.2. Chuva Ácida

Um dos problemas ambientais mais graves são as chuvas ácidas ^[22]. Sua ocorrência abrange fenômenos como a neblina ácida e a neve ácida, em que a presença de ácido prejudica a saúde humana, vegetais, animais e materiais. A presença de dióxido de carbono atmosférico dissolvido forma ácido carbônico, obedecendo à equação (1). O H_2CO_3 ioniza-se parcialmente, como mostrado na equação (2), provocando a diminuição do pH.



As chuvas ácidas alcançam um pH igual a 5, com quantidades traço de ácidos fortes naturais. Por exemplo, o HCl pode ser originado de erupções vulcânicas, o H_2SO_4 e o HNO_3 são os principais ácidos resultantes deste fenômeno e são oriundos de dióxido de enxofre (SO_2) e de óxidos de nitrogênio (NO_x). Um dos inconvenientes deste fenômeno é que as massas de ar podem ser deslocadas para outras

regiões. As chuvas ácidas normalmente ocorrem na Suécia, Noruega e Holanda. Em algumas regiões da América do Norte, o ácido sulfúrico predomina, pois grande parte da energia elétrica é gerada por usinas termelétricas, que utilizam carvão com alto teor de enxofre. Por sua vez, o ácido nítrico é atribuído às emissões originadas pelos veículos automotores.

Na Figura 1.2.2, tem-se a ilustração das chuvas ácidas ocorridas na América do Norte e no oeste da Europa. Na América do Norte, a maior acidez ocorre no leste dos E.U.A., com uma média entre 3,9 e 4,5. Um pH dessa magnitude pode provocar importantes efeitos ambientais, por exemplo, o transporte de ácidos pelo solo causa a sua deposição na superfície terrestre. As precipitações acidificadas levam à deterioração do solo, de modo que, com o pH reduzido, os nutrientes das plantas são lixiviados. Por outro lado, os materiais, rochas calcárias e mármore são deteriorados como resultado da reação do ácido com o dióxido de enxofre. No Canadá e na Suécia, dezenas de milhares de lagos encontram-se fortemente acidificados, devido às chuvas ácidas.

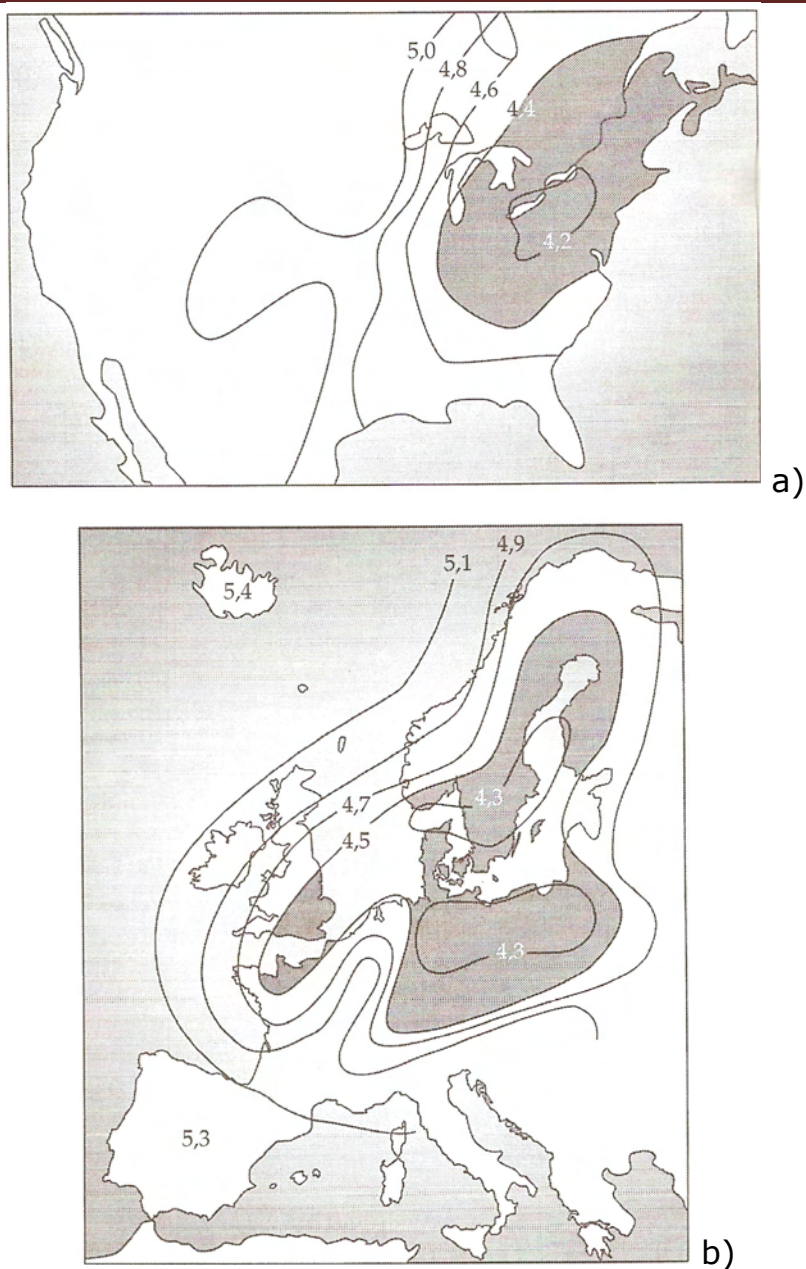


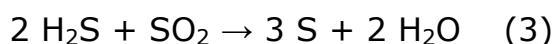
Figura 1.2.2: Curvas de nível das medidas de pH das chuvas ácidas, em 1985: a) Chuva ácida no centro da América do Norte; b) Chuva ácida na Europa [22].

Os lagos acidificados apresentam baixa capacidade de crescimento de algumas plantas, o que provoca modificação nas suas condições ambientais. Acredita-se que a acidez e as altas concentrações de alumínio nesses lagos causam devastação e redução da população de peixes.

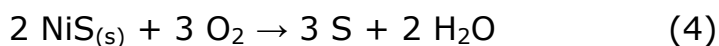
1.2.3. Poluição por Dióxido de Enxofre

O dióxido de enxofre ^[21;22] lançado na atmosfera é decorrente da combustão, da oxidação de gases sulfurados e da decomposição das plantas ou de vulcões. Cerca de metade da quantidade de enxofre apresenta-se sob a forma de “intrusões” na composição mineral do carvão. No ar puro, a concentração desse gás é ínfima, em torno de 1 ppb.

A indústria petrolífera é responsável pelo lançamento direto de SO₂ quando o petróleo é refinado, e indireto, de H₂S quando o gás natural é purificado antes da distribuição. Grandes quantidades de sulfeto de hidrogênio que são removidas do petróleo e do gás natural produzem enxofre elementar sólido, como esquematiza a equação (3):

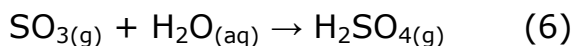
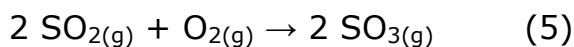


O sulfeto de hidrogênio é muito venenoso e deve ser removido antes de sua dispersão no ar. Outros gases, originados pelas indústrias petrolíferas, correspondem a CH₃SH, (CH₃)₂S e CH₃SSCH₃. Na conversão de metais puros nas indústrias de extração de metais não-ferrosos, ocorre a liberação de grande quantidade de gases poluentes, de modo que, no primeiro estágio de conversão, os metais são “tostados” na presença de ar para a remoção do enxofre, obedecendo à seguinte equação (4):



Outras substâncias, como o sulfeto de cobre, podem ser fundidas na presença de oxigênio puro sob pressão em uma câmara de fusão. O dióxido de enxofre produzido a partir desse processo pode ser vendido como subproduto. Como a concentração de SO₂ é

alta, é viável fazer a sua oxidação, formando ácido sulfúrico, conforme as equações (5) e (6):



1.3. Consequências e Previsões sobre o Aquecimento Global

O aquecimento global é uma preocupação da atualidade cuja causa é fundamentada pela poluição oriunda das atividades humanas. Muitos gases são lançados na atmosfera de forma desenfreada pelo homem e eles podem ser os principais causadores das mudanças climáticas. Por isso, as autoridades competentes estabeleceram níveis de emissão para os principais poluentes atmosféricos.

O grupo IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), financiado pela *United Nations Environmental Plan*, prevê que aproximadamente no ano de 2035, a temperatura média do ar aumentará cerca de 1 °C em âmbito mundial, caso não sejam tomadas maiores providências. Outro fator previsto é o aumento na quantidade de chuvas globais, devido ao fato de que maior quantidade de água é evaporada como resultado das temperaturas mais elevadas. Espera-se também um aumento do nível dos mares e oceanos de aproximadamente meio metro até 2100, devido a fatores como derretimento das geleiras, tempestades tropicais e expansão térmica. Há possibilidade de que as estações de degelo e de crescimento vegetal se tornem mais longas nas regiões mais setentrionais, com comprometimento das culturas vegetais. A floresta boreal pode ser extinta aproximadamente em 2050, devido à ocorrência de incêndios ^[22].

Os dias de calor extremo afetarão a saúde humana, resultando em menos dias frios no inverno, o que poderá causar doenças respiratórias crônicas, doenças cardíacas e hipertensão, por exemplo.

O aumento da temperatura também poderá ocasionar a proliferação de mosquitos causadores de doenças, como a dengue, a febre amarela e a malária. Os insetos poderão atacar as plantações, prejudicando o sucesso das colheitas. A multiplicação de algas na costa poderá ocorrer provocando doenças como o cólera. No Oceano Atlântico, é provável que haja alterações nos padrões de circulação das águas, em longo prazo.

Se as emissões de SO_2 permanecerem em altos níveis na troposfera, os aerossóis formados poderão bloquear a luz solar incidente de forma gradativa. Esses e outros fenômenos podem ser provocados pelo aumento da concentração de poluentes na atmosfera. Uma solução é diminuir a emissão das fontes dos principais poluentes, impedindo que se intensifique a ação nociva deles sobre o meio ambiente ^[22].

1.4. Breve Histórico sobre Catálise

Os processos químicos industriais, em sua maior parte, envolvem catálise. Cerca de 80% dos produtos da indústria são obtidos utilizando um catalisador, pois é, em geral, necessário para a indústria que as reações sejam rápidas. A catálise considera fatores como temperatura, pressão, tempo de contato e composição, para controlar a velocidade e a direção da reação estudada ^[7].

Em 1836, Berzelius conceituou catálise como o processo onde pequenas quantidades de substâncias resultavam em transformações químicas sem serem consumidas pelas reações. No século XX, Ostwald definiu catalisador como uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação sem aparecer nos produtos e estabeleceu a natureza cinética da catálise ^[7]. Posteriormente, foram descobertos processos catalíticos que se tornaram a base da indústria química e petroquímica.

Os catalisadores podem ser utilizados na produção de vinho e cerveja ou para a obtenção de ácido sulfúrico, por exemplo. A catálise

heterogênea possibilitou o aperfeiçoamento das técnicas industriais, substituindo os catalisadores antigos por novos materiais, com melhores condições de aplicabilidade. A platina foi substituída por catalisadores de vanádio, devido ao alto custo da platina e por ela ser facilmente envenenada por poluentes como o arsênio ^[8]. Outro processo importante foi a síntese da amônia, que ocorreu durante a Primeira Guerra Mundial, em explosivos. Em 1905, Harber obteve sucesso na produção catalítica da amônia, com a construção de um reator para produzir NH_3 nas condições de 1 bar de pressão e 520 K de temperatura.

O metilciclohexano foi transformado em tolueno utilizando catalisadores de molibdênio suportados em alumina, durante a Segunda Guerra Mundial. A reforma catalítica da nafta era necessária para o aumento do índice de octanagem dos combustíveis. Os catalisadores eram usados por cerca de seis a doze meses, podendo ser regenerados por cuidadosa oxidação. O primeiro catalisador empregado com sucesso para esta reação foi desenvolvido por Chevron, contendo Re e Pt, devido à estabilidade observada ^[8].

O avanço tecnológico possibilitou o estudo de diversos catalisadores que podem ser empregados para as reações de HDS, na atualidade. Considerando que a HDS está relacionada diretamente com a poluição atmosférica devido aos compostos poluentes que contêm enxofre, torna-se útil abordar o consumo de combustíveis e algumas legislações vigentes.

Atualmente, o Brasil apresenta um consumo anual de 40 bilhões de litros de diesel com 500 ppm de enxofre para o diesel comercializado nas grandes cidades e 2000 ppm de enxofre para diesel no consumo das cidades interioranas. É ainda produtor de 22 bilhões de litros de gasolina com até 1000 ppm de enxofre, provocando, dessa forma, uma emissão de 84000 toneladas de enxofre na forma de gases tóxicos pela queima da gasolina e do diesel. Dessa forma, a legislação vigente fornece resoluções rigorosas ^[9;10]. Algumas delas são as seguintes:

- ❖ Resolução CONAMA 005 de 15/06/1989: Institui o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR e dá outras providências. Institui o PRONAR como um dos instrumentos básicos da gestão ambiental, e limita os níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica. Determina limites máximos de emissão e Padrões de Qualidade do Ar, dentre outras providências ^[9].
- ❖ Resolução CONAMA 003 de 28/06/1990: Amplia o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle no país, e estabelece novos padrões de qualidade do ar. Dá a definição legal dos conceitos de Poluente, Qualidade do Ar, Padrão Primário e Secundário de Qualidade do Ar. Também fornece os valores estabelecidos para tais padrões, para os seguintes poluentes atmosféricos: partículas totais em suspensão, fumaça, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio. Estabelece quais métodos de amostragem e de análise deverão ser utilizados, e fixa as condições de referência em 25 °C e 1 atm. Atribui o monitoramento da qualidade do ar aos Estados e estabelece os Níveis da Qualidade do Ar para a elaboração do Plano de Emergência para episódios críticos de poluição do ar, entre outras disposições ^[9].
- ❖ Protocolo de Kyoto, de fevereiro de 2005: Seu objetivo central é diminuir a emissão de gases poluentes na atmosfera, particularmente aqueles responsáveis pelo efeito estufa, em no mínimo 5,2% de 2008 até 2012, com base nos níveis de 1990 ^[10].
- ❖ Resolução N.º 373 do CONAMA, de 09/05/2006: Define critérios de seleção de áreas para recebimento de óleo diesel com menor teor de enxofre - DMTE, e dá outras providências. Estipula os teores de compostos sulfurados nos combustíveis em 500 ppm (metropolitano) e 2000 ppm (interior) ^[9].

Comenta-se, de forma sucinta, uma parte da legislação europeia, relacionada com a poluição do ar:

- ❖ Clean Air Act (1970): é uma lei que define regras para prevenir e manter a qualidade do ar atmosférico ^[11].
- ❖ Portaria N.º 286/93 (1993): Define os valores limites de concentração de poluentes na atmosfera ^[12].
- ❖ Directiva 1999/30/CE (1999): estabelece os valores limites para o dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio e óxidos de nitrogênio, partículas em suspensão e chumbo no ar ^[13].
- ❖ Decreto-Lei N.º 111/2002, de 16 de abril (2002): trata-se de uma reformulação do quadro legislativo aplicável, quanto à proteção e melhoria da qualidade do ar, datado do início dos anos 90 ^[14].

Segundo a Portaria N.º 286/93, de 12 de março, alguns valores limites para o dióxido de enxofre, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ são:

80 (mediana dos valores médios diários obtidos durante o ano);
250 (percentual calculado a partir dos valores médios diários obtidos durante o ano). Esse valor não pode ser excedido durante mais de três dias consecutivos.

O limiar de alerta para o dióxido de enxofre, estabelecido pelo Decreto-Lei N.º 111/2002, é de $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, medido em três horas consecutivas em locais representativos, conforme as atribuições regulamentadas. O valor limite diário para proteção da saúde humana, considerando o período de vinte e quatro horas, para SO_2 no ar, é $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Uma das alternativas mais promissoras encontradas para a redução regulamentada de emissão de enxofre é o processo catalítico. A catálise mostrou-se dominante no desenvolvimento de processos do tipo “Química Verde”, incluindo tecnologias de minimização de resíduos na fonte, isto é, antes da produção final de combustíveis.

1.4.1. Catálise

Os tipos de catálise correspondem a ^[7]:

- ❖ Homogênea: é aquela em que o catalisador está na mesma fase que o meio reacional.
- ❖ Heterogênea: quando o catalisador está em uma fase diferente que a do meio reacional.
- ❖ Enzimática: ocorre com catalisadores biológicos homogêneos – as enzimas – que são muito específicas.

A catálise heterogênea é aplicada no desenvolvimento da presente pesquisa. O catalisador heterogêneo age da seguinte forma: primeiramente, ocorre a difusão dos reagentes sobre o catalisador, em seguida, os reagentes são adsorvidos sobre o mesmo. Acontece, então, a interação dos reagentes adsorvidos na superfície do catalisador. Os produtos sofrem dessorção da sua superfície e, finalmente, ocorre a difusão dos produtos a partir dessa superfície, regenerando o catalisador.

As vantagens da catálise heterogênea são: separação do catalisador e do produto, estabilidade e fácil regeneração. Suas desvantagens são: menor seletividade, menor atividade, menor reprodutibilidade e cinética mais complexa ^[7].

A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador é denominada adsorção, que se origina das forças atrativas não compensadas na superfície. São essas forças que classificam os tipos de adsorção como os seguintes ^[7]:

- ❖ Adsorção física: é um processo decorrente de interações do tipo forças de van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas e o calor de adsorção é pequeno. Neste caso, podem ser formadas camadas

moleculares sobrepostas, ocorrendo diminuição da força de atração à medida que o número de camadas aumenta.

- ❖ Adsorção química: envolve a formação de ligações químicas e o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação. Forma-se uma monocamada e a força de adsorção diminui à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta.

1.5. A Reação de Hidrodessulfurização (HDS)

A reação de hidrodessulfurização é um dos processos mais importantes empregados nas refinarias de petróleo. A HDS faz parte do hidrotratamento, que é utilizado para a remoção de impurezas tais como enxofre (hidrodessulfurização – HDS), oxigênio (hidrodeoxigenação – HDO), nitrogênio (hidrodenitrogenação – HDN) e metais (hidrodemetalação). Os heteroátomos contidos nessas substâncias: enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais, são capazes de inibir a ação dos catalisadores e/ou de causar danos ao meio ambiente ^[25].

A HDS envolve hidrogenação, em que o gás hidrogênio reage com o composto organossulfurado sob condições de elevadas temperaturas e altas pressões, que são adotadas juntamente com procedimentos de segurança industrial das refinarias de petróleo. Ao se formarem os produtos reacionais, ocorre a eliminação do enxofre por meio da formação de gás sulfídrico, que permanece aderido ao catalisador ao término do processo. O produto resultante e o gás rico em hidrogênio são separados, sendo o hidrogênio reciclado para o reator, no qual ocorre a reação. Por sua vez, o H₂S é direcionado a uma unidade de recuperação de enxofre ^[21].

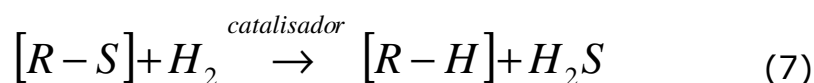
A busca por novas tecnologias limpas promoveu o extraordinário interesse atual pela área de materiais relacionada às reações deste tipo e à catálise heterogênea. Esse é um dos ramos mais complexos da Química e está em constante expansão devido à

possibilidade de produzir diversos tipos de materiais de grande aplicabilidade e custos menos onerosos. Os estudos sobre HDS buscam o desenvolvimento de catalisadores com maior capacidade para promover uma remoção mais efetiva do enxofre, além de esclarecimentos referentes ao seu mecanismo. O mecanismo desta reação é complicado porque a matéria-prima aplicada na indústria contém numerosos compostos com enxofre. A partir desta reação, reduzem-se hidrocarbonetos que contêm grupos funcionais de enxofre, como tióis, tiofenos e sulfetos, liberando gás sulfídrico, a qual pode ser promovida por sulfetos ou óxidos de molibdênio (MoX_2 e MoX_3 , onde $\text{X}=\text{O}$ e S), geralmente dopados com cobalto ou níquel, empregando estruturas de MoS_2 como fase ativa em uma superfície com extensa área superficial como suporte, sendo a γ -alumina, a mais utilizada. Contudo, há vários tipos de catalisadores, como $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e TiC_4 suportados sobre alumina ^[26], $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[27], $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[1], dentre outros. Em geral, os estudos teóricos mostram a atividade da HDS relatada para estruturas com $\text{MoS}_2\text{:Co}$, averiguadas através de *clusters* do tipo MoS_2 e WS_2 , com a promoção de átomos localizados em alguma de suas extremidades, obedecendo às condições requeridas para a reação ^[1]. Experimentos são constantemente realizados, com o objetivo de descobrir o catalisador que apresenta a melhor atividade dentre os materiais analisados. Para a obtenção dos resultados experimentais, utilizam-se técnicas como STM (Microscopia de varredura de tunelamento, do Inglês *Scanning Tunneling Microscopy*), EXAFS (Estrutura fina de absorção de Raios-X, do Inglês *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), IV (Espectroscopia de Infravermelho), MEV (Microscopia de varredura eletrônica) e DRX (Difração de Raios-X). Estudos com óxido de molibdênio suportado em alumina são recentes ^[5;6] e surgiram com o intuito de substituir o sulfeto, atualmente utilizado na indústria, pelo óxido, considerando que o seu uso possibilita eliminar a etapa de sulfidação do processo industrial, proporcionando mais rapidez e menor custo ao processo.

O MoS₂ é extensamente investigado pela literatura ^[1-4] porque os resultados experimentais indicam que esse catalisador contém o plano basal inerte e apenas uma das extremidades apresenta atividade catalítica. A importância desse fato se deve à capacidade de elucidar detalhes da estrutura, segundo as condições catalíticas referentes à temperatura, pressão, composição da fase gasosa, planos escolhidos e extremidade a ser exposta à hidrogenação.

1.5.1. A Reação de HDS e os Compostos Organossulfurados do Petróleo

A HDS ocorre com a remoção do enxofre de compostos presentes no petróleo, através da interação do composto sulfurado com hidrogênio, sobre um catalisador sólido, sob condições de altas temperaturas e pressão, como esquematizado abaixo.

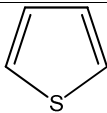
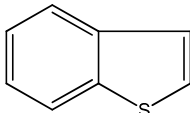
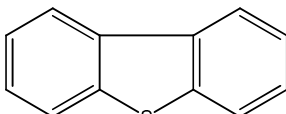
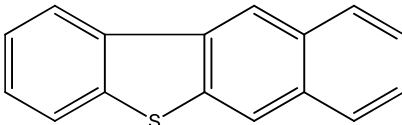
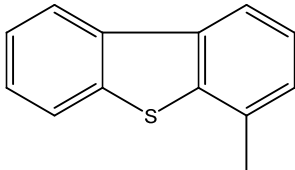
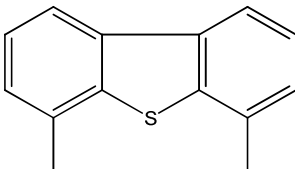
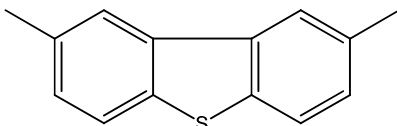
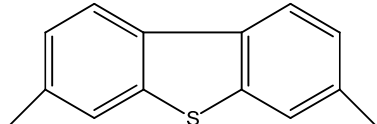


Este é o processo de hidrotratamento mais importante, visto que o enxofre é um causador de poluição atmosférica de ação grave ^[21] e, por isso, sofre severas restrições pela legislação ambiental vigente ^[9].

No hidrotratamento, muitos compostos podem ser removidos facilmente do petróleo, devido à tecnologia adequada disponível atualmente nas indústrias, sendo eles: tióis (R-SH), sulfitos (R-S-R') e dissulfitos (R-S-S-R'). Contudo, alguns compostos apresentam difícil remoção devido a sua aromaticidade, são eles: os tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos.

Os principais organossulfurados constituintes do petróleo são mostrados na Tabela 1.5.1.

Tabela 1.5.1: Principais compostos organossulfurados encontrados no petróleo ^[29].

Compostos	Estruturas
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	
Benzo[b]nafto-[2,3-d]tiofeno	
4-metildibenzotiofeno	
4,6-dimetildibenzotiofeno	
2,8-dimetildibenzotiofeno	
3,7-dimetildibenzotiofeno	

Os principais pontos a serem considerados na HDS são: os sítios ativos, a adsorção dissociativa do hidrogênio na superfície catalítica, a quimissorção dos compostos organossulfurados no sítio catalítico, a hidrogenação de ligações insaturadas e a cisão da ligação C-S ^[25].

1.5.2. Catalisadores Empregados na HDS

Para a HDS, a maior atividade ocorre nas temperaturas em torno de 400-600 °C. Todavia, as condições industriais são de 300-450 °C e 10-250 atm de pressão. Os estudos ^[1;30;31] mostram que há uma tendência a respeito da atividade da HDS, de acordo com a localização do metal que constitui o catalisador na Tabela Periódica, sendo que as atividades máximas ocorrem com a utilização dos seguintes metais: Ru, Os, Rh e Ir. Pt e Ni são utilizados de forma mais eficiente para as reações com o dibenzotiofeno ^[32]. Os autores ^[1;30;31] atribuem a tendência periódica ao comprimento de ligação entre o metal e o enxofre do composto organossulfurado, resultando em um ótimo valor do comprimento dessa ligação quando é atingido o máximo de atividade ^[32]. A Tabela 1.5.2 lista os catalisadores e as reações para as quais eles são empregados, conforme a sua natureza.

Tabela 1.5.2: Propriedades e funções dos catalisadores ^[7].

Catalisador	Função	Exemplos
Metais	Hidrogenação Desidrogenação	Fe, Ni, Pt, Ag
Óxidos e sulfetos	Oxidação	NiO, ZnO, MgO
semicondutores	Dessulfurização	Bi ₂ O ₃ /MoO ₃ , MoS ₂
Óxidos isolantes	Desidratação Polimerização	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Ácidos	Isomerização Craqueamento Alquilação	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , zeólitas

Ao relacionar os resultados dos metais com a atividade da HDS, obtém-se um gráfico do tipo vulcão. A Figura 1.5.2.1 mostra uma curva desse tipo, expressando a atividade da hidrogenação *versus* a energia de ligação metal-enxofre, em uma averiguação experimental,

utilizando catalisadores distintos, como objeto de estudo de Daudin *et al.* [32]. Nota-se que, para o catalisador Rh_2S_3 , há um aumento significativo da energia de adsorção, enquanto que os valores para FeS , Ni_3S_2 e Co_9S_8 são aproximadamente constantes. A interpretação desta curva implica na força da adsorção. Se a adsorção química for muito forte, a atividade diminui, pois outras moléculas presentes nas vizinhanças não poderão reagir com as moléculas adsorvidas. A atividade do catalisador aumenta com a força da adsorção, mas torna a diminuir. Os catalisadores com maior atividade localizam-se nas vizinhanças do máximo da curva do vulcão. Em geral, os metais mais ativos são os do bloco *d* dos metais de transição.

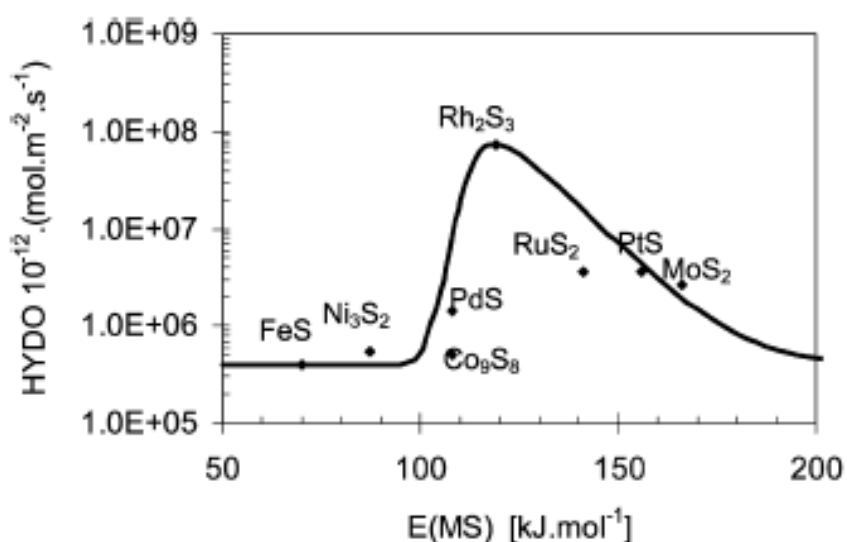


Figura 1.5.2.1: Modelo cinético referente aos diferentes catalisadores utilizados nos experimentos sobre a atividade da hidrogenação (HYDO-*High Yield Debt Obligation*) versus energia de ligação metal-enxofre (Por: Daudin *et al.*) [32].

O catalisador de molibdênio possui cristais bem definidos e a morfologia do MoO_3 pode ser visualizada na Figura 1.5.2.2.

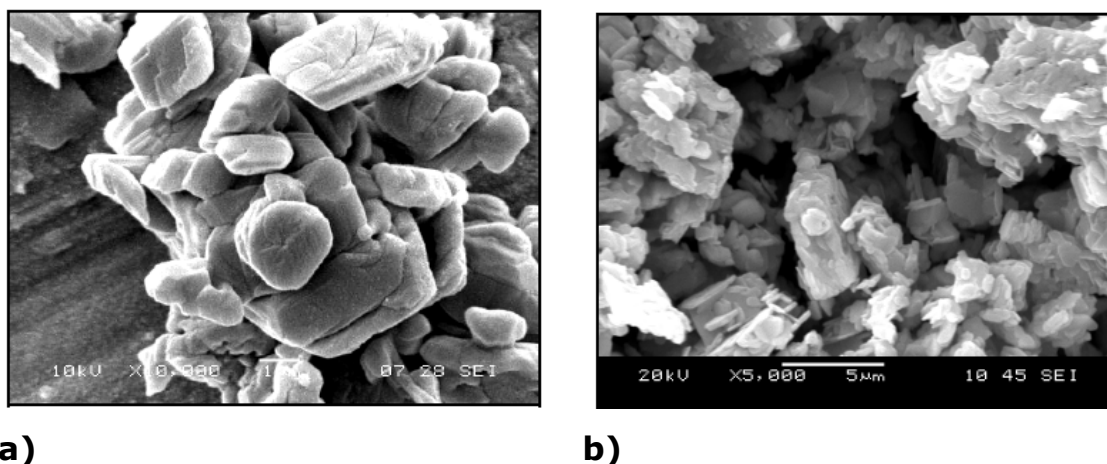


Figura 1.5.2.2: Catalisador MoO_3 : a) Micrografia MEV do Mo mássico; b) Micrografia MEV do MoO_3 ^[33].

1.5.3. Quimissorção de Compostos Organossulfurados

A quimissorção é um fenômeno onde as moléculas ou átomos interagem com a superfície do adsorvente através de ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que condicionem o número de coordenação máximo com o substrato ^[25].

A literatura aborda que os compostos organossulfurados como o tiofeno e o benzotiofeno, ao sofrerem HDS, se adsorvem através de uma quimissorção, uma vez conhecidos o adsorvente e o adsorvato, em que orbitais de energias semelhantes combinam-se. A existência da quimissorção deve-se ao catalisador utilizado e às condições da reação. O composto organossulfurado adsorve-se ao sítio insaturado, ou ainda, o composto é ativado por átomos como cobalto e níquel, ocorrendo uma reação redox. O número de coordenação também indica a reatividade pelo fato de que determina o sítio em que ocorrerá a ligação entre os diferentes substratos, isto é, a ligação se formará no sítio adequado. A atividade e a seletividade são controladas pela natureza do catalisador e pela força promovida pela quimissorção no respectivo sítio da superfície do catalisador. O ambiente externo relaciona-se com a atividade, porque pode

modificar as características do sistema, alterando a cinética da reação [34]. Fatores importantes para a seletividade são: mudança do metal de transição utilizado, tamanho e morfologia das partículas, faces expostas da superfície, defeitos dos sítios, fase do sistema e interação entre o metal e o sítio ativo.

Com relação aos catalisadores dopados com Ni^{2+} e Cr^{2+} , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$, respectivamente, ocorre formação de vacâncias de oxigênio devido às diferenças de cargas nesses catalisadores, visto que as cargas dos íons que substituem o Mo^{6+} são diferentes do mesmo.

CAPÍTULO 2:

OBJETIVOS

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral:

- ❖ Investigar teoricamente o mecanismo da reação de hidrodesulfurização do tiofeno, empregando os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$.

2.2. Objetivos Específicos:

- ❖ Otimizar as geometrias das estruturas do tiofeno e das superfícies de MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$, em uma primeira etapa;
- ❖ Na segunda etapa, investigar a termodinâmica da reação, baseando-se nos três mecanismos propostos por Yao *et al.*^[4], para os referidos catalisadores;
- ❖ A partir do mecanismo estabelecido, abordar o efeito dos íons Ni^{2+} e Cr^{2+} na reação de HDS com o tiofeno;
- ❖ Investigar a Cinética Química para a reação de HDS, utilizando o catalisador MoO_3 , de forma a estabelecer o mecanismo da mesma, empregando o método PM6.

CAPÍTULO 3:

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. Fundamentação Teórica

3.1. A Equação de Schrödinger

A Química Quântica se fundamenta na tentativa de resolver a equação de Schrödinger para determinar propriedades de sistemas atômicos e moleculares ^[35].

Sabendo-se que os sistemas dependem do tempo, conforme sua dinâmica, é conhecida a equação de Schrödinger dependente do tempo, como mostra a equação (8). Contudo, é possível tratá-los de forma independente do tempo, ao considerar estados estacionários, onde a densidade eletrônica não varia com o tempo ^[36].

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (8)$$

A equação simplificada e independente do tempo é representada pela equação (9), sendo resolvida de forma exata, somente para o átomo de hidrogênio, que contém um único elétron. Para tratar átomos com mais de um elétron, é necessário utilizar aproximações, as quais dão origem aos diversos métodos de estrutura eletrônica, empregados para cálculos teóricos (*Ab Initio*, Semiempíricos e DFT).

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (9)$$

O Hamiltoniano, contido na equação (9), $\hat{H}$, atua sobre a função de onda, Ψ , que contém as propriedades físicas do sistema. Obtém-se, como resultado, o autovalor energia, E , que é a propriedade de interesse, denominada observável.

O somatório dos termos das energias cinética e potencial corresponde ao Hamiltoniano total (equação 10).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(x, y, z) + \hat{V}(x, y, z) \quad (10)$$

Para um sistema molecular, a função de onda Ψ depende das posições dos elétrons e dos núcleos.

3.2. Aproximação de Born-Oppenheimer

No tratamento de sistemas moleculares, utiliza-se esta aproximação, onde é possível separar o movimento dos elétrons e dos núcleos.

A ABO se baseia no fato de que a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron, desse modo, a energia cinética dos núcleos não acompanha a rápida mudança de coordenadas dos elétrons, pois os elétrons se ajustam instantaneamente às mudanças das posições dos núcleos. Portanto, o termo de energia cinética dos núcleos do Hamiltoniano, pode ser desprezado e, o termo de energia potencial eletrostática de repulsão núcleo-núcleo, passa a ser constante ^[36].

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{m_e} \nabla_i^2}_{\text{I}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_A^2}_{\text{II}} - \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}}}_{\text{III}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\text{IV}} + \underbrace{\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{V}} \quad (11)$$

I = energia cinética dos elétrons (i);

II = energia cinética dos núcleos (A;B);

III = energia potencial eletrostática de atração núcleo-elétron;

IV = energia potencial eletrostática de repulsão elétron-elétron;

V = energia potencial eletrostática de repulsão núcleo-núcleo.

A primeira parte desta aproximação consiste em resolver a parte eletrônica da equação de Schrödinger, onde se obtém o Hamiltoniano eletrônico, dado pela equação (12).

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (12)$$

A equação de Schrödinger eletrônica corresponde a (13) e apresenta consequências importantes, que são as geometrias e a curva de energia potencial. Neste caso, a função de onda depende das coordenadas dos elétrons e também depende, parametricamente, das coordenadas nucleares.

$$\hat{H}_{ele} \Psi_m(r; R) = \varepsilon_m(R) \Psi_m(r; R) \quad (13)$$

A energia total, $E_m(R)$, corresponde a equação (14), sendo estabelecida pela energia eletrônica, $\varepsilon_m(R)$, adicionada à constante de repulsão nuclear.

$$E_m(R) = \varepsilon_m(R) + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (14)$$

A segunda parte da ABO trata os núcleos, onde a função de onda depende de posições nucleares específicas, de modo que, a equação de Schrödinger nuclear adquire a forma da equação (15), e o Hamiltoniano correspondente, é dado por (16). Em (16), surge o potencial para o movimento nuclear, $E_n(R)$, que é o potencial efetivo obtido a partir do Hamiltoniano eletrônico, definindo a superfície de energia potencial para todo R.

$$\hat{H}_{nuc} \Psi_n(R) = E \Psi_n(R) \quad (15)$$

$$\hat{H}_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_n(R) \quad (16)$$

A curva de energia potencial para um sistema diatômico pode ser representada pela Figura 3.2.1 ^[36], onde, à medida que se aumenta o raio, a $E_m(R)$ diminui, até ser atingido um valor de equilíbrio, R_0 , e, a partir desse ponto, quando se aumenta a distância

entre os átomos, a $E_m(R)$ cresce, até que haja a dissociação dos átomos. Contudo, ao tratar moléculas com muitos átomos, é gerada uma hipersuperfície de energia potencial, como mostrado no modelo da Figura 3.2.2.

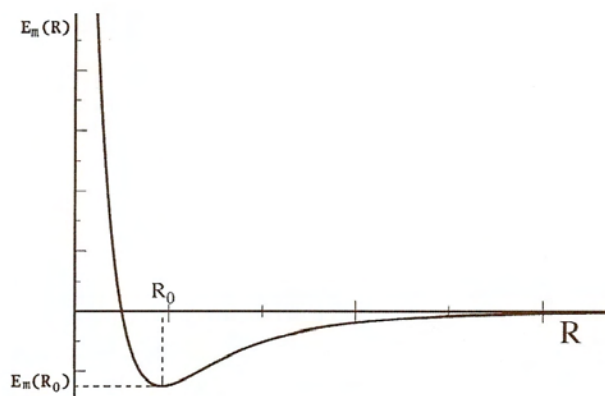


Figura 3.2.1: Curva de energia potencial para um estado eletrônico, m , de um sistema diatômico ^[36].

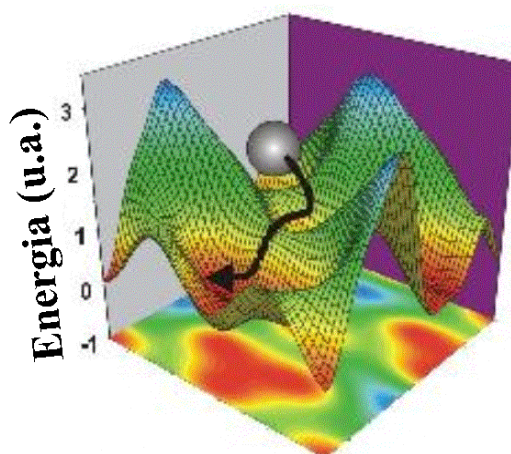


Figura 3.2.2: Hipersuperfície de energia potencial (SEP) ^[37].

As vantagens desta aproximação ocorrem devido a dois fatos: a função de onda eletrônica auxilia na espectroscopia eletrônica (UV-VIS) e, a função de onda nuclear, na espectroscopia vibracional (IV) e rotacional (microondas). Enquanto que, as desvantagens envolvem a não validade da ABO, quando há acoplamento significativo entre diferentes estados eletrônicos e, ao ocorrer cruzamento entre curvas de energia potencial, causando um forte acoplamento.

3.3. Métodos Computacionais

A equação de Schrödinger não pode ser resolvida de forma exata para sistemas moleculares. Para resolver esse problema, foram desenvolvidas aproximações que originaram os diversos métodos de estrutura eletrônica, são eles ^[35;36]:

- ❖ *Ab Initio* ^[38]: como HF, MPn, CC;
- ❖ Semiempíricos: AM1 ^[38], PM6 ^[43], RM1 ^[40], dentre outros;
- ❖ Teoria do Funcional da Densidade (DFT) ^[38]: que utiliza os funcionais híbridos B3LYP (do Inglês Becke, três parâmetros, Lee-Yang-Parr), PBE1PBE e outros.

3.3.1. Métodos *Ab Initio*

Estes métodos se baseiam nos “primeiros princípios”, pois consideram constantes físicas fundamentais como a massa e a carga dos elétrons, de modo a determinar propriedades para sistemas atômicos e moleculares, através da resolução da equação de Schrödinger, para sistemas simples e, utilizando aproximações, ao tratar sistemas multieletrônicos e moleculares ^[35;36]. Para esses métodos, há duas classificações, dadas a seguir.

a) Métodos *Ab Initio* Variacionais:

Os métodos variacionais se fundamentam no Princípio Variacional, obedecendo à equação (17), na qual se busca minimizar o valor esperado de energia, E , a partir de uma função de onda tentativa, Ψ . À medida que se melhora essa função de onda, obtém-se um valor para a energia cada vez mais próximo do valor exato, como mostrado pela expressão (18), onde E_0 corresponde à energia exata. Neste caso, a função de onda é funcional da energia.

$$E[\Psi] = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^2 d\tau} \quad (17)$$

$$E \geq E_0 \quad (18)$$

b) Métodos *Ab Initio* Perturbativos:

Os métodos perturbativos utilizam uma perturbação para obter a energia de correlação eletrônica. A expressão (19), que é a base desses métodos, mostra que se considera um Hamiltoniano não perturbado, H_0 , que é denominado Hamiltoniano de referência, pois suas autofunções são conhecidas, e, um Hamiltoniano perturbado, H_1 , sendo a perturbação representada por λ .

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (19)$$

É importante que a perturbação apresente um valor pequeno, para que a solução encontrada seja próxima da solução exata. Então, busca-se a convergência de uma série perturbativa, seja ela de primeira, de segunda ou demais ordens.

3.3.2. Método Hartree-Fock (HF)

Este método classifica-se como *Ab Initio* variacional e sua importância deve-se ao fato de que, os demais métodos computacionais, utilizam-no como fundamento no seu formalismo [35-37]. O método HF obedece ao Princípio Variacional, utilizando a metodologia autoconsistente (SCF).

A contribuição de Hartree para este método foi baseada em duas aproximações, como segue:

a) Modelo das partículas independentes:

Neste caso, Hartree admitiu que a função de onda multieletrônica poderia ser tratada como produto de funções de um único elétron (produto de Hartree), o que implica na equação (20):

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi(r_1)\phi(r_2) \cdots \phi(r_N) \quad (20)$$

b) Potencial médio efetivo:

Nesta aproximação, os elétrons interagem por meio de um potencial médio, onde se consideram, implicitamente, as interações elétron-elétron.

Contudo, a função de onda de muitos elétrons não pode ser tratada como o produto de funções de um elétron, pois esse procedimento não obedece ao Princípio da Antissimetria. Com o intuito de corrigir esse problema, Fock estabeleceu que a função de onda deveria ser tratada por um determinante ^[36]. Utiliza-se então, para esse fim, o Determinante de Slater, que apresenta a seguinte forma:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (21)$$

Onde χ 's equivalem às funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron, dessa forma, elas são denominadas spin-orbitais moleculares. Cada termo χ significa: $\chi_a(x_1) = \phi_p(r_1)\alpha(1)$ ou

$\chi_a(x_1) = \phi_p(r_1)\beta(1)$. Neste caso, α e β correspondem a "spin para cima", $+1/2$ ou $\uparrow$ e "spin para baixo", $-1/2$ ou $\downarrow$. As funções ϕ 's indicam as coordenadas espaciais de um elétron e são denominadas orbitais moleculares. A relação $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator de normalização.

A função spin-orbital é estabelecida como: $\Psi = \Psi_{\text{espacial}} * \Psi_{\text{spin}}$. Essa função de onda é antissimétrica, normalizada e caracterizada pelos números quânticos n , l , m_l e m_s .

As equações de Hartree-Fock formam um conjunto de equações integro-diferenciais, de difícil resolução, como mostra a forma geral dessas equações, em (22). Roothaan contribuiu para melhorar a resolução dessas equações, explicitando-as em uma notação matricial, conseqüentemente, a equação de Hartree-Fock-Roothaan é dada pela equação (23) [36].

$$f\Psi_k = \varepsilon_k \Psi_k \quad (22)$$

Onde: f = operador de Fock;

Ψ = autofunção;

ε = autovalor (energia).

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i \quad (23)$$

Onde: F = matriz de Fock;

C_i = coeficientes dos orbitais moleculares;

ε = energia;

S = matriz de *Overlap* (sobreposição).

Roothaan também contribuiu com a teoria Hartree-Fock, adicionando ao método a aproximação LCAO-MO, em que os orbitais atômicos são expandidos em um conjunto de funções conhecidas, formando os orbitais moleculares. O objetivo dessa metodologia é

encontrar um conjunto de coeficientes para que o funcional da energia eletrônica alcance um mínimo.

A energia de correlação eletrônica obtida através do método HF é estabelecida pela seguinte equação:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}^{limite} \quad (24)$$

Onde a energia E_{HF}^{limite} é aquela obtida no limite do método HF, onde se melhora a base, empregando o mesmo método. Então, a energia de correlação é a diferença entre a energia exata (onde se melhora a base, utilizando métodos correlacionados) e E_{HF}^{limite} .

A ausência de correlação eletrônica deste método provoca alguns erros, como comprimentos de ligação menores que os valores experimentais, energias de ligação muito altas, dentre outros.

3.3.3. Métodos Semiempíricos

Os métodos semiempíricos surgiram em 1931, com os estudos de Michael Polanyi e Henry Eyring ^[38], onde se aborda a teoria quântica acoplada a resultados empíricos, produzindo dados satisfatórios. Em 1933, os cientistas Coolidge e James ^[38], depois de um período de um ano realizando cálculos, obtiveram a energia de ligação da molécula de H₂ com 98% de exatidão.

Esta categoria de métodos, que possibilita a abordagem de sistemas com muitos átomos, é mais facilmente empregada nos dias atuais, devido ao avanço tecnológico, onde computadores de menor custo e com melhores configurações tornaram-se acessíveis. Dessa forma, é possível trabalhar com proteínas, DNA, enzimas e outros sistemas moleculares com dezenas de milhares de átomos. Tais métodos resolvem a equação de Schrödinger de forma auto-consistente, utilizando parâmetros oriundos de experimentos, que substituem algumas integrais que seriam calculadas. Esse processo é denominado parametrização, que torna os métodos semiempíricos

computacionalmente rápidos, porém exatos. A parametrização consiste em uma otimização não-linear de uma função-resposta, que podemos denominar F_{resp} , parametricamente definida em um espaço de centenas de dimensões, que calcula os desvios dos valores tomados como referência, provenientes de um banco de dados, adquirindo a seguinte forma ^[38]:

$$F_{resp} = \sum_i (q_i^{calc} - q_i^{exp})^2 w_i^2 \quad (25)$$

Onde: q_i^{calc} corresponde aos valores calculados, q_i^{exp} são os valores experimentais e w_i são os pesos.

Nesse somatório, são inclusas propriedades como entalpia de formação, momento de dipolo, potencial de ionização, ângulos, diedros e comprimentos de ligação. O banco de dados de referência deve ser extenso para um grupo representativo de moléculas que apresente boa exatidão nos resultados empíricos de suas propriedades.

O Departamento de Química Fundamental da UFPE desenvolveu métodos semiempíricos com aplicações em várias áreas da Química: o *Sparkle* ^[39] e o RM1 ^[40].

O método *Sparkle* é utilizado para complexos com lantanídeos. O banco de dados de referência foi o *Cambridge Structural Database* CSD ^[41]. A parametrização foi realizada para mais de 60 compostos de La(III) e 15 compostos de Lu(III). Sendo que, a primeira versão do método foi parametrizada para Eu(III), Gd(III) e Tb(III).

O RM1 é uma reparametrização do AM1 para H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br e I. As propriedades consideradas para o RM1 foram calor de formação, momento de dipolo, potencial de ionização, ângulos e comprimentos de ligação, sendo o banco de dados de referência NIST ^[42].

3.3.3.1. **Parametric Method Number 6 (PM6) para Sólidos**

A aplicação do método PM6 para sólidos ^[43] se trata da empregabilidade desse método para sólidos orgânicos, inorgânicos e sistemas que formam ligações de hidrogênio, devido a sua importância em bioquímica. Foram obtidos resultados referentes aos cálculos PM6 para esses tipos de sólidos, utilizando um conjunto de moléculas.

A abordagem do PM6 é importante, visto que há dificuldade na investigação de sólidos, pois as interações envolvidas contêm termos eletrostáticos de curto e longo alcance, que os métodos computacionais não tratam corretamente. Neste método, as condições periódicas de contorno ^[44] (PBC, do Inglês, *Periodic Boundary Conditions*) replicam o sólido infinitamente, tornando a consideração mais próxima do cristal real. Para os termos de longo alcance, utiliza-se a Soma de Ewald ^[45].

3.3.3.2. **Aproximações do PM6 para Sólidos**

A aproximação utilizada no modelo NDDO ^[35] (do Inglês *Neglect of Diatomic Differential Overlap*), para este caso, considera um sólido binário, AB, em uma superfície esférica de raio R. A integral de interação eletrostática dada pela equação (26) gera erros, quando utilizada para sólidos.

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{\sqrt{R_{AB}^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{G_A + G_B} \right)^2}} \quad (26)$$

Neste caso, G_A e G_B representam os termos de dois elétrons e um centro, para os átomos A e B, respectivamente.

Para corrigir os problemas relacionados com o potencial e com a integral eletrostática para dois elétrons, a equação (27) foi empregada considerando-se 5 Å de distância entre A e B.

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{R} \left(1 - e^{-0,05(R-5)^2} \right) + e^{-0,05(R-5)^2} \left(R^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{G_A} + \frac{1}{G_B} \right)^2 \right)^{-1/2} \quad (27)$$

Com relação aos sólidos que contêm elétrons desemparelhados, como os que possuem metais de transição, são utilizados os modelos UHF (do Inglês *Unrestricted Hartree-Fock*) [35].

Os cálculos para sólidos empregando o PM6 foram realizados no MOPAC2007, obtendo-se os desvios RMS (do Inglês *Root-mean-square*) para comprimentos e ângulos de ligação, densidade, calor de formação e calor de sublimação. RMS é o desvio entre os valores calculados e os dados experimentais de referência (CSD, do Inglês, *Cambridge Structural Database*) [41]. Sendo que, para oligopeptídeos, foi empregado o *Protein Data Bank* [46], e, para sólidos inorgânicos, foi utilizado o *American Mineralogist Crystal Structural Database* [47].

Um problema deste método para estes sistemas é que os parâmetros de repulsão *core-core* são tratados incorretamente e os orbitais d não são considerados, causando erros para propriedades, como comprimento de ligação. Erros como esse, podem ser corrigidos através de uma reparametrização do PM6. Contudo, para alguns sólidos, este método produz resultados com boa exatidão.

A Figura 3.3.3.2 mostra a relação entre os dados calculados e experimentais para densidade dos sólidos testados com o PM6, com R² igual a 0,94.

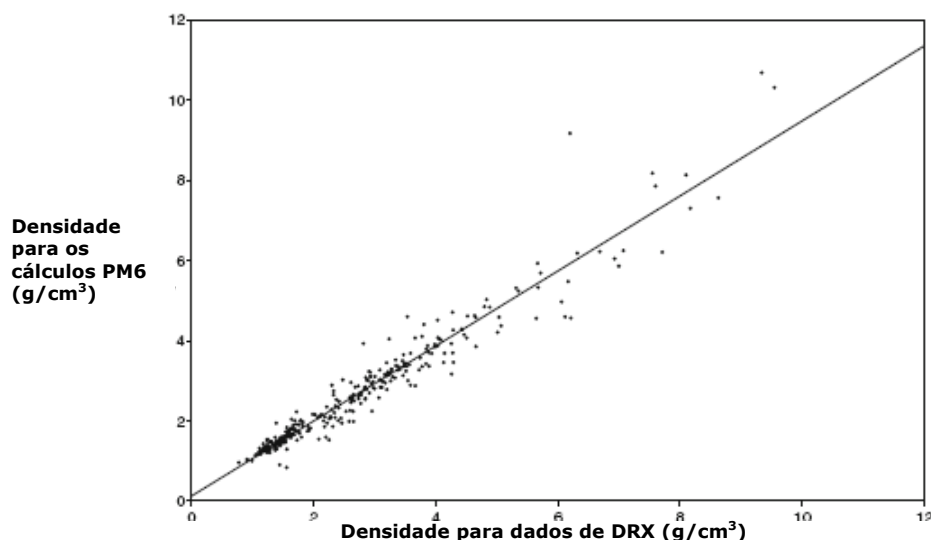


Figura 3.3.3.2: Comparação entre os resultados de densidade obtida pela relação entre os dados provenientes de cálculos PM6 e da técnica de Difração de Raios-X ^[43]. $R^2=0,94$.

3.4. Condições Periódicas de Contorno (PBC)

As condições periódicas de contorno ^[44] corrigem o efeito de borda para sólidos cristalográficos, que ocorre quando as moléculas das bordas de um sólido tendem a interagir com as moléculas do seu interior, considerando que não há moléculas na vizinhança. Dessa forma, o potencial das moléculas da superfície será diferente daquele correspondente ao interior do sólido, gerando uma descrição incorreta do mesmo. Visando corrigir esse problema, o sistema é replicado infinitamente em todas as direções, de modo que o potencial será o mesmo para todas as moléculas, pois as replicações ou imagens geradas saem por uma extremidade da caixa e, concomitantemente, entram pela extremidade oposta, como mostrado na Figura 3.4, em um modelo para sistemas gasosos. Essa aproximação é denominada convenção da mínima imagem, e funciona bem para tratamento de curto alcance. As interações de longo alcance devem ser ajustadas por outros tipos de correção, como a Soma de Ewald, explicitada no item 3.5.

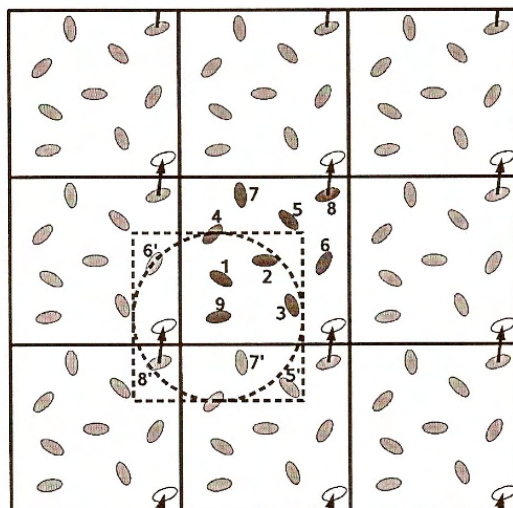


Figura 3.4: Replicação das caixas e condição periódica de contorno, onde o quadrado tracejado representa a convenção de mínima imagem. A representação é bidimensional de um sistema periódico, onde as partículas podem entrar ou sair de cada caixa, atravessando qualquer um dos seus quatro lados ^[38].

Dessa forma, o comportamento macroscópico do sistema é modelado e são consideradas as interações eletrostáticas importantes, visto que a energia tem uma dependência de r^{-1} com relação às interações do conjunto, em que se consideram todos os átomos.

3.5. Soma de Ewald

A soma de Ewald ^[45], aliada às condições periódicas de contorno, é empregada para considerar as interações de longo alcance, que são essenciais para sólidos iônicos. Neste método, utiliza-se o espaço recíproco, que é uma representação do sistema de coordenadas cartesianas em novas coordenadas, de modo a facilitar a complexa abordagem matemática. A energia potencial de interação a longo alcance de uma partícula é dada por transformadas de Fourier.

A importância deste método encontra-se na possibilidade de calcular a energia de repulsão das partículas do sólido, devido a sua complexidade. As interações de Coulomb convergem rapidamente com a utilização deste somatório, no espaço recíproco. A soma baseia-se na equação (28):

$$\sum_I \left| \frac{1}{R_1 + I - R_2} \right| = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_I \int_{\eta}^{\infty} e^{-|R_1 + I - R_2|^2 \rho^2} d\rho + \frac{2\pi}{\Omega} \sum_K e^{-\frac{|K|^2}{4\rho^2}} e^{i(R_1 - R_2)K} \frac{1}{\rho^3} d\rho \quad (28)$$

Onde: R_1 e R_2 correspondem às posições dos íons, I =vetores da rede no espaço real; K =vetores da rede no espaço recíproco; Ω =volume da unidade de célula; η =valores positivos.

Uma escolha adequada dos valores de η implicarão em uma convergência rápida dos respectivos somatórios. Por conseguinte, para a obtenção da energia do sistema, utiliza-se a expressão (29):

$$E_{ion} = \frac{1}{2} \sum_{I,J} Z_I Z_J \left[\sum_L \frac{\text{erfc}(\eta |R_1 + L - R_2|)}{|R_1 + L - R_2|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\rho}} \delta_{IJ} + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{K \neq 0} \frac{1}{|K|^2} e^{-\frac{|K|^2}{4\eta^2}} \cos[(R_1 - R_2)K] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} \right] \quad (29)$$

Onde: Z_I e Z_J representam as valências dos íons I e J , respectivamente; erfc =função erro e o termo L corresponde ao somatório no espaço real, de forma que quando $L=0$, I é igual a J e L deve ser omitido.

CAPÍTULO 4:

METODOLOGIA

4. Metodologia

4.1. Modelos Aplicados na HDS

Inicialmente, o catalisador MoO_3 foi construído a partir de uma célula unitária (Figura 4.1.1) depositada no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) ^[48]. Os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Cr;Ni}$, o tiofeno e as supercélulas obtidas após a adsorção, foram otimizados, utilizando o método PM6, implementado no MOPAC2007. Para os cálculos de otimização de geometria, foram utilizadas as palavras-chave abaixo. Para calcular as frequências harmônicas foi adicionada a palavra FORCE.

- ❖ PM6 (método utilizado)
- ❖ BIGCYCLES=50000 (fazer o máximo de n grandes passos)
- ❖ CYCLES=50000 (fazer o máximo de n passos)
- ❖ GNORM=0.5 (sair quando o gradiente for abaixo de 0.5)
- ❖ LET (substituir algumas verificações de segurança)
- ❖ DDMIN=0.0 (raio mínimo de confiança)
- ❖ PRECISE T=30D (aumenta a precisão dos critérios de convergência, incluindo o gradiente);
- ❖ FORCE (para os cálculos de frequência harmônica);
- ❖ THERMO (realizar cálculos termodinâmicos).

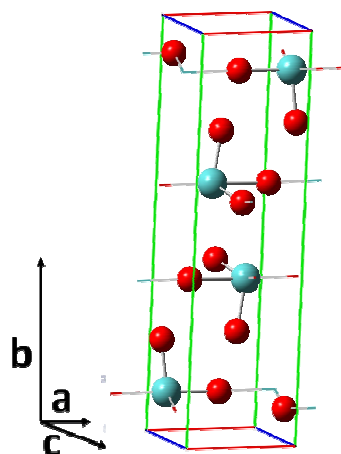


Figura 4.1.1: Célula unitária do catalisador MoO_3 , do banco de dados ICSD [48]. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as azuis indicam átomos de molibdênio.

O modelo aplicado é esquematizado na Figura 4.1.2, sendo este diferente do modelo *cluster* encontrado em numerosas publicações [1-5;49;50]. As direções dos vetores primitivos **a**, **b** e **c**, são esquematizadas na Figura 4.1.1, partindo da origem das coordenadas. Tomando o plano de simetria (010) para o referente estudo, visto que a reação ocorre na superfície do catalisador [49], nota-se que ocorreu a expansão dos vetores **a** e **c**, enquanto **b** permaneceu constante, ao replicar a célula unitária gerando o cristal formado, o que pode ser observado na Figura 4.1.2.

Vários modelos foram testados pelo método PM6, o MoO_3 cuja célula unitária foi expandida cinco vezes e a metade da mesma, a célula replicada três vezes e a sua metade.

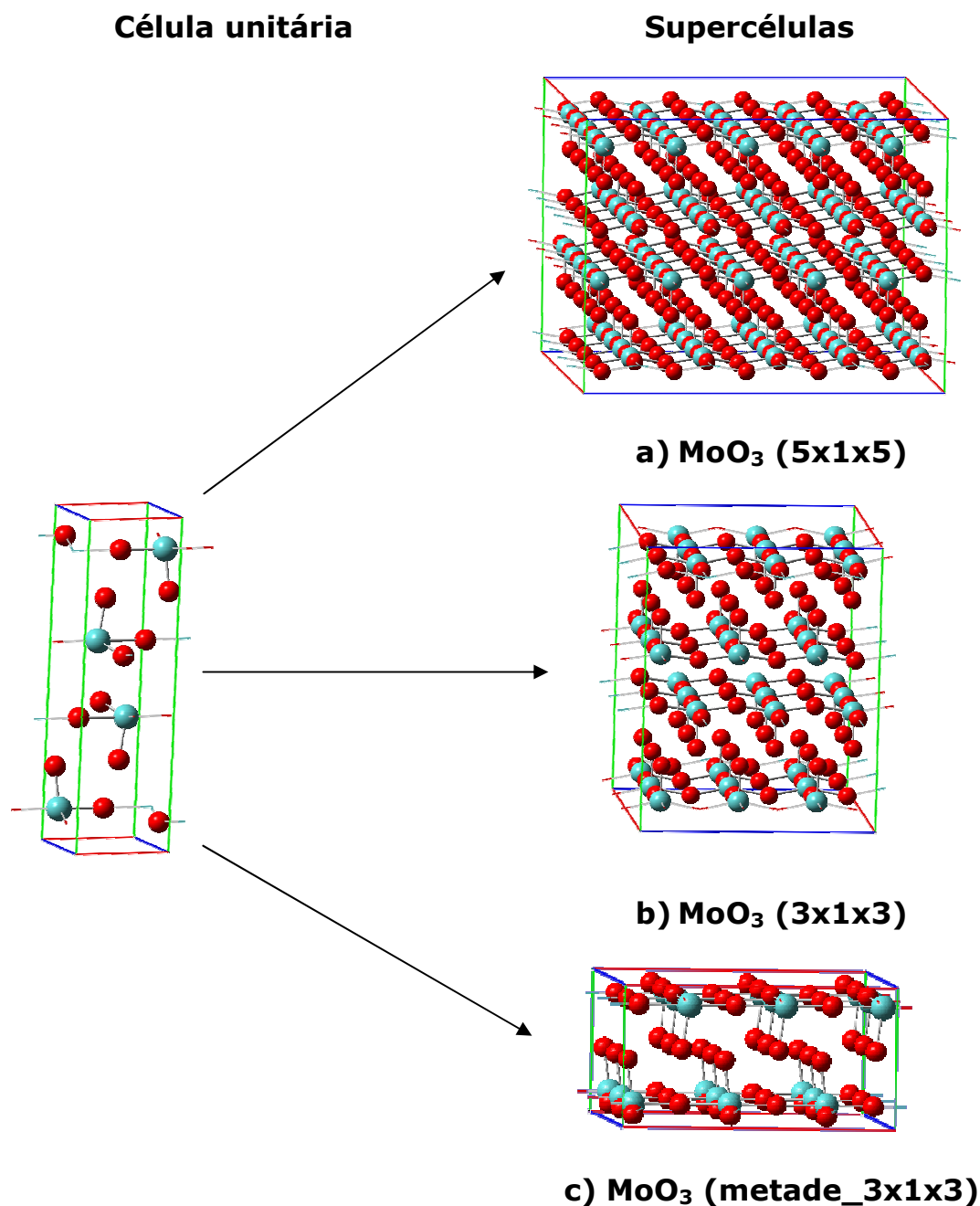
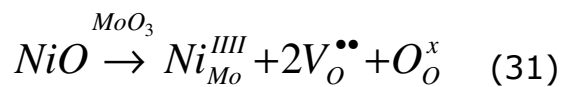
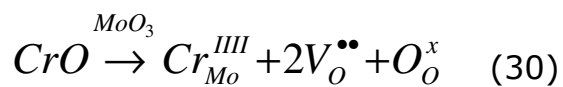


Figura 4.1.2: Célula unitária coletada no ICSD para o catalisador MoO_3 . As supercélulas geradas pela expansão da célula unitária correspondem às estruturas: a) 5x1x5; b) 3x1x3 e c) metade_3x1x3.

Com o intuito de avaliar os efeitos causados por diferentes íons, a investigação envolveu catalisadores dopados com Ni^{2+} e Cr^{2+} . A dopagem do catalisador MoO_3 foi realizada pela substituição do átomo de Mo central pelos íons Cr^{2+} e Ni^{2+} (Figura 4.1.3). Esse processo gera mudanças no catalisador, pois as cargas e os raios dos íons são diferentes do Mo^{6+} , com uma diferença de quatro elétrons entre eles.

Essas mudanças podem ser a expansão da rede, quando o íon que o substitui tiver maior tamanho, ou, contração da mesma, se o íon for menor. Os valores dos raios iônicos para os íons dos catalisadores estudados são 0,059 Å, 0,080 Å, 0,069 Å para Mo^{6+} , Cr^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente ^[51]. Portanto, neste caso, os íons que substituem o Mo^{6+} são maiores e a dopagem gera vacâncias de oxigênio, que podem ser representadas pelas expressões a seguir.



Catalisadores

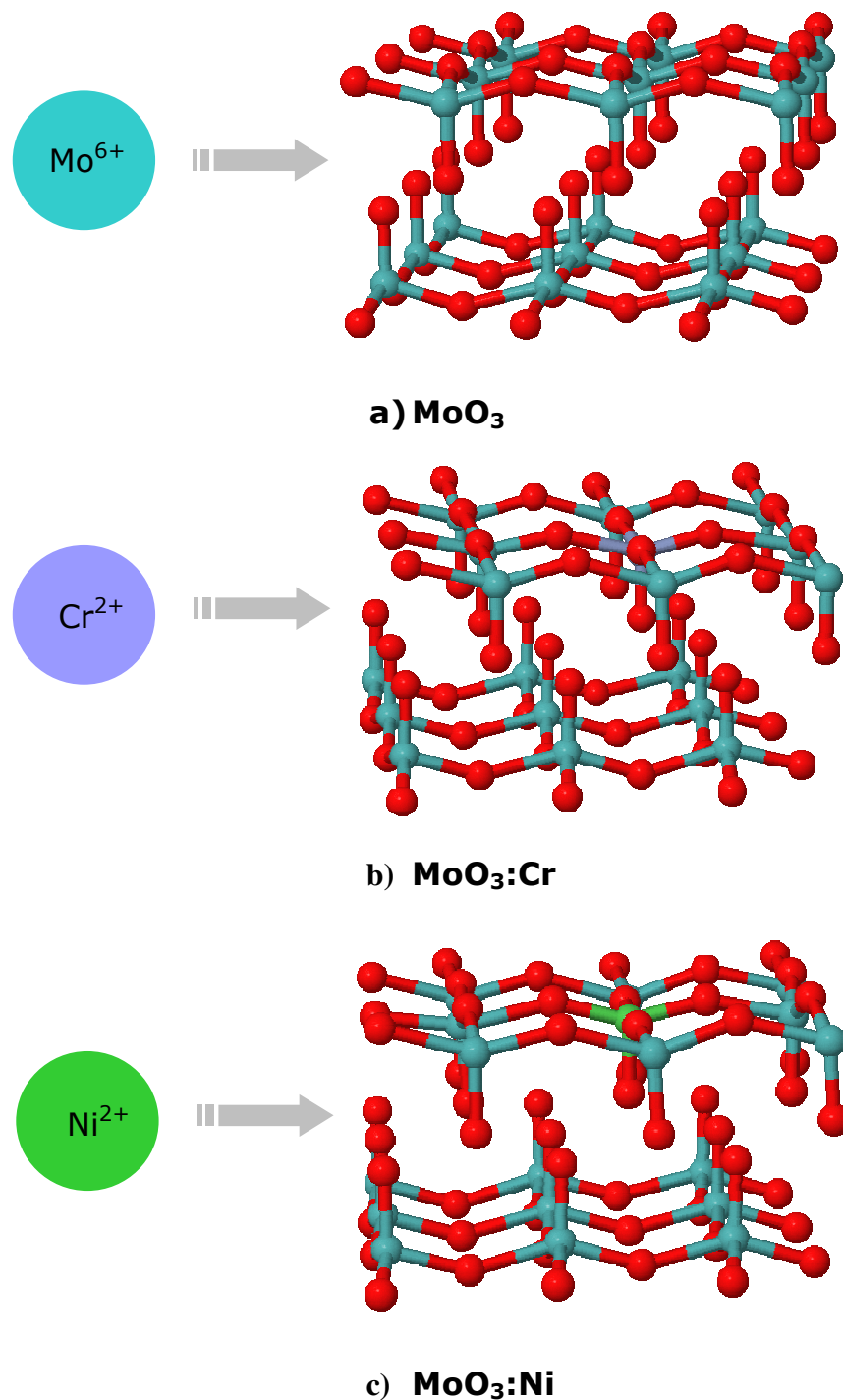


Figura 4.1.3: Catalisadores utilizados no estudo em questão: MoO₃, MoO₃:Cr e MoO₃:Ni. O átomo de molibdênio é representado pela esfera de cor azul, o cromo, violeta e o níquel, verde.

A Figura 4.1.4 mostra o plano de adsorção (010) do MoO_3 , que foi utilizado para os catalisadores de interesse, para a reação de HDS com o tiofeno.

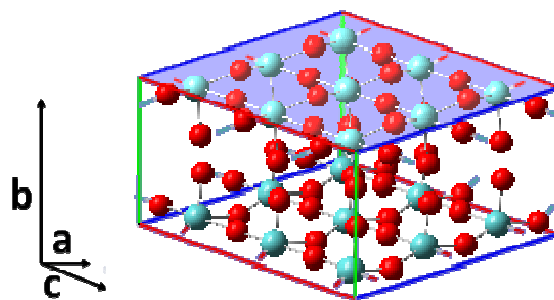


Figura 4.1.4: Supercélula triplicada através dos vetores **a** e **c**, com destaque para o plano (010), onde ocorre a adsorção do tiofeno.

4.2. Adsorção

O processo de adsorção envolve um adsorvato, que é o composto que será adsorvido, e um adsorvente ou substrato, que corresponde ao material sobre o qual ocorre a adsorção. Esse processo está relacionado com a interação que ocorre na superfície do substrato. No caso deste estudo, os adsorventes são os catalisadores e o adsorvato é o tiofeno (Figura 4.2).

A energia de adsorção foi calculada pela diferença entre os valores de energia livre de Gibbs (ΔG) e a soma da energia livre de Gibbs do tiofeno e do catalisador $\text{MoO}_3\text{:Cr;Ni}$, como mostrado na equação (32).

$$E_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{supercélula}} - (\Delta G_{\text{tiofeno}} + \Delta G_{\text{catalisador}}) \quad (32)$$

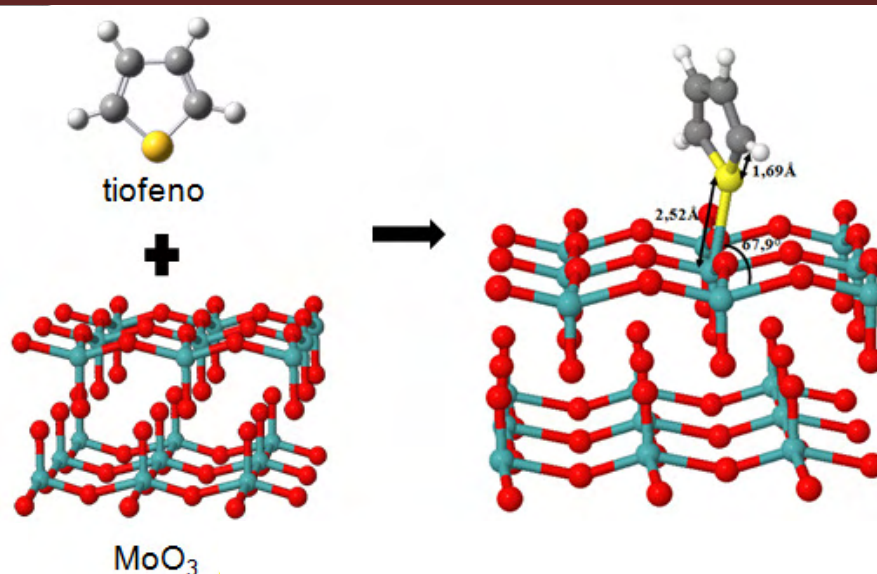


Figura 4.2: Adsorção do tiofeno, utilizando o catalisador MoO_3 .

4.3. Termodinâmica Estatística

A Termodinâmica abrange as transformações de energia em um determinado sistema. Nesta seção, propriedades como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs são apresentadas de forma sucinta [45;52].

A definição de entalpia, neste contexto, é descrita pela equação (33):

$$H = E + PV \quad (33)$$

Onde: H = entalpia; E = energia interna; P = pressão e V = volume.

Para um gás ideal, considerando as leis da Termodinâmica, tem-se:

$$H = (C_V + Nk_B)T \quad (34)$$

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{dE}{dT} \quad (35)$$

Onde: C_V = calor específico a volume constante; k_B = constante de Boltzmann; T = temperatura.

A energia livre de Gibbs (G) é estabelecida pela equação (36) cujo valor mínimo é encontrado para um estado de equilíbrio, sob pressão e temperatura constantes. Para reações espontâneas, os valores obtidos obedecerão à equação (37).

$$G = F + PV \quad (36)$$

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V \leq 0 \quad (37)$$

Onde: F = Energia livre de Helmholtz, que tem relação com a entropia, da seguinte forma: $F = E - TS$.

A entropia relaciona-se com a organização do sistema através da equação (38).

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (38)$$

A estatística de Maxwell-Boltzmann apresenta abordagem clássica, descrita através da relação (39), para um pequeno número de partículas. Quando o número de partículas for muito grande, devem ser utilizadas aproximações.

$$W(\{n_i\}) = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_i!\dots} n_1^{n_1} n_2^{n_2} \dots g_i^{n_i} \dots \quad (39)$$

A distribuição W é dada pela relação entre os fatoriais $N!$ e os produtos entre $n_i!$, sendo N igual ao número de partículas e i o nível de energia, para partículas distinguíveis, enquanto g equivale às várias maneiras de organizar as n partículas em i níveis.

Na abordagem quântica de Fermi-Dirac, cada nível é ocupado por 0 ou 1, de modo que as partículas são acomodadas em um nível de energia ε . Neste caso, as partículas são indistinguíveis e a distribuição das mesmas, nos níveis de energia, é estabelecida pela

equação (40). Enquanto que, para o máximo de distribuição, é obedecida a equação (41), onde f equivale à provável distribuição.

$$W(\{n_i\}) = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (40)$$

$$\bar{f}_i^{FD} = g_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu_{FD})} + 1} \quad (41)$$

Onde: $\mu_{FD} = -\frac{\alpha}{\beta}$; α e β são constantes.

4.3.1. Teoria “Ensemble”

Define-se “ensemble” ^[45] como a densidade de estado de um sistema. Um “ensemble” é empregado na mecânica estatística, devido a dificuldade em se obter as propriedades termodinâmicas para um sistema real, que normalmente é constituído por muitas partículas, onde cada uma delas pode acessar muitos estados, o que torna inviável o tratamento individual das partículas. Portanto, um tratamento estatístico possibilita determinar tais propriedades.

O “ensemble” utiliza uma distribuição binomial de partículas com vínculos (restrições), mantendo alguns parâmetros constantes. Por fim, maximiza-se uma função, de modo a obter a distribuição de estado relacionada com o maior número de partículas.

Há vários tipos de “ensemble”, que estão relacionados com a natureza clássica ou quântica do sistema de interesse. Como exemplo, tem-se os seguintes “quantum ensemble”:

- ❖ Microcanônico (NVE): neste “ensemble”, o número total de N partículas e o volume, V , são considerados fixos. O valor da energia também é fixo, porém pertence a um intervalo infinitesimal.

- ❖ Canônico (NVT): neste caso, o volume, V , e o número total de N partículas são considerados fixos, à uma temperatura T .
- ❖ Grand canônico (μVT): Há flutuações no volume, V , e no número total de partículas do sistema.

A teoria “*ensemble*” torna possível determinar as propriedades termodinâmicas do sistema, conforme o “*ensemble*” utilizado. Por exemplo, em um “*ensemble*” microcanônico, a equação (42) relaciona algumas dessas propriedades.

$$S(E, V) = k_B \ln \sigma(E, V) \quad (42)$$

Onde $\sigma(E, V)$ equivale ao número de estados com energia E e volume V , sendo S , a entropia.

4.3.2. Energia do Ponto Zero

Neste trabalho, todos os cálculos foram ajustados pelo fator de correção da energia do ponto zero (ZPVE, do Inglês, *Zero Point Vibrational Energy*). A energia do ponto zero pode ser explicada em termos do Princípio da Incerteza, quando se admite que o momento não pode ser igual a zero, de modo que os átomos não se encontram completamente parados, existirá uma energia mínima alcançada pela partícula, que é a energia do ponto zero. A energia vibracional de uma molécula à temperatura de 0 K é estabelecida pela equação abaixo, onde ν_i corresponde ao modo normal de vibração ^[53].

$$E_{vib}(0) = \left(\frac{1}{2}\right) h \sum_i \nu_i \quad (43)$$

A correção ZPVE foi realizada para considerar que os níveis correspondentes ao movimento harmônico nas moléculas são

quantizados, de forma a envolver a energia de todos os modos de vibração das mesmas.

4.4. Cinética Química

A investigação cinética de uma reação química busca conhecer a velocidade da mesma, que pode ser determinada empiricamente. A partir desse estudo, pode-se avaliar o mecanismo da reação, que se trata da sequência de etapas em que ela ocorre, relacionando a etapa lenta ao passo determinante de sua ocorrência. Há fatores que podem afetar essa velocidade, como temperatura, pressão e uso de catalisadores. No trabalho em questão, focalizaram-se os mecanismos da reação de HDS com o tiofeno.

Sabendo-se que a velocidade da reação modifica-se com a mudança de temperatura, na maioria das reações, a constante de velocidade também se relaciona com a temperatura. Por exemplo, a energia de ativação com valor negativo indica que o aumento da temperatura provocou diminuição da constante de velocidade. Em termos experimentais, construindo-se um gráfico de $\ln k$ *versus* $1/T$, obtém-se uma reta. Dessa forma, origina-se a equação de Arrhenius, dada por:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (44)$$

Onde A corresponde a interseção da reta com o eixo formado por $1/T$. O parâmetro A é denominado fator pré-exponencial ou de frequência e E_a é a energia de ativação, obtida através do coeficiente angular da reta. A e E_a são os parâmetros de Arrhenius. A energia de ativação é bem estabelecida a partir dos resultados de ΔG , com os valores devidamente ajustados pelo fator ZPVE.

Sabendo-se que a constante de velocidade, segundo Arrhenius, apresenta a forma estabelecida pela equação (45), é possível comparar a equação (46), com a equação de Arrhenius experimental, em (45), onde k corresponde à constante de velocidade e k_B é a constante de Boltzmann.

$$k = A \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (45)$$

$$k_{calc} = Z_{AB} \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) \quad (46)$$

Fazendo k_{cal}/k_{obs} , obtém-se:

$$\frac{k_{calc}}{k_{obs}} = \frac{p Z_{AB} \exp(\varepsilon_0 / k_B T)}{A \exp(-E_A / RT)} \quad (47)$$

Onde “p” é uma constante que limita a taxa teórica de reação. Resolvendo a equação (47), obtém-se (48) como segue:

$$p = \frac{A}{Z_{AB}} \quad (48)$$

Observando a Figura 4.4.1, nota-se que a energia de ativação corresponde ao máximo da curva de energia potencial, sendo ela a energia potencial mínima necessária para que os reagentes formem os produtos. Essa configuração máxima é denominada estado de transição (TS – *Transition State*).

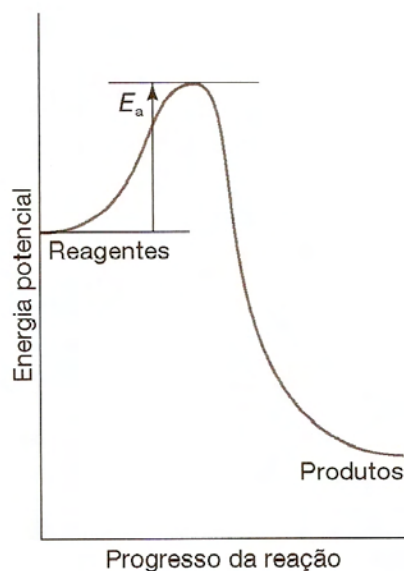


Figura 4.4.1: Energia potencial *versus* coordenada para uma reação química exotérmica. A energia de ativação, E_a , está indicada e a configuração máxima da curva corresponde ao estado de transição ^[54].

A Figura 4.4.2 apresenta o perfil de um mecanismo, mostrando a etapa lenta, que determina a velocidade da reação. Essa etapa é aquela com maior energia de ativação ou ainda, causada pela baixa concentração de um determinado reagente. Foi possível determinar a etapa lenta do mecanismo proposto, empregando essa abordagem e considerando os resultados das constantes de velocidade.

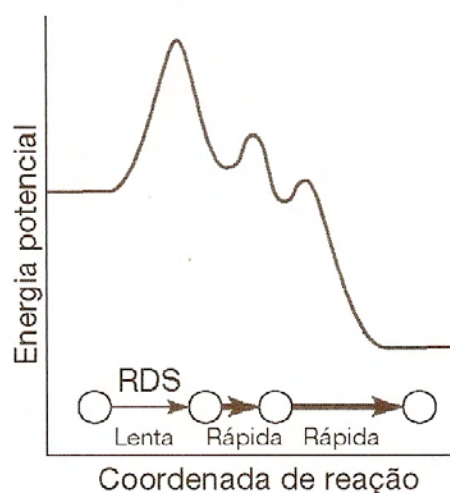


Figura 4.4.2: Mecanismo de uma reação onde a etapa determinante da velocidade (RDS – *Rate Determining Step*) é aquela correspondente ao maior valor da E_a ^[54].

De acordo com a Teoria do Complexo Ativado, a constante de velocidade de uma reação química pode ser dada pela equação (49), onde: $K^{\ddagger*}$ = constante de equilíbrio, equivalente a $\exp\left(\frac{-\Delta G^{\ddagger*}}{RT}\right)$; κ = coeficiente de transmissão, que é, geralmente, igualado à unidade; h = constante de Planck; $\Delta G^{\ddagger*}$ = energia livre de ativação, $\Delta S^{\ddagger*}$ = entropia de ativação e $\Delta H^{\ddagger*}$ corresponde à entalpia de ativação [55].

$$k_{vel} = \frac{\kappa k_B T}{h} K^{\ddagger*} \quad (49)$$

$$k_{vel} = \frac{\kappa k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\ddagger*}}{RT}\right) \quad (50)$$

$$k_{vel} = \frac{\kappa k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^{\ddagger*}}{RT}\right) \exp\left(\frac{+\Delta S^{\ddagger*}}{R}\right) \quad (51)$$

A energia de ativação (E_a) foi encontrada a partir da diferença entre os valores de entalpia dados pela seguinte equação:

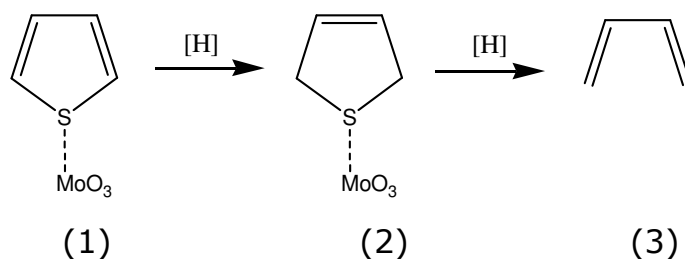
$$E_a = H_{f(TS)} - H_{f(Reagentes)} \quad (52)$$

Enquanto que, a energia de reação (ΔE_r) foi obtida a partir da expressão abaixo:

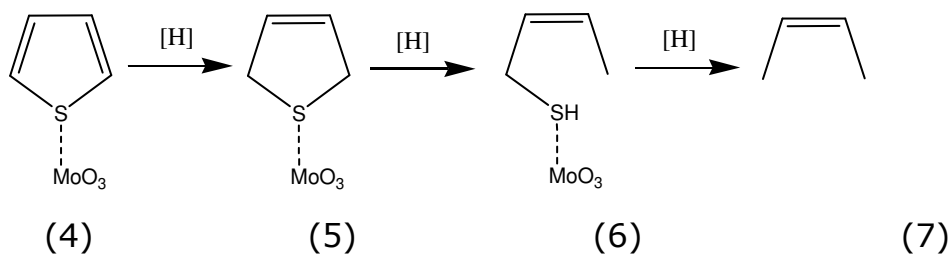
$$\Delta E_r = H_{f(Produtos)} - H_{f(Reagentes)} \quad (53)$$

Para mudanças de temperatura, foi adicionada, nos cálculos, a palavra-chave THERMO(298,798,20), que forneceu valores para calores de formação, entalpia e entropia, correspondentes ao intervalo de temperatura de 298 a 798 K, a cada vinte graus.

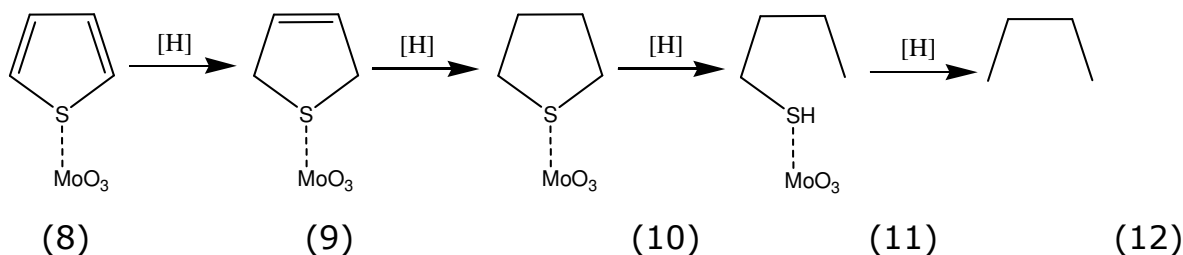
O trabalho em questão foi baseado no estudo de Yao e colaboradores^[4], onde foram avaliados três mecanismos de HDS para o catalisador MoS_2 , indicando o produto principal da reação como sendo o butadieno e o valor da energia de adsorção equivalente a $-3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os mecanismos investigados pelo grupo de Yao estão representados na Figura 4.4.3, onde o mecanismo 1, com a formação do butadieno, foi estudado neste trabalho de mestrado, na parte da Cinética Química, visto que correspondeu aquele com menor número de etapas, exigindo menor custo computacional. Enquanto que, os demais mecanismos foram investigados na parte da Termodinâmica.



a) Mecanismo 1



b) Mecanismo 2



c) Mecanismo 3

Figura 4.4.3: Mecanismos propostos para a reação de HDS do tiofeno. a) Mecanismo 1: formação do butadieno; b) Mecanismo 2: formação do *cis*-2-buteno; c) Mecanismo 3: formação do butano. O catalisador utilizado foi o MoO_3 .

CAPÍTULO 5:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e Discussão

5.1. Desenvolvendo os Modelos para os Catalisadores

A fim de avaliar o fator efeito de borda, que se refere aos erros causados por uma interpretação incorreta das interações de longo alcance, relacionadas ao catalisador, inicialmente, foi considerada a célula unitária replicada cinco vezes. A desvantagem desse processo refletiu-se na alta demanda computacional requerida, cerca de quinze a vinte dias para a otimização da geometria da estrutura. Portanto, os cálculos de frequência harmônica seriam ainda mais desfavorecidos por essa questão. Com a nova proposta de ampliação da célula de apenas três vezes, a demanda computacional foi reduzida, porém as condições necessárias para os cálculos de frequência não foram suficientes. A solução encontrada foi construir o modelo utilizando a metade do sistema ampliado três vezes. É importante salientar, que esse passo só foi possível porque a estrutura do catalisador é lamelar e, a adsorção ocorre no mesmo plano de simetria (010), localizado na superfície do catalisador. Além da demanda computacional, outro fator que justifica a utilização da célula ampliada três vezes foi o baixo valor encontrado para a energia de adsorção para o $\text{MoO}_3\text{:Cr}$ (Tabela 5.2).

Os diferentes modelos, com a célula unitária replicada três e cinco vezes, foram testados a partir dos valores da energia de adsorção, para o catalisador MoO_3 com o tiofeno, encontrados na Tabela 5.1, sendo que o tiofeno, o MoO_3 e a supercélula foram otimizados. Os valores foram considerados próximos pelo fato de que o sistema estudado é constituído por muitos átomos. A proximidade dos resultados indica que, neste caso, a energia de adsorção não depende diretamente do número de camadas, visto que a estrutura do catalisador é lamelar e o sítio de adsorção está localizado na superfície do mesmo. O recente estudo de Hinnemann e colaboradores ^[49] revela que, quando se trata do plano basal do

catalisador MoS_2 , somente a superfície exibe atividade catalítica e o mesmo ocorre para o MoO_3 .

Tabela 5.1: Testes com os modelos, considerando as energias de adsorção para o tiofeno, utilizando o catalisador MoO_3 . A estrutura 5x1x5 corresponde àquela expandida cinco vezes e a 3x1x3 é a expandida três vezes. Unidade: kJ mol^{-1} .

Composto	Estrutura (5x1x5)	Estrutura (3x1x3)	Estrutura (5x1x5) metade	Estrutura (3x1x3) metade
Tiofeno	-93,66	-94,25	-88,26	-96,69

5.2. Energia de Adsorção

Os resultados para a energia de adsorção são negativos, devido à estabilização do sistema, promovida pelo processo de adsorção. Os valores encontrados para a energia de adsorção estão listados na Tabela 5.2. Os valores para os comprimentos de ligação metal-S do tiofeno têm a sequência: $\text{Mo}^{6+} > \text{Cr}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, como pode ser observado na Tabela 5.3. A supercélula mais estável corresponde àquela constituída pelo catalisador dopado com Cr^{2+} , que apresenta o valor $-407,14 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo esse o mais negativo. A partir do tratamento dos resultados teóricos, foi possível estabelecer a seguinte ordem de estabilidade para os íons avaliados, $\text{Cr}^{2+} > \text{Mo}^{6+} > \text{Ni}^{2+}$.

Tabela 5.2.1: Energia de adsorção para os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$. Unidade: kJ mol^{-1} .

Catalisador	Energia de Adsorção
MoO_3	-117,23
$\text{MoO}_3\text{:Ni}$	-115,26
$\text{MoO}_3\text{:Cr}$	-407,14

Tabela 5.2.2: Comprimento da ligação metal-S do tiofeno e ângulos S do tiofeno-metal-O para os catalisadores MoO₃, MoO₃:Ni e MoO₃:Cr.

Catalisador	Comprimento de ligação metal-S (Å)	Comprimento de ligação C2-S (Å)	Comprimento de ligação C5-S (Å)	Ângulo S-metal-O (°)
MoO ₃	2,52	1,69	1,69	67,9
MoO ₃ :Ni	2,20	1,76	1,75	85,0
MoO ₃ :Cr	2,33	1,70	1,70	70,0

Relacionando os valores da energia de adsorção com o comprimento de ligação metal-S do tiofeno, observa-se que os comprimentos de ligação de menor e maior valores apresentam energias de adsorção muito próximas, $-117,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-115,26 \text{ kJ mol}^{-1}$, para os catalisadores MoO₃ e MoO₃:Ni, respectivamente. Enquanto que, o comprimento de ligação metal-S do tiofeno de valor intermediário, proporcionou maior estabilização à estrutura, correspondente à adsorção com o catalisador MoO₃:Cr. Contudo, observa-se que a dopagem do catalisador MoO₃ por Ni²⁺ e Cr²⁺, causou diminuição do comprimento da ligação metal-S do tiofeno, indicando que são mais fortes.

A atividade catalítica está relacionada com a força da ligação [55], portanto, quanto maior a força da ligação, maior será a atividade catalítica. Outro fator que pode ter relação com a atividade catalítica é o ângulo S do tiofeno-metal-O. Para o catalisador MoS₂, é previsto um ângulo de 90° [1], utilizando o método DFT. Os valores para os ângulos resultantes do estudo em questão encontram-se na Tabela 5.2.

A estrutura mostrada na Figura 5.2 apresenta a visualização de ligações e ângulo cujos valores estão organizados nas Tabelas 5.2 e 5.3, envolvendo a quimissorção do tiofeno com o catalisador MoO₃.

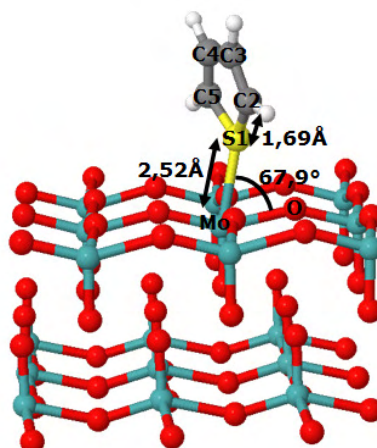


Figura 5.2: Parâmetros estruturais correspondentes ao complexo tiofeno-catalisador MoO_3 : comprimento da ligação Mo-S, comprimento da ligação C-S e ângulo S-Mo-O. Os átomos de carbono são representados pelas esferas de cor cinza, hidrogênio-brancos, molibdênio-azuis, enxofre-amarelo e oxigênio-vermelhos.

A explicação da literatura quanto ao comprimento de ligação metal-S do tiofeno refere-se a uma interação moderada que deve haver do tiofeno no sítio ativo, promovendo condições para a HDS. Deve haver um valor médio ideal para a ocorrência da adsorção, porém esse dado não é bem estabelecido pela comunidade científica. Os estudos realizados apenas indicam esse fato, como no trabalho de Orita et al. ^[1], com o MoS_2 , utilizando o método DFT.

É possível que o $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ favoreça a reação de HDS, pois o maior valor para C-S, dado na Tabela 5.3, pode indicar que esse catalisador favorece a dessorção do composto formado, ao final da HDS. Outro fator que evidencia esse fato, é que o comprimento de ligação S-H do tiofeno, antes da adsorção, foi 1,74 Å, o que mostra que o catalisador dopado com Ni^{2+} provocou um aumento da ligação, enquanto que, para os demais, o efeito foi contrário.

Os valores também mostram que o catalisador $\text{MoO}_3\text{:Cr}$ com o tiofeno, apresentou uma diferença de 0,06 Å, com relação ao $\text{MoO}_3\text{:Ni}$, porém, com uma energia de ativação consideravelmente menor, que pode desfavorecer a reação de HDS.

5.3. Avaliação Termodinâmica do Mecanismo de Reação

As Tabelas 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3 ilustram os resultados para as temperaturas 298 e 638 K, visto que 638 K pertence à faixa de altas temperaturas aplicadas para a reação industrial. Os resultados para variação de entalpia, a respeito dos cálculos realizados, correspondentes aos três catalisadores, demonstraram que, para os mecanismos propostos, sempre ocorre uma etapa endotérmica, assim como evidenciado em outros estudos ^[1;56]. Esse fato deve-se à ocorrência de rupturas de ligações ^[56], como pode ser observado na etapa da estrutura (5) para a (6) do esquema exibido na Figura 4.4.3. O mecanismo 2, em que ocorre a cisão da ligação S1-C2, foi caracterizado como um processo endotérmico, com $\Delta H = +56,09 \text{ kJ mol}^{-1}$, para o catalisador MoO_3 . Esse dado encontra-se na Tabela 5.3.1, acompanhado dos demais valores obtidos.

O somatório da energia livre de Gibbs, dado por $\Sigma \Delta G$, indica que as reações espontâneas ocorrem para os catalisadores MoO_3 (considerando as temperaturas de 298 e 638 K) e para o catalisador $\text{MoO}_3:\text{Cr}$, quando a temperatura é de 638 K, considerando o mecanismo 1 (Figura 4.4.3). Os mecanismos 2 e 3 (Figura 4.4.3), que originam o *cis*-2-butenos e o butano, respectivamente, mostraram-se espontâneos, para os três catalisadores analisados, para ambas temperaturas consideradas. Os valores observados nas Tabelas 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3 também indicam que, para a temperatura maior, de 638 K, a energia livre de Gibbs apresenta resultados mais negativos ou menores, o que favorece a reação. Enquanto que, os valores de ΔS apresentaram-se muito próximos com a mudança de temperatura.

Os resultados alcançados para ΔH são maiores para a temperatura maior, 638 K, porém aumentar a entalpia de uma reação exoérgica pode não favorecer a ocorrência da mesma, considerando que ocorre liberação de calor.

A reação de HDS do tiofeno empregando o catalisador MoO_3 e os catalisadores dopados com níquel e cromo foram baseados nos mecanismos onde ocorre a formação do 2,5-dihidrotiofeno (DHT), posteriormente, originando-se três produtos: o butano, o *cis*-2-buteno e o butadieno. Nesse estudo, Yao et al. obtiveram como produto principal o butadieno ^[4], quando a reação ocorre com o catalisador MoS_2 . Todavia, estudos experimentais utilizando o MoO_3 ^[6], mostram que não se forma butadieno, sendo os produtos formados com o óxido, os seguintes, n-butano, *trans*-2-buteno, *cis*-2-buteno, 1-buteno e isobutano. Segundo o estudo de Pereira e colaboradores, quando o catalisador possui composições $\text{Ni}_{0,02}\text{Mo}_{0,98}\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{0,01}\text{Mo}_{0,99}\text{O}_3$, à uma temperatura de calcinação de 500°C, a seletividade maior é para o n-butano. O método experimental utilizado foi o Método dos Precursores Poliméricos ^[6].

É importante observar que o estudo experimental ^[6] concorda com a investigação da HDS deste trabalho de mestrado, indicando que há maior probabilidade para a formação do butano, o que não ocorre para o estudo teórico de Yao e colaboradores ^[4] cujo mecanismo principal indicou a produção do butadieno.

Tabela 5.3.1: Variações de entalpia, ΔH , de entropia, ΔS , e energia livre de Gibbs, ΔG e $\Sigma \Delta G$, para os três mecanismos de reação propostos, empregando o catalisador MoO_3 . Valores em kJ mol^{-1} . Temperaturas: 298 e 638 K.

Mecanismos de reação	T=298 K				T=638 K			
	ΔH	ΔS	ΔG	$\Sigma \Delta G$	ΔH	ΔS	ΔG	$\Sigma \Delta G$
Mecanismo 1								
2-1	-75,16	-0,03	-66,22	-16,54	-69,46	-0,01	-63,08	-37,89
3-2	52,66	0,01	49,68		63,47	0,06	25,19	
Mecanismo 2								
5-4	-75,16	-0,03	-66,22	-81,61	-69,46	-0,01	-63,08	-107,2
6-5	56,09	0,06	38,21		64,31	0,08	13,27	
7-6	-53,60	0,00	-53,60		-44,63	0,02	-57,39	
Mecanismo 3								
9-8	-75,16	-0,03	-66,22	-104,86	-69,46	-0,01	-63,08	-139,51
10-9	-30,63	0,00	-30,63		-25,98	0,01	-32,36	
11-10	24,36	0,04	12,44		32,66	0,05	0,76	
12-11	-2,57	0,06	-20,45		6,21	0,08	-44,83	

Tabela 5.3.2: Variações de entalpia, ΔH , e de entropia, ΔS , e energia livre de Gibbs, ΔG e $\Sigma \Delta G$, para os três mecanismos de reação propostos, empregando o catalisador $\text{MoO}_3\text{:Ni}$. Valores em kJ mol^{-1} . Temperaturas: 298 e 638 K.

Mecanismos de reação	T=298 K				T=638 K			
	ΔH	ΔS	ΔG	$\Sigma \Delta G$	ΔH	ΔS	ΔG	$\Sigma \Delta G$
Mecanismo 1								
2-1	-107,15	-0,01	-104,17	38,56	-100,93	0,00	-100,93	2,40
3-2	151,67	0,03	142,73		141,61	0,06	103,33	
Mecanismo 2								
5-4	-107,15	-0,01	-104,17	-68,33	-100,93	0,00	-100,93	-88,68
6-5	67,82	0,01	64,84		75,24	0,04	49,72	
7-6	-26,02	0,01	-29,00		-18,33	0,03	-37,47	
Mecanismo 3								
9-8	-107,15	-0,01	-104,17	-120,88	-100,93	0,00	-100,93	-78,26
10-9	-43,50	0,00	-43,50		-38,96	0,01	32,58	
11-10	30,12	0,04	18,2		38,37	0,07	-6,29	
12-11	20,51	0,04	8,59		28,28	0,05	-3,62	

Tabela 5.3.3: Variações de entalpia, ΔH , e de entropia, ΔS , e energia livre de Gibbs, ΔG e $\Sigma \Delta G$, para os três mecanismos de reação propostos, empregando o catalisador $\text{MoO}_3\text{:Cr}$. Valores em kJ mol^{-1} . Temperaturas: 298 e 638 K.

Mecanismos de reação	T=298 K				T=638 K			
	ΔH	ΔS	ΔG	$\Sigma \Delta G$	ΔH	ΔS	ΔG	$\Sigma \Delta G$
Mecanismo 1								
2-1	-70,68	0,00	-70,68	12,98	-64,64	0,01	-71,02	-22,23
3-2	98,56	0,05	83,66		109,83	0,08	48,79	
Mecanismo 2								
5-4	-70,68	0,00	-70,68	-59,12	-64,64	0,01	-71,02	-81,98
6-5	63,08	0,06	45,18		71,06	0,07	26,40	
7-6	-33,62	0,00	-33,62		-24,60	0,02	-37,36	
Mecanismo 3								
9-8	-70,68	0,00	-70,68	-80,65	-64,64	0,01	-71,02	-102,08
10-9	-6,18	0,00	-6,18		-1,72	0,01	-8,1	
11-10	38,65	0,07	17,79		47,31	0,09	-10,11	
12-11	-27,54	-0,02	-21,58		-19,23	-0,01	-12,85	

Os gráficos das Figuras 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.4 mostram o efeito da mudança de temperatura para os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$. Nota-se que MoO_3 e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$ apresentam o mesmo comportamento, ou seja, com o aumento da temperatura, há uma diminuição nos valores de $\Sigma \Delta G$, favorecendo a HDS. Observa-se que, para o mecanismo 1 (formação do butadieno), quando o catalisador é o $\text{MoO}_3\text{:Cr}$, é favorecida a reação inversa, pois $\Sigma \Delta G$ possui valor positivo. Quando o catalisador é $\text{MoO}_3\text{:Ni}$, $\Sigma \Delta G > 0$ para 298 K e para 638 K, para o mecanismo onde se forma o butadieno, observando-se também uma inversão na seletividade dos produtos *cis*-2-buteno e butano, de modo que, para a temperatura de 298 K, o butano é mais seletivo, mas para 638 K, ocorre maior seletividade para o *cis*-2-buteno.

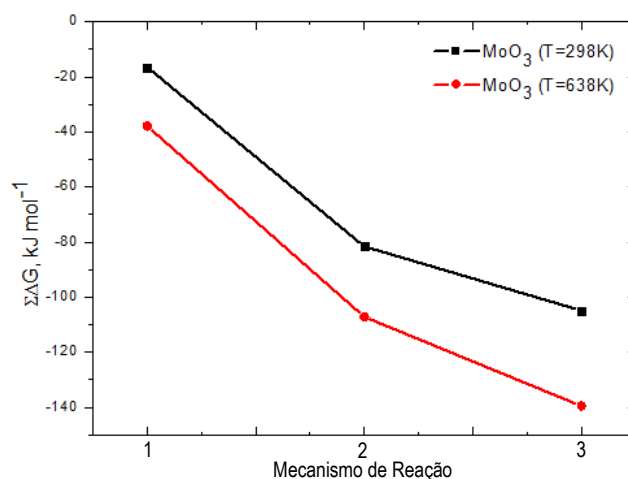


Figura 5.3.1: Gráficos de $\Sigma\Delta G$ versus mecanismos de reação de HDS com o MoO_3 e o tiofeno. a) Mecanismo 1: formação do butadieno; b) Mecanismo 2: formação do *cis*-2-buteno; c) Mecanismo 3: formação do butano.

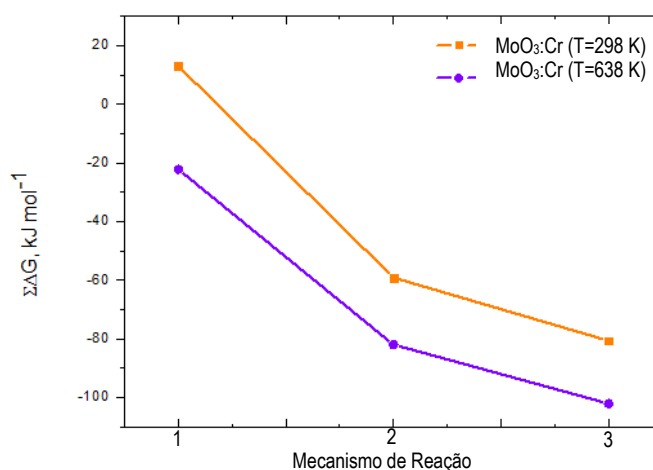


Figura 5.3.2: Gráficos de $\Sigma\Delta G$ versus mecanismos de reação de HDS com o $\text{MoO}_3\text{:Cr}$ e o tiofeno. a) Mecanismo 1: formação do butadieno; b) Mecanismo 2: formação do *cis*-2-buteno; c) Mecanismo 3: formação do butano.

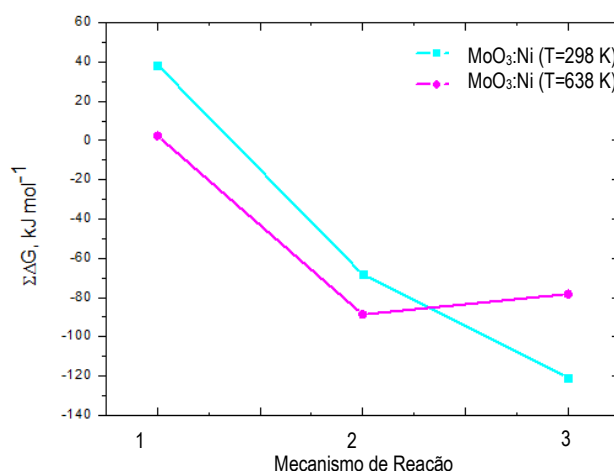


Figura 5.3.3: Gráficos de $\Sigma\Delta G$ versus mecanismos de reação de HDS com o $\text{MoO}_3:\text{Ni}$ e o tiofeno. a) Mecanismo 1: formação do butadieno; b) Mecanismo 2: formação do *cis*-2-buteno; c) Mecanismo 3: formação do butano.

A Figura 5.3.4 mostra o gráfico que relaciona $\Sigma\Delta G$, para os três catalisadores, na temperatura 638 K. Para o catalisador $\text{MoO}_3:\text{Ni}$, o mecanismo que forma o butadieno resultou em $\Sigma\Delta G > 0$. Com relação ao mecanismo que produz o *cis*-2-buteno, o $\text{MoO}_3:\text{Ni}$ apresentou resultados mais negativos que para o $\text{MoO}_3:\text{Cr}$. Observa-se também, que os valores de $\Sigma\Delta G$ para o MoO_3 foram menores, o que favorece a reação. O favorecimento da formação do butano para os catalisadores averiguados corroboram os resultados experimentais de Pereira e colaboradores [6], o que oferece respaldo para o presente estudo.

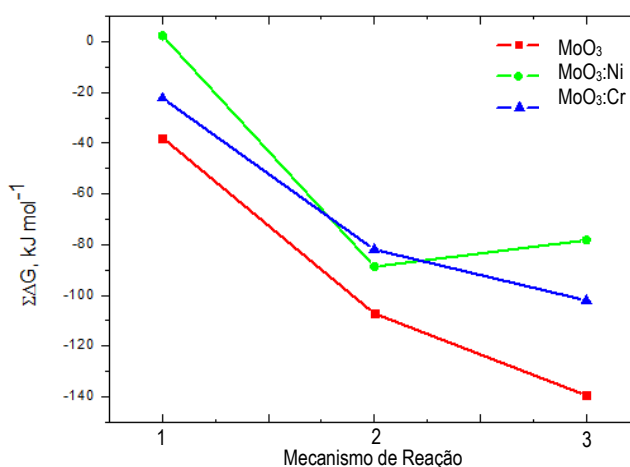


Figura 5.3.4: Gráficos de $\Sigma\Delta G$ versus mecanismos de reação de HDS para os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3:\text{Ni}$ e $\text{MoO}_3:\text{Cr}$ com o tiofeno. a) Mecanismo 1: formação do butadieno; b) Mecanismo 2: formação do *cis*-2-buteno; c) Mecanismo 3: formação do butano.

5.4. Cinética Química

Para o estudo cinético, foi escolhido apenas um dos mecanismos, aquele cujo produto é o butadieno, pois é o que exige menor demanda computacional.

Neste estudo, enfatizamos o mecanismo com a adição de um átomo de hidrogênio a cada etapa, com seus respectivos estados de transição. É importante salientar que os TS foram devidamente caracterizados pela presença de uma única frequência imaginária, o que permite confirmar que a geometria obtida corresponde a um estado de transição legítimo.

A reação de HDS se inicia com o processo de adsorção na superfície do catalisador MoO_3 , resultando na primeira estrutura do mecanismo da HDS, disposta na Figura 5.4. A adsorção ocorre pela interação da ligação *sigma* promovida pelo par de elétrons não compartilhado do átomo de enxofre, o que resulta em um ângulo de aproximadamente 90° . A estrutura (2) é o reagente originado pela hidrogenação nesta etapa do mecanismo, onde o gás hidrogênio liga-se à superfície do catalisador, e um átomo de hidrogênio migra até o sítio catalítico. A seguir, a estrutura (3) representa o primeiro TS da reação, cujo valor da frequência negativa correspondeu a $-39,07 \text{ cm}^{-1}$. A conformação da estrutura pode ser originada a partir da interação de elétrons π com átomos da superfície do catalisador. Esse fato pode ser esclarecido com estudos de orbitais moleculares. Contudo, a finalidade desta seção foi caracterizar os TS e proceder com o desenvolvimento do mecanismo sugerido.

Nota-se que o TS1 (estrutura 3) indica que houve um incremento no comprimento da ligação S1-C2, de $0,11 \text{ \AA}$ e o ângulo S1-Mo-O diminuiu em $24,9^\circ$, com relação à primeira estrutura, formada pela etapa de adsorção. Enquanto que, a ligação S1-C5 decresceu $0,29 \text{ \AA}$. O átomo de hidrogênio está distanciado a $1,40 \text{ \AA}$ do carbono e a $1,89 \text{ \AA}$ do átomo de oxigênio pertencente ao

catalisador MoO_3 . E, foi conferido um incremento de $0,15 \text{ \AA}$, relacionado à ligação S-Mo.

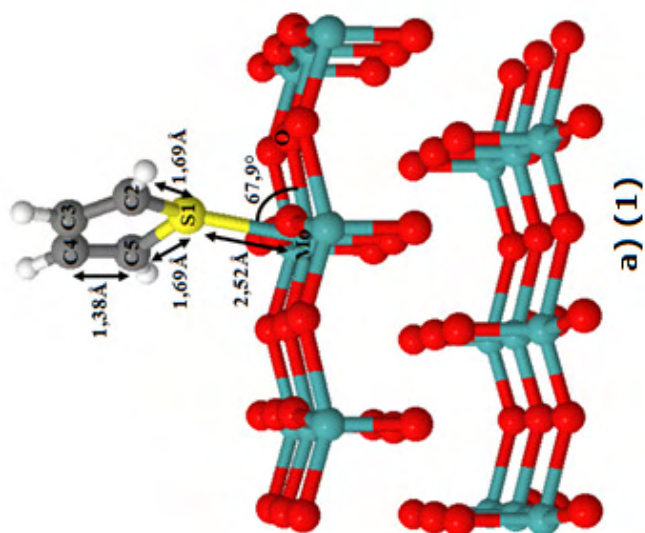
Prosseguindo com a estrutura (4), após a adição de gás hidrogênio, obedecendo às condições para a ocorrência da HDS e depois de atingir o TS1, um dos átomos da molécula de hidrogênio, liga-se ao tiofeno, provocando a ruptura da ligação π C4-C5. A ligação do C5 com o hidrogênio proporcionou alterações estruturais, como o aumento da ligação S1-C5 por uma diferença de $0,19 \text{ \AA}$, assim como o restabelecimento do comprimento da ligação S1-Mo ao valor de $2,52 \text{ \AA}$, análogo ao da estrutura (1) além do acréscimo do ângulo S1-Mo-O de $43,0^\circ$, em (3), para $82,7^\circ$, em (4), resultando em um incremento de $39,7^\circ$.

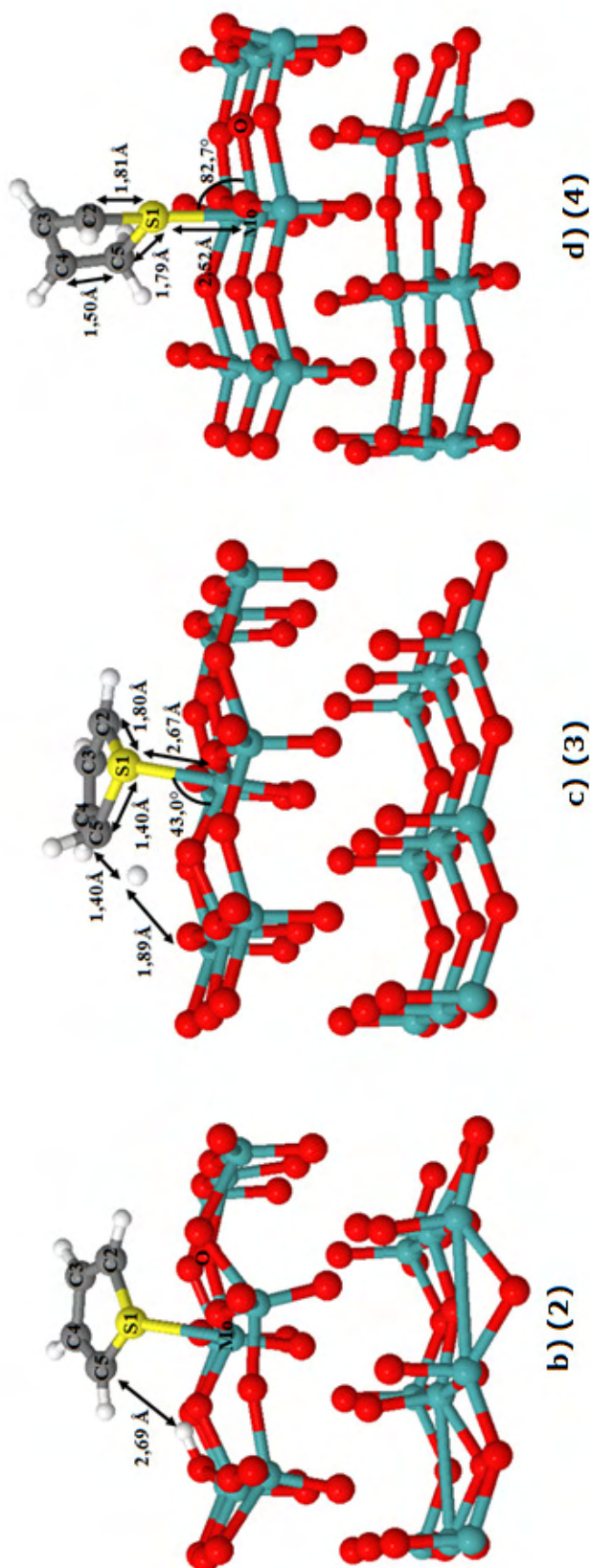
A estrutura (5) corresponde ao segundo reagente da HDS. Nota-se que o átomo de hidrogênio parte da superfície do catalisador para, posteriormente, ligar-se ao composto adsorvido, no desencadeamento da reação. (6) representa o segundo estado de transição, TS2. Observa-se que a estrutura se aproxima da superfície, atingindo um ângulo de $74,0^\circ$. No que se refere ao hidrogênio adicionado, as medidas de $1,40 \text{ \AA}$ e $1,89 \text{ \AA}$ são idênticas às do TS1, enquanto que a ligação S1-Mo corresponde a $2,61 \text{ \AA}$, cujo valor é aproximadamente igual a $2,69 \text{ \AA}$, do TS1. Com relação à estrutura (7), nota-se que ocorreu apenas a formação da ligação C2-H cujo valor corresponde a $1,13 \text{ \AA}$. Os demais valores permaneceram equivalentes. Observando (8), tem-se o terceiro reagente da HDS, proporcionado pelo processo de hidrogenação, enquanto que em (9), observa-se o TS3, onde o átomo de hidrogênio encontra-se a $1,72 \text{ \AA}$ do S1 e a $1,73 \text{ \AA}$ do oxigênio localizado na superfície do catalisador. Com relação ao comprimento da ligação S1-Mo, houve uma variação ínfima entre as estruturas, porém o ângulo S-Mo-O variou em $8,2^\circ$. A estrutura (10) contém as mesmas dimensões de (9), exceto por concretizar a ligação S1-H, com $1,30 \text{ \AA}$.

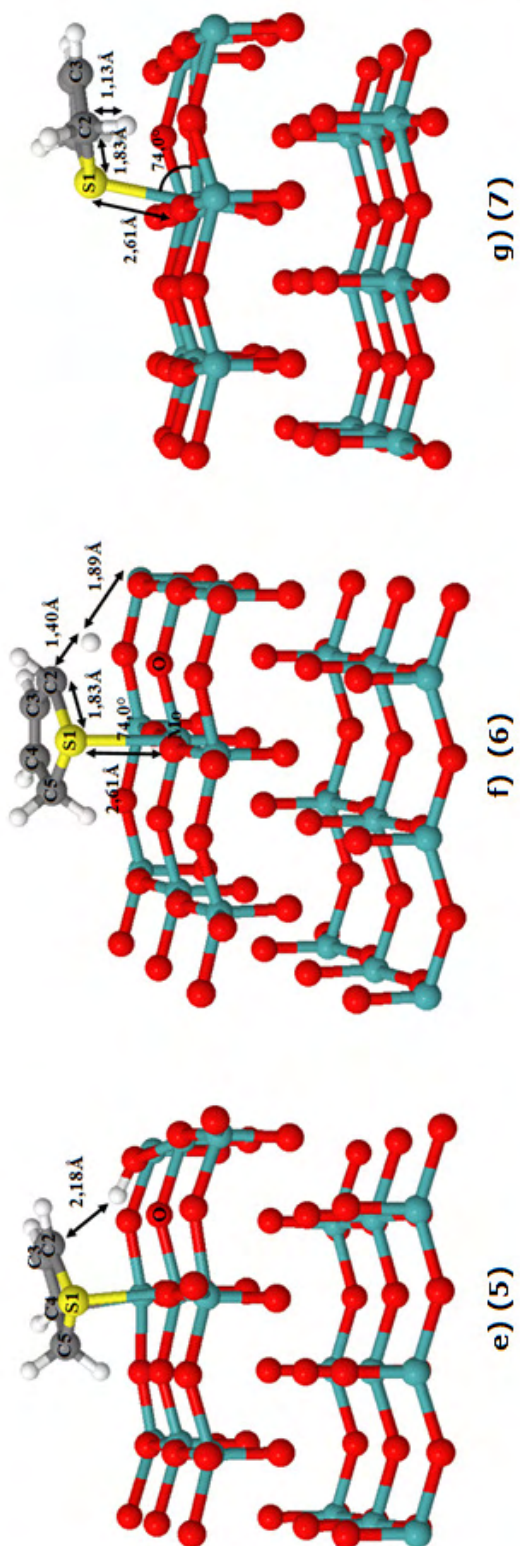
A estrutura (11) representa o quarto reagente da HDS, onde claramente nota-se a ruptura da ligação S1-C5, após a hidrogenação.

Prosseguindo com (12), ocorre o estado de transição que corresponde ao TS4. Nesse caso, o hidrogênio localiza-se a 1,78 Å de S1 e a 1,98 Å do oxigênio mais próximo. O ângulo S-Mo-O foi modificado de 82,2°, na estrutura anterior, para 84,6° no TS4.

Quanto à estrutura (13), houve um aumento do ângulo evidenciado por uma variação de 4,7°. A ligação S1-H foi concretizada com um valor de 1,35 Å, observando-se a completa dissociação do butadieno como produto da reação analisada, juntamente com o sulfeto de hidrogênio, que permanece fixo no catalisador ao término da mesma ^[1;21].







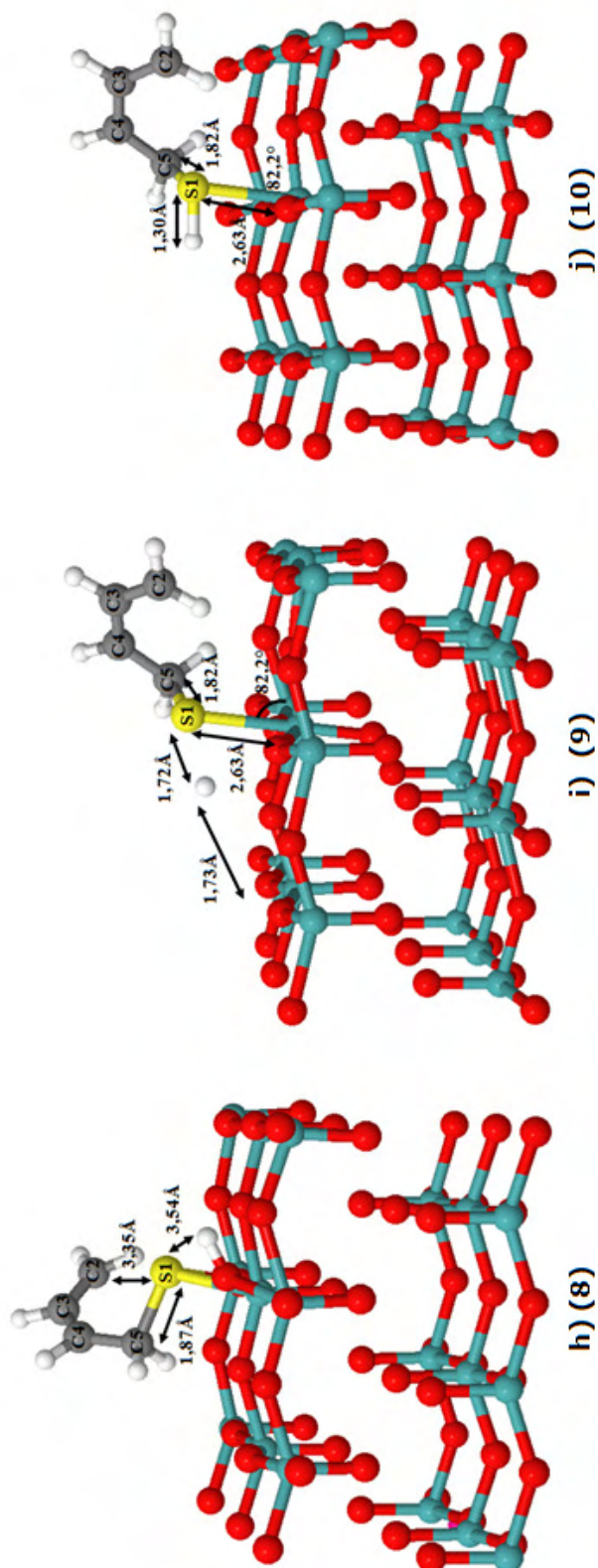


Figura 5.4: Estruturas correspondentes ao mecanismo proposto para a reação de HDS com o tiofeno, empregando o catalisador MoO_3 , com a formação do butadieno. Os átomos estão representados pelas seguintes cores: oxigênio – vermelho; molibdênio – cinza; enxofre – amarelo; hidrogênio – branco e carbono – cinza.

Analisando os dados da Tabela 5.4, a etapa correspondente a estrutura (8) → estrutura (9) → estrutura (10), relacionada na Figura 5.4, mostrou-se como a que apresenta menor energia de ativação, com o valor de $-51,73 \text{ kJ mol}^{-1}$ e maior constante de velocidade, $5,58 \times 10^{64}$, consequentemente, essa é a etapa mais rápida do mecanismo averiguado. Para o cálculo das constantes de velocidade, com relação a cada etapa da HDS, foi aplicada a equação

$$k_{vel} = \frac{\kappa k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\ddagger*}}{RT}\right), \text{ explanada no capítulo 4 (equação 50). Os}$$

resultados também indicaram que a etapa determinante do processo é aquela em que ocorre a transferência do átomo de hidrogênio para o alceno, na hidrogenação catalítica, onde há a liberação do composto butadieno e a formação do sulfeto de hidrogênio ^[57]. Essa etapa do mecanismo da HDS é constituída por estrutura (11) → estrutura (12) → estrutura (13) cuja energia de ativação resultou em $180,24 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a constante k foi igual a $2,32 \times 10^{25}$, correspondendo à etapa mais lenta. Os valores calculados para a energia de reação, ao longo do processo, mostraram que a reação de HDS é exoérgica.

Tabela 5.4: Energia de ativação, energia de reação e constantes de velocidade obtidas para o mecanismo com a formação do butadieno, utilizando o catalisador MoO_3 . Temperatura: 558 K.

Estruturas	Energia de ativação (E_a) (kJ mol^{-1})	Constante de velocidade, k (s^{-1})
(2) – (3) – (4)	—	—
(5) – (6) – (7)	39,19	$2,77 \times 10^{48}$
(8) – (9) – (10)	-51,73	$5,58 \times 10^{64}$
(11) – (12) – (13)	180,24	$2,32 \times 10^{25}$
	Energia de reação (E_r) (kJ mol^{-1})	
(2) – (3) – (4)	—	—
(5) – (6) – (7)	-62,81	—
(8) – (9) – (10)	-345,03	—
(11) – (12) – (13)	-74,34	—

Os resultados das constantes de velocidade também podem ser analisados de modo a confirmar, segundo a Teoria de Arrhenius, que a variação de temperatura está relacionada com o valor dessa constante, para cada etapa da reação. A Tabela 5.5 mostra os dados de k para as temperaturas de 298 e 558 K. Os valores indicaram que o comportamento das etapas (5) $\rightarrow$ (6) $\rightarrow$ (7) e (11) $\rightarrow$ (12) $\rightarrow$ (13) obedecem à teoria proposta, corroborando que suas constantes de velocidade aumentam com o crescimento da temperatura, na maioria dos casos. Contudo, para a etapa (8) $\rightarrow$ (9) $\rightarrow$ (10), houve um decréscimo no valor da constante de velocidade, com o aumento da temperatura, o que está de acordo com a Teoria de Arrhenius, devido ao resultado da energia de ativação ser negativo, como mostrado na Tabela 5.4.

Ao efetuar razões entre as constantes de velocidade encontradas, tem-se que, para a temperatura 298 K, a etapa (5) $\rightarrow$ (6) $\rightarrow$ (7) é $2,76 \times 10^{28}$ vezes mais rápida que (11) $\rightarrow$ (12) $\rightarrow$ (13), que é a etapa mais lenta, e, (8) $\rightarrow$ (9) $\rightarrow$ (10) é $5,04 \times 10^{58}$ vezes mais rápida que (11) $\rightarrow$ (12) $\rightarrow$ (13). Analisando os valores de k para 558 K, a etapa (5) $\rightarrow$ (6) $\rightarrow$ (7) é $1,19 \times 10^{23}$ vezes mais rápida que (11) $\rightarrow$ (12) $\rightarrow$ (13) e, (8) $\rightarrow$ (9) $\rightarrow$ (10) é $2,40 \times 10^{39}$ vezes mais rápida que a etapa mais lenta. A temperatura 558 K foi analisada na tentativa de comparar os resultados obtidos com os do trabalho de Yao e colaboradores ^[1], mas não foi possível.

Tabela 5.5: Constantes de velocidade obtidas para o mecanismo com a formação do butadieno, utilizando o catalisador MoO₃. Unidade: s⁻¹. Temperaturas: 298 e 558K.

Mecanismo de reação	T=298 K	T=558 K
	Constante de velocidade	Constante de velocidade
(2) → (3) → (4)	—	—
(5) → (6) → (7)	2,69x10 ³⁸	2,77x10 ⁴⁸
(8) → (9) → (10)	4,90x10 ⁶⁸	5,58x10 ⁶⁴
(11) → (12) → (13)	9,73x10 ⁹	2,32x10 ²⁵

As razões entre os valores de k referentes a T=298 e 558 K, mostraram que a etapa (5) → (6) → (7) é 1,03x10¹⁰ vezes mais rápida, quando T equivale a 558 K, enquanto que, a etapa (11) → (12) → (13) é 2,38x10¹⁵ vezes mais rápida para T=558 K. A etapa (8) → (9) → (10), é 8.781 vezes mais rápida para T=298 K.

Conforme a tentativa de comparação com os dados do manuscrito produzido por Yao e colaboradores ^[4], utilizado como principal referência para este trabalho, e com os demais estudos consultados como referência ^[1-5;32;49], constatou-se que o mecanismo encontrado através do método PM6 é inédito e não pode ser comparado quantitativamente com os estudos anteriores. Os dados encontrados indicam que o catalisador MoO₃ apresenta maior estabilidade que o MoS₂, que é empregado extensamente na indústria. Portanto, o MoO₃ apresenta-se como uma boa alternativa de emprego industrial, como ocorre precariamente nos dias atuais, devido à falta de conhecimento relacionado ao emprego desse catalisador.

É importante mencionar que todas as estruturas constituintes do mecanismo investigado foram otimizadas, contudo, alguns reagentes e produtos apresentaram frequências imaginárias. A análise dos resultados mostrou que essas frequências devem-se às vibrações dos átomos da rede cristalina do catalisador MoO₃, após a adsorção do tiofeno, geralmente envolvendo átomos das

extremidades. Então, é provável que haja efeito de borda, dificultando os cálculos de frequência harmônica.

CAPÍTULO 6:

CONCLUSÃO

6. Conclusão

A obtenção das estruturas dos catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$, a partir da célula unitária do ICSD ^[48], empregando adequadamente as condições periódicas de contorno, possibilitou um tratamento diferenciado para a investigação teórica, pertinente à reação de HDS, considerando que não há estudos anteriores utilizando essa técnica cuja estrutura originada é real, decorrente de dados cristalográficos de difração de Raios-X. Aliado ao fato de que as referências apresentam abordagem apenas para catalisador MoS_2 .

As energias de adsorção para os três catalisadores foram conseguidas de modo satisfatório, utilizando o método PM6. Os resultados corresponderam a valores negativos devido à estabilização dos sistemas após a adsorção. Os valores $-117,23$, $-115,26$ e $-407,14\text{kJ mol}^{-1}$ se referem aos dados para os catalisadores MoO_3 , $\text{MoO}_3\text{:Ni}$ e $\text{MoO}_3\text{:Cr}$, respectivamente, indicando a ordem de estabilidade para os íons avaliados, como segue: $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{Ni}$. Os resultados mostraram que se trata de uma adsorção química ^[25], devido à sua grandeza.

A respeito do mecanismo da HDS, a análise termodinâmica foi concluída para os três mecanismos propostos, baseando-se no estudo de Yao e colaboradores ^[4]. Os valores de $\Sigma\Delta G$, mostraram que as reações espontâneas ocorrem para o catalisador MoO_3 (para as temperaturas de 298 e 638 K) e para $\text{MoO}_3\text{:Cr}$, quando a temperatura é de 638 K. Por exemplo: Mecanismo 1 (produzindo o butadieno): $\Sigma\Delta G = -37,89$; Mecanismo 2 (formação do *cis*-2-buteno): $\Sigma G = -107,20$ e Mecanismo 3 (formando o butano): $\Sigma\Delta G = -139,51\text{ kJ mol}^{-1}$ para MoO_3 à 638K.

Os resultados mostram que é favorecida a formação do butano, para os três catalisadores investigados, o que corrobora os resultados experimentais de Pereira e colaboradores ^[6], enquanto que, o estudo de Yao e colaboradores ^[4] indicou o butadieno como produto principal. Portanto, é importante enfatizar que os dados de síntese

química ^[6] estão em conformidade com os resultados deste trabalho de mestrado.

A Cinética Química foi abordada apenas para o catalisador MoO_3 , considerando o mecanismo cujo produto é o butadieno ^[4]. Os resultados indicaram que a etapa determinante do processo é aquela em que ocorre a transferência do átomo de hidrogênio para o alceno, na hidrogenação catalítica, onde há liberação do composto butadieno e a formação do sulfeto de hidrogênio ^[57]. Essa etapa do mecanismo da HDS é constituída por $(11) \rightarrow (12) \rightarrow (13)$, disposta na Figura 5.6 cuja energia de ativação correspondeu a $180,24 \text{ kJ mol}^{-1}$ e as constantes de velocidade foram iguais a $9,73 \times 10^9$ (298 K) e $2,32 \times 10^{25}$ (558 K). Enquanto que, a etapa mais rápida foi $(8) \rightarrow (9) \rightarrow (10)$, com energia de ativação igual a $-51,73$ e constantes de velocidade correspondentes a $4,90 \times 10^{68}$ (298 K) e $5,58 \times 10^{64}$ (558 K).

As razões entre os valores de k referentes a $T=298$ e 558 K, ilustra que a etapa $(5) \rightarrow (6) \rightarrow (7)$ é $1,03 \times 10^{10}$ vezes mais rápida quando T equivale a 558 K. Enquanto que, a etapa $(11) \rightarrow (12) \rightarrow (13)$ é $2,38 \times 10^{15}$ vezes mais rápida para $T=558$ K. A etapa $(8) \rightarrow (9) \rightarrow (10)$ é 8.781 vezes mais rápida para $T=298$ K.

Por comparação com os estudos com o MoS_2 , o catalisador MoO_3 mostrou-se mais estável, podendo ser utilizado nas refinarias de petróleo, aliado à sua capacidade de eliminar a sulfidação do processo industrial, proporcionando menores custos.

CAPÍTULO 7:

PERSPECTIVAS

7. Perspectivas

- ❖ Modelagem molecular do catalisador MoO_3 , dopado com os íons Cr^{2+} e Ni^{2+} , empregando métodos de Dinâmica Molecular ou Monte Carlo, no intuito de obter uma superfície dopada mais realística;
- ❖ Estabelecer os três mecanismos propostos para a reação de HDS com o tiofeno, de modo a determinar as respectivas constantes de velocidade, a fim de definir a reação mais favorável ao processo de HDS;
- ❖ Investigar a Cinética Química, relacionada com os catalisadores dopados com os íons Ni^{2+} e Cr^{2+} .
- ❖ Abordar os efeitos de íons como Fe^{2+} e Co^{2+} , utilizando o método PM6, considerando os bons resultados obtidos na investigação realizada com esse método, para os íons Ni^{2+} e Cr^{2+} , visto que, segundo a literatura, catalisadores de ferro e cobalto apresentam características apropriadas para a HDS [1];
- ❖ Mapear a adsorção e as reações HDS via análise dos espectros vibracionais teóricos, que foram obtidos através dos cálculos de frequência vibracional;
- ❖ Realizar o mesmo estudo termodinâmico e cinético das reações HDS na superfície MoO_3 com o tiofeno, empregando métodos *Ab Initio*;
- ❖ Publicar manuscritos sobre a presente investigação teórica, em revistas especializadas.

CAPÍTULO 8:

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. Referências Bibliográficas

- ¹ Orita, H. et al., "A volcano-type relationship between the adsorption energy of thiophene on promoted MoS₂ cluster-model catalysts and the experimental HDS activity: ab initio density functional study", *Applied Catalysis A: General*, 258, 115–120, 2004.
- ² Cristol, S. et al., "DFT study of thiophene adsorption on molybdenum sulfide", *Journal of Catalysis*, 239, 145–153, 2006.
- ³ Moses, P. G. et al., "The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: A density functional study", *Journal of Catalysis*, 248, 188–203, 2007.
- ⁴ Yao, X. Q. et al., "Mechanism of thiophene hydrodesulfurization on a Mo₃S₉ model catalyst. A computational study", *Journal of Molecular Structure*, 726, 81-92, 2005.
- ⁵ Kaluža, L.; Vít, Z.; Zdražil, "Preparation and properties of filled monolayer of MoO₃ deposited on Al₂O₃ supports by solvent-assisted spreading", *Applied Catalysis A: General*, 282, 247–253, 2005.
- ⁶ Pereira, L. G. et al., "MoO₃-based HDS catalyst obtained by the polymeric precursor method", *Materials Letters*, 60, 2638-2641, 2006.
- ⁷ Figueiredo, J. L., *Catálise Heterogênea*, Fundação Lacoste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- ⁸ Santen, R. A. van; Leeuwen, P. W. N. M. van; Moulijn, J. A.; Averill, B. A., *Catalysis: An Integrated Approach*, 2.^a Edição, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- ⁹ Conselho Nacional do Meio Ambiente:
<http://www.mma.gov.br/conama/> (acessado em abril/2009).
- ¹⁰ Protocolo de Kyoto:
http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php (acessado em agosto/2009).
- ¹¹ EPA – Office of Compliance, *Profile of The Petroleum Refining Industry*, Washington, D.C., EPA, 1995.

¹² Portaria N.º 286/93:

http://www2.ufp.pt/cemas/CEMAS_c_UFP_files/CEMAS_ensino_UFP_files/vciair/legisl.htm (acessado em julho de 2009).

¹³ Directiva 1999/30/CE:

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2001D0839:2001104:PT:PDF> (acessado em julho de 2009).

¹⁴ Diário da República – I Série – A, N.º 89, de 16 de abril de 2002.

Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Decreto-Lei n.º 111/2002, de 16 de abril em:

<http://dre.pt/pdf1s/2002/04/089A00/37113722.pdf> (acessado em julho de 2009).

¹⁵ Lei Ambiental:

http://www.saoluis.ma.gov.br/documentos/LEGISLACAOFEDERAL/1981_Lei_Fed_6938_esse.pdf (acessado em maio/2009).

¹⁶ Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN):

<http://www.denatran.gov.br/> (acessado em maio/2009)

¹⁷ CETESB: http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp (acessado em junho/2009)

¹⁸ Manahan, S. E., Environmental Chemistry, 7.ª Edição, CRC Press LLC, U.S.A., 2000.

¹⁹ Cançado, J. E. D.; Braga, A.; Pereira, L. A. A.; Arbex, M. A.; Saldiva, P. H. N.; Santos, U. P., "Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica", *J. Bras Pneumol*, 32 (Supl 1), 5-11, 2006.

²⁰ Figura Passos da poluição:

http://www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_5268.htm#padroes (acessado em maio/2009)

²¹ Mariano, J. B., Impactos Ambientais do Refino de Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro – RJ, 2005.

²² Baird, C., Química Ambiental, 2.ª Edição, Editora Bookman, Porto Alegre-RS, 2002.

²³ Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Cardoso, A. A., Introdução à Química Ambiental, Editora Bookman, Porto Alegre – RS, 2004.

²⁴ Figuras do *Smog* fotoquímico em Los Angeles:

<http://oceanworld.tamu.edu/resources/environmentbook/atmosphere.html> (acessado em junho/2009).

²⁵ Sànces-Delgado, R. A., *Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions*, Kluwer Academic Publishers, Caracas, Venezuela, 2002.

²⁶ Dzwigaj, S. et al., "New generation of titanium dioxide support for hydrodesulfurization", *Applied Catalysis B: Environmental*, 41, 181-191, 2003.

²⁷ Egorova, M.; Prins R., "The role of Ni and Co promoters in the simultaneous HDS of dibenzothiophene and HDN of amines over Mo/ γ - Al_2O_3 catalysts", *Journal of Catalysis*, 241, 162-172, 2006.

²⁸ Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN): <http://www.denatran.gov.br/> (acessado em maio/2009).

²⁹ Ito, E.; Veen, J. A. R. van, "On novel processes for removing sulphur from refinery streams", *Catalysis Today*, 116, 446-460, 2006.

³⁰ Raybaud, P., "Understanding and predicting improved sulfide catalysis: Insights from first principles modeling", *Applied Catalysis A: General*, 322, 76-91, 2007.

³¹ Thomazeau, C. et al., "Predictive approach for the design of improved HDT catalysts: Promoted $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ supported on γ -alumina", *Applied Catalysis A: General*, 322, 92-97, 2007.

³² Daudin, A. et al., "Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysis", *Journal of Catalysis*, 248, 111-119, 2007.

³³ Aguiar, A. C. S. et al., *Remoção de Enxofre Via Dessulfurização Oxidativa de Gasolina Sintética com Peróxido de Hidrogênio e Catalisadores de Molibdênio*, 4.º PDPETRO, Campinas – SP, 2007.

³⁴ Santen, R. A. van; Neurock, M., *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*, Wiley-VCH, 2006.

³⁵ Cramer, C. J., *Essentials of Computational Chemistry – Theories and Models*, 2.ª Edição, USA, 2004.

- ³⁶ Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S., Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos – Simulação Computacional, Editora Livraria da Física, São Paulo – SP, 2004.
- ³⁷ Santana, S. R. de, Difusão e Formação de Agregados de Prata em Vidros Oxifluoretos, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais – CCEN – UFPE, Recife – PE, 2006.
- ³⁸ Morgon, N. H.; Coutinho, K., Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular, 1.^a Edição, Editora Livraria da Física, São Paulo – SP, 2007.
- ³⁹ Freire, R. O.; Jr., N. B. C.; Rocha, G. B.; Simas, A. M., "Sparkle/AM1 Structure Modeling of Lanthanum (III) and Lutetium (III) Complexes", *J. Phys. Chem. A*, 110, 5897-5900, 2006.
- ⁴⁰ Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M.; Stewart, J. J. P., "RM1: a Reparametrization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I", *Journal of Computation Chemistry*, 27 (10), 1101-1111, 2006.
- ⁴¹ Allen, F. H., *Acta Cryst B* 58, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK, 380-388, 2007.
- ⁴² Mallard, W. G.; Linstrom, P. J., Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, N.º 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersberg:
<http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- ⁴³ Stewart, J. J. P., "Application of the PM6 method to modeling the solid state", *J Mol Model*, 14, 499-535, 2008.
- ⁴⁴ Evarestov, R. A., Quantum Chemistry of Solids – The LCAO First Principles Treatment of Crystals, Springer, USA, 2007.
- ⁴⁵ Kaxiras, E., Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Express, USA, 2003.
- ⁴⁶ Research Collaboratory for Structural Bioinformatics, The San Diego Supercomputer Center, San Diego, CA, 98, 2007:
<http://www.pdb.org/> (acessado em julho/2009)
- ⁴⁷ Mineralogical Society of America and the Mineralogical Association of Canada, 2007: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> (acessado em julho/2009)

⁴⁸ Inorganic Crystal Structure Database (ICSD):

http://icsdweb.fiz_karlsruhe.de. (acessado em junho/2009).

⁴⁹ Hinnemann, B.; Moses, P. G.; Nørskov, "Recent density functional studies of hydrodesulfurization catalysts: insight into structure and mechanism", *J. Phys.: Condens. Matter*, 20, 064236, 2008.

⁵⁰ Jones, C. J., Química dos elementos dos blocos d e f, Editora Bookman, 2002.

⁵¹ MacQuarrie, D. A., Statistical Mechanics, HarperCollinsPublishers, Indiana University, 1976.

⁵² Levine, I. N., Quantum Chemistry, Prentice-Hall, 5.^a Edição, New Jersey, 2000.

⁵³ Atkins, P; de Paula, J., Físico-Química, Volume 3, 7.^a Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro-RJ, 2004.

⁵⁴ Wright, M. R., An Introduction to Chemical Kinetics, John Wiley & Sons, Ltd, USA, 2004.

⁵⁵ Yoosuk, B. et al., "Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene", *Catalysis Today*, 130, 14-23, 2008.

⁵⁶ Wypych, F; Satyanarayana, K. G., Clay Surfaces – Fundamentals and Applications, Elsevier Academic Press, Volume 1, 1.^a Edição, USA, 2004.

⁵⁷ McMurry, J.; Química Orgânica, Volume 1, Tradução da 6.^a Edição norte-americana, Editora Cengage Learning, São Paulo – SP, 2005.