

INVESTIGAÇÃO QUÂNTICA COMPUTACIONAL DA TERMOQUÍMICA DAS REAÇÕES COM COMPOSTOS DE ENXOFRE QUE PRODUZEM CHUVA ÁCIDA

Bruno Cristofolini Dias¹, João Elias Henkemeyer², Maurício Gustavo Rodrigues³

RESUMO

Combustíveis fósseis são elementos muito importantes para a geração de energia térmica, com os mais diversos objetivos. Porém, esses combustíveis contêm enxofre em sua composição, que ao sofrer combustão, pode gerar diferentes tipos de óxidos que, em contato com a água da chuva, formam ácidos, reação que ocasiona o fenômeno da chuva ácida. O objetivo deste projeto está sendo estudar esse processo, utilizando métodos da química quântica para investigar os compostos sulfurados que fazem parte desse fenômeno. Esse estudo será feito computacionalmente, utilizando softwares de manipulação de imagens tridimensionais e de teoria do funcional de densidade (DFT) para uma melhor visão das moléculas. Através da metodologia DFT, foi utilizado o funcional híbrido OLYP e função de base 6-311G(d), foram obtidas as moléculas otimizadas e observadas suas energia, sempre comparando com dados bem estabelecidos. Ainda, foi observada a questão termoquímica do processo e geometria molecular dos compostos. Os resultados apresentados se mostram próximos aos tabelados por cálculos de alto nível de correlação, demonstrando que o método é adequado. Futuramente, serão discutidos aspectos cinéticos e de equilíbrio químico das reações.

Palavras-chave: método DFT. Otimização de geometria. Termoquímica.

INTRODUÇÃO

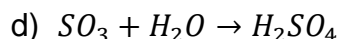
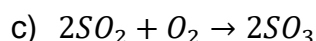
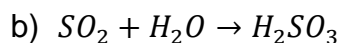
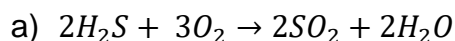
É fato que a presença de CO₂ no ar é responsável por reduzir de forma leve o pH da chuva, o que faz com que toda chuva tenha o seu nível de acidez. Porém, o que diferencia as chuvas normais da chuva ácida é a liberação de compostos com enxofre feito por combustíveis fósseis, que é liberado juntamente com o CO₂ através do processo de combustão, fazendo com o nível de pH desta chuva seja reduzido drasticamente (GREEN,2018; MORRIS, 2010; NORMAN, [s.d.]).

A questão da chuva ácida tem discussão essencial em qualquer nível de ensino. Este projeto tem o objetivo de estudar o fenômeno da chuva ácida que possui enxofre em sua composição, de uma forma aprofundada, buscando analisar isoladamente o comportamento de cada composto sulfurado presente no processo, através das seguintes reações (ATKINS; JONES, 2012):

¹Estudante do curso técnico em Informática integrado ao Ensino Médio, IFC-Camboriú, brunocd31@gmail.com.

² Estudante do curso técnico em Informática integrado ao Ensino Médio, IFC-Camboriú, joaoweberbc@gmail.com.

³ Mestre em química, professor EBTT no IFC-Camboriú, mauricio.rodrigues@ifc.edu.br.



PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para a otimização das moléculas mostradas nas reações a, b, c e d mostradas acima, foi utilizado um computador com 8GB de memória RAM, conseguido através a partir do Instituto Federal Catarinense - Campus Camboriú. Nele, o sistema operacional Ubuntu 14.04 foi devidamente instalado e munido do software de química computacional ORCA (NEESE, 2012, 2018), das bibliotecas OpenMPI, que visam paralelizar os processos do ORCA e o programa de visualização de moléculas Avogadro (HANWELL et al., 2012).

Utilizou-se a teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) (CAPELLE; CAMPO, 2013) para a otimização das moléculas, da qual foi escolhido o funcional híbrido OLYP (COHEN; HANDY, 2001; LEE; YANG; PARR, 1988) e função de base de Pople 6-311++G(d,p) (HEHRE; DITCHFIELD; POPL, 1972). Funcional e função de base foram escolhidos através de testes de diversos funcionais e funções de base, onde os melhores resultados em tempo de computação e energia total das moléculas estudadas foram os quesitos levados em consideração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

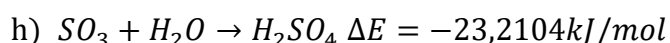
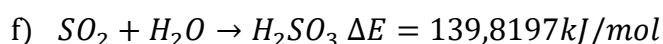
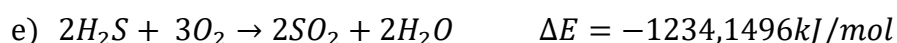
A tabela 1 resume a energia eletrônica dos compostos descritos nas reações a, b, c e d. esses resultados são gerados através do funcional híbrido OLYP e função de base 6-311++G(d,p). Além disso, são mostrados resultados calculados através da metodologia G1, uma das metodologias mais elaboradas possíveis e que, nesse caso, está sendo considerado como o padrão a ser comparado os nossos resultados (CCCBDB). Por fim, mostra-se a diferença entre os resultados calculados pelo método escolhido neste trabalho e a metodologia G1. Todos os resultados estão em unidade atômica (hartrees, Eh).

Tabela 1. Energia eletrônica dos compostos relacionados às reações a, b, c e d mostradas acima.

	Energia eletrônica (esse trabalho) Eh	Energia eletrônica G1 (CCCBDB) Eh	Diferença
H₂S	-399,414966	-399,258476	-0,156490
O₂	-150,285257	-150,278656	-0,006601
SO₂	-548,643621	-548,473997	-0,169624
H₂O	-76,4351290	-76,3972490	-0,037880
H₂SO₃	-625,025299	-624,862066	-0,163233
SO₃	-623,825784	-623,648838	-0,179646
H₂SO₄	-700,269786	-700,078769	-0,191017

A tabela 1 mostra que os resultados de energia eletrônica obtidos pela metodologia escolhida está muito próxima aos resultados G1 encontrados na referência. Essa congruência indica que o caminho escolhido foi adequado, ou seja, a metodologia é, além de acessível, acurada para os fins deste trabalho.

Uma vez que uma reação química parte do início (reagentes) destino final (produtos), pode-se inferir a variação de entalpia da reação através do somatório das entalpias dos produtos subtraída pelo somatório das entalpias dos reagentes. Essa ideia pode ser generalizada, também, para a energia eletrônica dos compostos. Dessa forma, abaixo estão mostradas as reações termoquímicas desenvolvidas neste trabalho.



Observando os resultados acima, pode-se inferir que as reações a, c e d são exotérmicas, enquanto que a reação b é endotérmica. Esse resultado é coerente especialmente nas reações a e c, pois essas reações podem ser classificadas como reações de combustão. Ainda, é observado que a reação a tem uma grande diferença de energia eletrônica, o que também é coerente, visto possível comparação à reação de combustão.

CONCLUSÃO

Ao concluir esse trabalho, é possível concluir que é possível fazer uma discussão termoquímica através de cálculos químico-quânticos de forma relativamente simples. Ainda,

os resultados se mostram próximos a resultados bem definidos na literatura. Por fim, mostra-se que é possível chegar em valores de energia de reação coerentes.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. [s.l.] Bookman, 2012.

CAPELLE, K.; CAMPO, V. L. Density functionals and model Hamiltonians: Pillars of many-particle physics. **Physics Reports**, v. 528, n. 3, p. 91–151, 2013.

CCCBDB - Computational Chemistry Comparison and Benchmarking DataBase. Disponível em <<https://cccbdb.nist.gov/>>. Acesso em 10/07/2019.

CAPELLE, K.; CAMPO, V. L. Density functionals and model Hamiltonians: Pillars of many-particle physics. **Physics Reports**, v. 528, n. 3, p. 91–151, 2013.

COHEN, A. J.; HANDY, N. C. Dynamic correlation. **Molecular Physics**, v. 99, n. 7, p. 607–615, 2001.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, n. 1, p. 17, 2012.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. 4–9, 2018.