UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CAMPUS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS MOLECULARES

LUCAS DE SOUZA FRANÇA

ESTUDO TEÓRICO DA ETAPA TÉRMICA DO PROCESSO DE CLAUS UTILIZANDO METADINÂMICA E DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

ANÁPOLIS, GO
2017

LUCAS DE SOUZA FRANÇA

ESTUDO TEÓRICO DA ETAPA TÉRMICA DO PROCESSSO DE CLAUS UTILIZANDO METADINÂMICA E DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Strictu sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares

Área de Concentração: Físico-Química
Orientador: Dr. Ademir João Camargo

Anápolis, GO
2017

LUCAS DE SOUZA FRANÇA

ESTUDO TEÓRICO DA ETAPA TÉRMICA DO PROCESSO DE CLAUS UTILIZANDO METADINÂMICA E DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Strictu sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares

Aprovada em____/____/____

Prof. Dr. (Presidente)

Prof. Dr.

Prof. Dr.

AGRADECIMENTO

Agradeço aos professores que me ajudaram até aqui, em especial ao professor Dr. Ademir João Camargo pela oportunidade concedida. Agradeço também aos meus amigos e colegas de curso e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

EPÍGRAFE

O universo não é somente mais estranho do que imaginamos; é mais estranho do que podemos imaginar (J.B.S.Haldane)

RESUMO

A diminuição das reservas de combustíveis fósseis resulta no aumento da utilização de fontes energéticas com alto teor de substâncias prejudiciais para a saúde humana e o meio ambiente. Entre estas substâncias se destaca o sulfeto de hidrogênio. A utilização de combustíveis contendo sulfeto de hidrogênio resulta na formação de gases ácidos, que afetam a camada de ozônio, e a produção de precipitações ácidas. A exposição ao gás sulfeto de hidrogênio pode ser fatal para a vida animal: humana ou não. Se faz necessário um método adequado e eficiente para o tratamento de combustíveis contendo alta concentração de sulfeto de hidrogênio. O método mais utilizado para o tratamento do sulfeto de hidrogênio consiste na oxidação controlada conhecida como processo de Claus. O presente trabalho teve como objetivo o estudo da reação química que ocorre entre o oxigênio e o sulfeto de hidrogênio, a nível molecular, em temperaturas acima de 1100 K, simulando assim a fase térmica do processo de Claus. Para este propósito foi utilizada a técnica de dinâmica molecular ab initio de Car-Parrinello juntamente com a metadinâmica. Durante a simulação, que teve o tempo aproximado de 7,4 picossegundos, foram observadas 8 reações. Dentre as reações observadas duas diferem dos mecanismos propostos na bibliografia pesquisada: a formação do HSO e a formação do HO_2. A presença da molécula de ozônio no meio reacional, também, não foi relatada na bibliografia pesquisada. Através da metadinâmica realizada para a reação de formação do ozônio foi calculada a constante reacional de Arrhenius.

Palavras-chave: Metadinâmica; Dinâmica molecular de Car-Parrinello; Processo de Claus.

ABSTRACT

The decline in fossil fuel reserves results in increased use of energy sources with a high content of substances harmful to human health and the environment. Among these substances is hydrogen sulphide. The use of hydrogen sulphide-containing fuels results in the formation of acid gases, which affect the ozone layer, and the production of acid precipitation. Exposure to hydrogen sulfide gas can be fatal to animal life: human or not. A suitable and efficient method is necessary for the treatment of fuels containing high concentration of hydrogen sulphide. The most widely used method for the treatment of hydrogen sulphide is the controlled oxidation known as the Claus process. The present work had as objective the study of the chemical reaction that occurs between oxygen and hydrogen sulfide, at molecular level, at temperatures above 1100 K, thus simulating the thermal phase of the Claus process. For this purpose, Car-Parrinello's ab initio molecular dynamics technique was used along with metadynamics. During the simulation, which had the approximate time of 7.4 picoseconds, 8 reactions were observed. Among the reactions observed, two differ from the mechanisms proposed in the literature: the formation of HSO and the formation of HO_2. The presence of the ozone molecule in the reaction medium, too, was not reported in the researched literature. Through the metadynamics performed for the ozone formation reaction the Arrhenius reaction constant was calculated

Keywords: Metadynamics; Molecular dynamics of Car-Parrinello; Claus process

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático do processo de Claus 17

Figura 2: Diagrama esquemático do sistema utilizado na dinâmica DMCP ..33

Figura 3: Temperatura do sistema, em kelvin, em função da quantidade de steps 35

Figura 4: Medida da assimetria de estiramento das ligações S-H para três moléculas de H_2S escolhidas aleatoriamente da trajetória de simulação……...39

Figura 5: Gráfico mostrando a variação angular das três moléculas H_2S escolhidas aleatoriamente.....39

Figura 6: Reação de formação do ozônio 40

Figura 7: Variação do comprimento de ligação entre átomos 2-3 e 3-4 em função do tempo em picossegundos.....41

Figura 8: Reação do H_2S com um átomo de oxigênio.....42

Figura 9: Variação do comprimento de ligação entre átomos 4-5 e 6-7 em função do tempo em picossegundos.....43

Figura 10: Reação de formação do H_2S.....44

Figura 11: Variação do comprimento de ligação entre átomos 4-5 e 5-6 em função do tempo em picossegundos.....45

Figura 12: Reação do HS com o ozônio 46

Figura 13: Variação do comprimento de ligação entre átomos 7-1 e 1-2 em função do tempo em picossegundos.....47

Figura 14: Reação entre S, OH e O2 48

Figura 15: Variação do comprimento de ligação entre átomos 4-6 e 4-5 em função do tempo em picossegundos.....49

Figura 16: Variação do comprimento de ligação entre átomos 5-12, 4-5 e 4-6 em função do tempo em picossegundos.....50
Figura 17: Reação do monóxido de enxofre com o oxigênio molecular.....51
Figura 18: Variação do comprimento de ligação entre átomos 6-13, 4-6 e ângulo de ligação 13-6-4, em função do tempo em picossegundos.....53
Figura 19: Reação da hidroxila com H_2S.....54
Figura 20: Variação do comprimento de ligação entre átomos 1-8 e ângulo de ligação 8-1-7, em função do tempo em picossegundos 55
Figura 21: Reação do SH com um átomo de oxigênio.....56
Figura 22: Variação do comprimento de ligação entre átomos 14-9, 9-10 e ângulo de ligação 10-9-14 em função do tempo em picossegundos.....58
Figura 23: Representação esquemática das reações encontradas 59
Figura 24: Metadinâmica variável coletiva 61
Figura 25: Metadinâmica: energia livre em função da variável coletiva 62
Figura 26: Metadinâmica: conformação geométrica do ponto 1 da Figura 25 63
Figura 27: Metadinâmica: conformação geométrica do ponto 2 da Figura 25 64
Figura 28: Metadinâmica: conformação geométrica do ponto 3 da Figura 25 65
Figura 29: Metadinâmica: variação de S(r) em função do tempo em femtossegundos 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distâncias das ligações S-H e O-O medidas em angstroms e ângulo H-S-H dado em graus para três moléculas de H2S escolhidas aleatoriamente da trajetória de simulação de 7.4ps 39

Tabela 2: Metadinâmica: parâmetros geométricos dos reagentes 63

Tabela 3: Metadinâmica: parâmetros geométricos dos reagentes e estado de transição.....64

Tabela 4: Parâmetros geométricos dos produtos 66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMC: Dinâmica Molecular Clássica

DMAI: Dinâmica Molecular *Ab Initio*

DME: Dinâmica Molecular de Ehrenfest

DMBO: Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer

DMCP: Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

DFT: Density Functional Theory- Teoria do Funcional da Densidade

S(r): Variável Coletiva

SUMÁRIO

RESUMO ..... **v**

ABSTRACT ..... **vi**

LISTA DE FIGURAS ..... **vii**

LISTA DE TABELAS ..... **ix**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS ..... **x**

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO **13**

1.1 EXTRAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO **14**

1.2 PROCESSO DE CLAUS **16**

CAPÍTULO 2 ..... **18**

2.1 DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO **18**

2.2 LAGRANGEANA ESTENDIDA **19**

2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE **20**

2.3.1 Funcional de Energia de Kohn-Sham **25**

2.4 ALGORITMOS DE INTEGRAÇÃO **26**

2.4.1 Algoritmo de Verlet **27**

2.4.2 Algoritmo de Velocity Verlet **28**

2.5 PSEUDOPOTENCIAIS **29**

2.6 ONDAS PLANAS **29**

2.7 METADINÂMICA **30**

CAPÍTULO 3 ..... **33**

3.1 CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA **33**

3.2 SOFTWARES UTILIZADOS **34**

3.3 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA **34**

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO **35**

4.1 INTRODUÇÃO **35**

4.2 CONTROLE DA TEMPERATURA 35
4.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS 36
4.4 REAÇÕES OBSERVADAS 40
4.4.1 Reação de Formação do O_3 40
4.4.2 Reação do H_2S com um Átomo de Oxigênio 42
4.4.3 Reação de Formação do H_2S 44
4.4.4 Reação do SH com o Ozônio 46
4.4.5 Reação Entre S, OH e O_2 48
4.4.6 Reação do Monóxido de Enxofre com o Oxigênio Molecular 51
4.4.7 Reação da Hidroxila com H_2S 54
4.4.8 Reação do SH com um Átomo de Oxigênio 56
CAPÍTULO 5 61
5.1 METADINÂMICA: REAÇÃO $O_2+O_2 \leftrightarrow O_3 + O$ 61
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 67
REFERÊNCIAS 68

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O gás natural de petróleo é um combustível fóssil, composto por uma mistura de diversos gases, que pode ser encontrado em formações rochosas subterrâneas. Embora a composição possa variar de acordo com o local de extração, o gás natural de petróleo é formado em sua grande parte por hidrocarbonetos. Há também a presença de compostos contendo nitrogênio e enxofre (AMIRANTE et al., 2017).

A presença do gás sulfeto de hidrogênio (H_2S) como um dos contaminantes do gás natural de petróleo é um problema conhecido da indústria petroquímica, uma vez que este é responsável por gerar custos adicionais no processamento do gás natural de petróleo. Além de ser um gás venenoso, o qual pode ser fatal em doses acima de 100 ppm, a utilização de combustíveis contendo H_2S como fonte energética em processos de combustão produz gases nocivos ao meio ambiente tais como, o dióxido e trióxido de enxofre (SO_2 e SO_3). Os gases formados a partir da combustão do H_2S reagem ao serem liberados na atmosfera dando origem a substâncias ácidas como ácido sulfúrico H_2SO_4 e ácido sulfuroso H_2SO_3, que por sua vez estão entre os principais responsáveis pela formação de precipitações ácidas (SELIM; GUPTA; SASSI, 2008).

Combustíveis contaminados com H_2S tem impactos negativos em processos industriais onde o gás contaminante tem a capacidade de interferir

em processos reacionais de modo a diminuir a eficiência do processo através do envenenamento catalítico(GUPTA; IBRAHIM; AL SHOAIBI, 2016).

Em consequência do custo gerado pelo processamento de resíduos, as indústrias petroquímicas têm priorizado a extração de matéria-prima de fontes com baixo teor de contaminantes. Porém, o aumento da demanda energética mundial e a redução de fontes de matéria-prima considerada “limpa” têm impulsionado a exploração de combustíveis considerados ácidos devido à grande concentração de substâncias como o H_2S. A grande quantidade de H_2S gerada pelo processamento de combustíveis ácidos torna imprescindível a existência de métodos eficientes para o tratamento do mesmo (GUPTA; IBRAHIM; AL SHOAIBI, 2016).

A fim de tornar o gás natural de petróleo adequado para o uso como combustível é necessário que o mesmo seja submetido a um processo de purificação onde substâncias contaminantes, dentre as quais se destaca o gás H_2S, são extraídas e neutralizadas. O processo de descontaminação do gás natural se inicia com a etapa de remoção dos contaminantes por meio do processo de extração com aminas e termina com a conversão do H_2S a enxofre puro pelo processo de Claus (SELIM; GUPTA; SASSI, 2008).

1.1 EXTRAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO

Gases ácidos como o H_2S e o dióxido de carbono (CO_2) são removidos do gás natural de petróleo através de um processo denominado extração com aminas. No processo de extração com aminas o gás contaminado entra em contato com uma solução aquosa de alcalonaminas onde os gases ácidos ficarão retidos. Alcalonaminas são compostos químicos que possuem em sua estrutura, que é composta por átomos de carbono, ao menos um grupo funcional hidroxila (OH) e amino (NH_2).

A pressão de vapor da água será minimizada devido a atuação dos grupos funcionais OH e os grupos funcionais NH_2 propiciaram um meio alcalino de forma a facilitar a absorção dos gases ácidos (EL-BISHTAWI; HAIMOUR, 2004). Ao se ionizarem em meio aquoso os gases CO_2 e H_2S protonam o grupamento amino, deixando-o com carga parcial positiva e desta forma os ânions formados pelos gases são atraídos pelas alcalonaminas formando sais. Os sais formados são então craqueados termicamente regenerando as alcalonaminas e liberando CO_2 e H_2S. O processo pode ser descrito pelo seguinte conjunto de reações (SELIM; GUPTA; SHOAIBI, 2012).

(Ionização da água)

$$H_2O \leftrightarrows OH^- + H^+ \quad (1.1)$$

(Ionização do H_2S dissolvido)

$$H_2S \leftrightarrows HS^- + H^+ \quad (1.2)$$

(Ionização do CO_2 dissolvido)

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + H^+ \quad (1.3)$$

(Protonação da alcalonamina)

$$RNH_2 + H^+ \leftrightarrows RNH_3^+ \quad (1.4)$$

(Formação do sulfeto de alcalonamina)

$$RNH_3^+ + HS^- \leftrightarrows (RNH_3)SH \quad (1.5)$$

(Formação do bicarbonato de alcalonamina)

$$RNH_3^+ + HCO_3^- \leftrightarrows (RNH_3)HCO_3 \quad (1.6)$$

(Craqueamento térmico do sulfeto de alcalonamina)

$$(RNH_3)SH \rightarrow RNH_2\downarrow + H_2S\uparrow \quad (1.7)$$

(Craqueamento térmico do bicarbonato de alcalonamina)

$$(RNH_3)HCO_3 \rightarrow RNH_2\downarrow + H_2$$

CAPÍTULO 2

2.1 DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

Os trabalhos realizados no final da década de 50 por Alder e Wainwright (ALDER; WAINWRIGHT, 1957) são considerados o início da técnica conhecida como dinâmica molecular. O método desenvolvido por Alder e Wainwright está fundamentado nos princípios da mecânica clássica e simula o comportamento de átomos e moléculas utilizando esferas como átomos e molas como a ligação entre estes. Embora este método, conhecido como dinâmica molecular clássica (DMC) , tenha sido empregado para simular sistemas reais, ainda possuía uma grande imperfeição uma vez que o comportamento dos elétrons não era considerado, desta forma efeitos importantes como quebra e formação de ligações químicas não eram previstos pela teoria. O desenvolvimento de técnicas que permitiam soluções aproximadas para a estrutura eletrônica possibilitou a criação de uma nova classe de dinâmica molecular que ficou conhecida como dinâmica molecular *ab initio* (DMAI). Os métodos de DMAI mais conhecidos são a dinâmica molecular de Ehrenfest (DME), dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (DMBO) e dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP).

O método DME desenvolvido por Paul Ehrenfest em 1927 (EHRENFEST, 1927) se fundamenta na utilização da mecânica clássica para descrever os movimentos nucleares e na mecânica quântica, através da equação de Schrödinger dependente do tempo, para especificar o comportamento dos elétrons. Embora este método possa lidar com os elétrons possui uma limitação quanto ao passo de integração das equações do movimento, uma vez que estas equações devem ser integradas no intervalo de tempo dado pelos elétrons o que faz com que o método não seja adequado para longas simulações. O método

DMBO soluciona o problema do comportamento dos elétrons de forma diferente, neste método a função de onda eletrônica é minimizada a cada intervalo de integração das equações de movimento. Apesar de ser uma dinâmica adequada para o tratamento de sistemas com longas trajetórias nucleares o método DMBO possui um alto custo computacional (MARX, D.; HUTTER, 2009).

Visando evitar as limitações impostas aos métodos anteriores, em 1985 Roberto Car e Michele Parrinello desenvolveram uma nova metodologia de DMAI (CAR; PARRINELLO, 1985). O método de Car-Parrinello possui as mesmas vantagens dos métodos DME e DMBO, isto é, a função de onda eletrônica é minimizada uma única vez e as equações de movimento podem ser integradas na ordem de tempo dos movimentos nucleares. Sendo portanto um método de baixo custo computacional (MARX, D.; HUTTER, 2009).

2.2 LAGRANGEANA ESTENDIDA

A solução proposta por Car-Parrinello se apóia na utilização de uma lagrangeana estendida onde a função de onda eletrônica e as coordenadas nucleares exercem a função de coordenadas generalizadas da lagrangeana (CAR; PARRINELLO, 1985). A lagrangeana do método DMCP faz uso do funcional de energia de Kohn-Sham e é dada pela seguinte Equação (2.1):

$$L_{CP} = \mu \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \left\langle \dot{\psi}_i(\vec{r}) \middle| \dot{\psi}_i(\vec{r}) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N} M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_i\}] + \sum_{ij}^{n} \Lambda_{ij} \left(\left\langle \psi_i \middle| \psi_i - \delta_{ij} \right\rangle \right). \quad (2.1)$$

Os dois primeiros termos da Equação (2.1) representam a energia cinética eletrônica fictícia e a energia cinética nuclear respectivamente. O termo M_I representa a massa do núcleo, μ a massa fictícia eletrônica e $\dot{R}_I^2$ a coordenada de velocidade do núcleo. O termo $\langle \dot{\psi}_i(\vec{r}) | \dot{\psi}_i(\vec{r}) \rangle$ tem papel primordial no método DMCP. Este termo substitui a energia cinética eletrônica real por uma aproximação fictícia que permite ao método grande versatilidade. Na lagrangeana de Car-Parrinello o termo de energia potencial da lagrangeana clássica foi substituído pelo termo $E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_i\}]$ que representa a energia potencial do sistema utilizando o formalismo do DFT. O último termo da Equação (2.1), onde Λ_{ij} é o multiplicador de lagrange e δ_{ij} o delta de kronecker, é responsável pela restrição de ortonormalidade (MARX et al., 2000).

2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

O comportamento de partículas subatômicas, tais como os elétrons, pode ser descrito através da teoria da mecânica quântica. A equação criada por Erwin Schrodinger, a qual leva o nome do mesmo, é utilizada para descrever sistemas quânticos e tem sua forma simplificada apresentada na Equação (2.2).

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathrm{E}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \qquad (2.2)$$

Na Equação (2.2) o termo **R** representa as coordenadas nucleares enquanto o termo **r** está representando as coordenadas eletrônicas. Ao se solucionar a Equação (2.2) se obtêm a energia E do sistema e a função de onda Ψ que o rege. O termo $\hat{\mathrm{H}}$ é denominado hamiltoniano do sistema e pode ser descrito de acordo com a Equação (2.3).

$$\hat{\mathrm{H}} = -\sum_{i=1}^{\mathrm{N}} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A}\nabla_{\mathrm{A}}^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.3)$$

Na Equação (2.3) os dois primeiros termos a direita do sinal de igualdade representam a energia cinética eletrônica e nuclear respectivamente, onde $\mathrm{M_A}$ é a razão entre a massa nuclear e eletrônica e ∇_{i}^2 e ∇_{A}^2 são os operadores laplacianos relacionados a diferenciação em relação as coordenadas eletrônicas e nucleares, nessa ordem. O terceiro termo equivale a energia de interação entre o i-ésimo elétron e o A-ésimo núcleo, o número atômico é descrito através de $\mathrm{Z_A}$. Os dois últimos termos da Equação (2.3) descrevem a energia de interação entre partículas da mesma espécie; o quarto termo representa a energia de interação elétron-elétron a uma distância r_{ij}. O último termo da Equação (2.3) representa a interação entre os núcleos de números atômicos $\mathrm{Z_A}$ e $\mathrm{Z_B}$ a uma distância $\mathrm{R_{AB}}$.

Embora a Equação (2.2) obtenha sucesso na descrição de sistemas simples, a maior parte dos sistemas de interesse são complexos e compostos por muitas partículas. Com a finalidade de simplificar a resolução da Equação (2.2) para sistemas complexos, são utilizadas aproximações da mesma. Considerando-se a grande diferença entre a massa nuclear e a massa eletrônica, a aproximação de Born-Oppenheimer permite o desacoplamento entre o movimento dos núcleos e elétrons (SZABO, A.; OSTLUND, N. S,1996). O último termo da Equação (2.3) passa então a ser tratado isoladamente e a equação resultante descreve o comportamento eletrônico do sistema. A energia total do sistema na aproximação de Born-Oppenheimer é dada pela Equação (2.4)

$$E_{total} = E_{ele} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.4)$$

Na Equação (2.4) a energia total é a soma da energia de interação nuclear e a energia eletrônica E_{ele} obtida através da Equação (2.5)

$$\left[-\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(r) = E_{ele} \psi(r) \quad (2.5)$$

A Equação (2.5) se propõe a resolver o "problema eletrônico", no entanto surge a necessidade de novas aproximações ao lidar com sistemas com grande número de elétrons. Entre as aproximações propostas encontra-se a teoria do funcional da densidade TFD ou como é mais conhecida DFT (density functinal theory)

A teoria DFT se mostrou adequada ao abordar sistemas complexos múlti eletrônicos devido a redução da quantidade de variáveis necessárias para o cálculo da energia eletrônica. Ao considerar os graus de liberdade de todos os elétrons, a complexidade resultante torna inviável a utilização da equação (2.5) para sistemas de muitos elétrons. O modelo proposto por Thomas e Fermi em 1927 simplifica o cálculo da estrutura eletrônica ao considera-la uma massa gasosa de elétrons não interagentes. No modelo Thomas-Fermi, que mais tarde daria origem a teoria DFT, a função de onda eletrônica ψ_{ele} dá lugar a densidade eletrônica $\rho(r)$ como variável fundamental.

O nascimento da moderna DFT está associado a dois teoremas propostos em 1964 por Walter Kohn e Pierre Hohenberg. O primeiro dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn demonstra correspondência unívoca existente entre um potencial externo $v(r)$ e uma densidade eletrônica $\rho(r)$. Em outras palavras

pode-se dizer que através da densidade eletrônica é possível descrever o sistema detalhadamente(HOHENBERG;KOHN,1964).

A constatação do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn é feita supondo-se a possibilidade da existência de um potencial $v_2(r)$ tal que $v_1(r) \neq v_2(r)$ + constante, onde os dois potenciais $v_1(r)$ e $v_2(r)$ correspondem à uma mesma densidade eletrônica $\rho(r)$.

Admitindo-se um sistema não degenerado descrito pela função de onda ψ_1 sob a ação de um potencial $v_1(r)$ e apresentando uma densidade eletrônica $\rho(r)$, obtém-se a energia E_1 através da Equação (2.6).

$$E_1 = \langle\psi_1|\hat{H}_1|\psi_1\rangle = \int v_1(r)\,\rho(r)dr + \langle\psi_1|\hat{T} + \hat{U}|\psi_1\rangle. \tag{2.6}$$

Na equação (2.6) $\hat{H}_1$ corresponde ao operador hamiltoniano para o potencial v_1 e os operadores $\hat{T}$ e $\hat{U}$ correspondem a energia cinética e energia de interação, nessa ordem.

Considerando-se um segundo potencial v_2 diferente de v_1 para um estado regido pela função de onda ψ_2, se obtém a energia E_2 de acordo com a Equação (2.7).

$$E_2 = \langle\psi_2|\hat{H}_2|\psi_2\rangle = \int v_2\,(r)\rho(r)dr + \langle\psi_2|\hat{T} + \hat{H}|\psi_2\rangle. \tag{2.7}$$

A Equação (2.7) pode ser reescrita na forma da Equação (2.8).

$$\langle\psi_2|\hat{T} + \hat{H}|\psi_2\rangle = E_2 - \int v_2\,(r)\rho(r)dr. \tag{2.8}$$

Empregando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz e substituindo a Equação (2.8) na Equação (2.9) (CAPELLE; ULLRICH; VIGNALE, 2007).

$$E_1 < \langle\psi_2|\hat{H}_1|\psi_2\rangle = \int v_1(r)\rho(r)dr + \langle\psi_2|\hat{T} + \hat{U}|\psi_2\rangle. \quad (2.9)$$

$$E_1 < E_2 + \int [v_1(r) - v_2(r)]\,\rho(r)dr.$$

Analogamente para E_2

$$E_2 < E_1 + \int [v_2(r) - v_1(r)]\,\rho(r)dr. \quad (2.10)$$

Somando a Equação (2.9) e (3.0)

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (2.11)$$

A inconsistência apresentada na Equação (2.11) comprova a veracidade do primeiro teorema apresentado por Hohenberg-Kohn, isto é, existe uma correspondência unívoca entre um determinado potencial v_x e a densidade eletrônica ρ(r).

O segundo teorema de Honhenberg-Kohn certifica que qualquer aproximação arbitrária da densidade do estado fundamental do sistema, aplicada ao funcional de energia, resultará em um valor superior ao valor real da energia do estado fundamental.

Seja $E_0[\rho_0(r)]$ o mínimo correspondente ao funcional de energia, para qualquer $\rho'(r) \neq \rho_0(r)$ a Equação (2.12) é verdadeira.

$$E[\rho'(r)] > E[\rho_0]. \quad (2.12)$$

Isto permite resolver as equações do DFT de forma iterativa, ou seja, o resultado do cálculo posterior da energia do sistema utiliza informações do cálculo anterior. O ciclo iterativo continua até que o critério de diferença mínima entre o último valor de energia e o valor anterior seja alcançado.

2.3.1 Funcional de Energia de Kohn-Sham

O terceiro termo da lagrangena de Car-Parrinello (equação (2.1)) foi proposto em 1965 por Walter Kohn e Lu jeu sham. A abordagem de Kohn-Sham faz uso de um potencial externo efetivo $v_{eff}(r)$ onde se movem partículas não interagente conforme a Equação (2.13).

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r). \tag{2.13}$$

Na equação (2.13) $\psi_i(r)$ são autofunções, o potencial externo efetivo $v_{eff}(r)$ está representado na Equação (2.14).

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|}dr + v_{xc}(r). \tag{2.14}$$

Onde a densidade ρ corresponde a Equação (2.15)

$$\rho = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(r)|^2. \tag{2.15}$$

Na equação de Kohn-Sham para a energia total do sistema (Equação (2.16)) o termo referente a contribuição da energia cinética está dividido em duas parcelas. A primeira componente é relativa a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes $T_s[\rho]$ e a outra, conhecida como termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$, encerra a correção da energia cinética e a energia de interação entre os elétrons.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho\,(r)v(r)dr + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + E_{xc}[\rho]. \tag{2.16}$$

Isolando o termo $v(r)$ da Equação (2.14) e substituindo na Equação (2.16), resultará na Equação (2.17).

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho\,(r) v_{eff}(r) dr - \int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int \rho\,(r) v_{xc}(r) dr + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr\, dr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.17)$$

Na Equação (2.17) os dois primeiros termos do lado direito da equação correspondem ao somatório dos autovalores ε_i de acordo com a Equação (2.18).

$$\sum_i \varepsilon_i = T_s[\rho] + \int \rho(r) v_{eff}\,(r) dr \quad (2.18)$$

Substituindo a equação (2.18) na equação (2.17) obtém-se a equação de Kohn-Sham para a energia total do estado fundamental do sistema, expresso na Equação (2.19) (KOHN&SHAM, 1965).

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int \rho\,(r) v_{xc}(r) dr + E_{xc}[\rho]. \quad (2.19)$$

Devido a ignorância à expressão exata do termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ para se utilizar a equação (2.19) é necessário empregar aproximações do mesmo. Uma das aproximações mais utilizadas é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Uma das parametrizações utilizadas para este método é conhecida como PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

2.4 ALGORITMOS DE INTEGRAÇÃO

A fim de realizar a evolução temporal do sistema devido a ação de forças sobre o mesmo, são utilizadas técnicas de integração das equações de movimento. Os algoritmos matemáticos de integração das equações de

movimento são implementados em linguagem computacional dando origem a diversos softwares utilizados para simulação de dinâmica molecular.

2.4.1 Algoritmo de Verlet

Utilizando a expansão de Taylor, o algoritmo de Verlet calcula a posição de determinada partícula após um intervalo de tempo δt de acordo com a Equação (2.20).

$$r(t+\delta t) = 2r(t) - r(t-\delta t) + \frac{F}{m}(\delta t)^2 + O((\delta t)^4). \tag{2.20}$$

Onde F pode ser determinada pela Equação (2.21)

$$F = -\nabla V(\boldsymbol{r}). \tag{2.21}$$

Na Equação (2.21) $\nabla V(\boldsymbol{r})$ representa o gradiente da energia potencial na posição $\boldsymbol{r}$. As velocidades no algoritmo de Verlet são calculadas empregando-se o método das diferenças finitas centradas utilizando as equações (2.22) e (2.23).

$$r(t+\delta t) = r(t) + \mathrm{V}(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{3!}\dot{a}(t)(\delta t)^3 + O((\delta t)^4). \tag{2.22}$$

$$r(t-\delta t) = r(t) - \mathrm{V}(t)\delta t - \frac{1}{2}a(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{3!}\dot{a}(t)(\delta t)^3 + O((\delta t)^4). \tag{2.23}$$

Subtraindo a equação (2.23) da (2.22) e isolando $\mathrm{V}(t)$, obtemos a equação (2.24).

$$\mathrm{V}(t) = \frac{r(t+\delta t) - r(t-\delta t)}{2\delta t}. \tag{2.24}$$

2.4.2 Algoritmo de Velocity Verlet

Devido a dificuldades na implementação do algoritmo de Verlet, algumas modificações foram necessárias. O algoritmo de Verlet modificado é conhecido como Velocity Verlet. Novamente a expansão de Taylor é usada para o cálculo das posições no instante $t + \delta t$, demonstrado pela equação (2.25).

$$r(t + \delta t) = r(t) + \mathrm{V}(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)(\delta t)^2. \tag{2.25}$$

A equação da velocidade é obtida derivando-se a equação (2.25). O resultado está expresso na equação (2.26).

$$\mathrm{V}(t + \delta t) = \mathrm{V}(t) + a(t)\delta t + \frac{1}{2!}\dot{a}(t)(\delta t)^2. \tag{2.26}$$

A expressão para $\dot{a}(t)$ pode ser obtida utilizando-se o método das diferenças finitas na forma da equação (2.21).

$$\dot{a}(t) = \frac{a(t + \delta t) - a(t)}{\delta t}. \tag{2.27}$$

Substituindo a equação (2.27) na equação (2.26) e após algumas manipulações matemáticas se obtém a equação (2.28).

$$\mathrm{V}(t + \delta t) = \mathrm{V}(t) + \frac{F(t + \delta t) + F(t)}{2m}\delta t \tag{2.28}$$

O algoritmo velocity Verlet evita a parte inconveniente do algoritmo Verlet de calcular as posições no instante t somente após calcular no instante $t + \delta t$. No algoritmo velocity Verlet as posições e velocidades são calculadas

simultaneamente, onde as velocidades são calculadas diretamente através das forças.

2.5 PSEUDOPOTENCIAIS

Com o propósito de diminuir a complexidade dos cálculos relacionados à estrutura eletrônica do sistema, utiliza-se a aproximação conhecida como teoria dos pseudopotenciais. Ao distinguir os elétrons em duas classes, elétrons distantes do núcleo e que participam ativamente das ligações químicas (elétrons de valência) e elétrons próximos ao núcleo e menos reativos (elétrons do caroço), a teoria dos pseudopotenciais permite a redução do número de elétrons tratados diretamente. Na aproximação utilizando pseudopotenciais o potencial gerado pelos elétrons próximos ao núcleo e o núcleo é substituído por um pseudopotencial, de modo que apenas os estados eletrônicos dos elétrons de valência são descritos, através de pseudofunções de onda (MARX, D.; HUTTER, 2009).

Os pseudopotenciais podem ser construídos a partir de parâmetros ajustados através de dados experimentais, mas também podem ser completamente teóricos (*ab initio*), obtidos através da resolução da equação de Schrödinger para os átomos isolados. Os métodos de pseudopotenciais desenvolvido por Vanderbilt, entre 1985 e 1990, conhecido como pseudopotenciais *ultrasoft* estão entre os mais importantes(VANDERBILT, 1990).

2.6 ONDAS PLANAS

O cálculo da estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos, dentro do formalismo do DFT, é facilitado utilizando-se a expansão dos orbitais de Kohn-

Sham em um conjunto de funções de base. O método de simulação de dinâmica molecular proposto por Car-Parrinello faz uso de um conjunto de base específico conhecido como conjunto de base de ondas planas. Alguns fatores como a ortonormalidade e independência das posições nucleares permitem ao método das funções de base de ondas planas grande versatilidade.

As orbitais de Kohm-Sham podem ser expandidas utilizando-se o teorema de Bloch(BLOCH, 1928), como descrito na equação (2.30):

$$\psi_{i,k}(r) = e^{ikr} u_{kj}(r). \tag{2.30}$$

Na equação (2.30) $u_{kj}(r)$ representa uma função substituta do potencial periódico, e^{ikr} corresponde a variação para as diferentes células e k está representando o vetor de rede recíproca.

A função $u_{kj}(r)$ pode ser expandida na forma da equação (2.31).

$$\psi_{ik}(r) = e^{ikr} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathrm{G}} C_{i,k+G} e^{i(k+G)r}. \tag{2.31}$$

O valor $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ corresponde à constante de normalização e Ω descreve o volume da cela periódica. O termo $C_{i,k+G}$ corresponde aos coeficiente da expansão de Fourier e G ao vetor de rede recíproca.

2.7 METADINÂMICA

O método conhecido como metadinâmica é uma ferramenta útil para a investigação de reações químicas em razão da sua capacidade de fornecer uma técnica eficiente para a amostragem de espaços configuracionais, o que acelera a formação de configurações atômicas ou moleculares que em métodos

convencionais de dinâmica gastariam muito tempo de simulação (LEE et al., 2006).

O conceito de variáveis coletivas é fundamental para a metadinâmica. Variáveis coletivas são parâmetros utilizados para diferenciar produtos de reagentes. A escolha das variáveis coletivas corretas é primordial para o êxito da pesquisa, parâmetros como distâncias de ligação, ângulos de torção e números de coordenação podem ser escolhidos como variáveis coletivas de acordo com o processo em investigação (BARDUCCI; BONOMI; PARRINELLO, 2011).

O comportamento do sistema é descrito pela metadinâmica utilizando a lagrangeana de Car-Parrinello com alguns termos adicionais, como descrita pela equação (2.32):

$$L = L_{CP} + \frac{\mu}{2}\sum_{\alpha}\dot{S}_{\alpha}^{2} - \frac{k}{2}\sum_{\alpha}[S_{\alpha}(r) - s_{\alpha}]^{2} - V(t,s). \qquad (2.32)$$

Nesta equação o termo L_{CP} está representando a lagrangeana de Car-Parrinello que possui exatamente a mesma forma da utilizada no método DMCP. Novamente o termo μ representa a massa fictícia eletrônica, há também 3 variáveis novas nesta equação, uma variável auxiliar s_{α}, um potencial harmônico representado por k e o termo $S_{\alpha}(r)$ que representa a variável coletiva. O último termo da equação é chamado potencial dependente da história do sistema, isto é, este potencial, que pode ser descrito como uma somatória de gaussianas dispostas ao longo da trajetória do sistema, tem a função de induzir a ocupação de configurações as quais o sistema está inclinado a ocupar, porém necessita superar barreiras energéticas altas (FLEMING; TIWARY; PFAENDTNER, 2016). Este potencial está descrito na equação (2.33).

$$V(S,t) = \int_0^t dt' \, \omega \exp\left(-\sum_{i=1}^{d} \frac{(S_i(R) - s_i(R(t')))^2}{2\delta_i^2} \right) \tag{2.33}$$

Onde ω é a taxa de energia e δ_i é a largura da gaussiana para as variáveis coletivas.

CAPÍTULO 3

3.1 CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA

O sistema utilizado é composto por moléculas de H_2S e O_2 contidas em uma caixa cúbica de aresta 17 angstrons. Foram feitos testes utilizando-se diversas proporções entre a quantidade de moléculas de H_2S e O_2, porém a única configuração onde se observou a ocorrência de reações químicas, durante o tempo de simulação, é composta por 35 moléculas de H_2S e 24 moléculas de O_2. Foram utilizadas pseudopotenciais ultra-soft de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) com cutoff de 25 Ry para todos os átomos do sistema, juntamente com o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). O sistema utilizado na simulação da dinâmica molecular de Car-Parrinello está representado pictoricamente pela Figura 2.

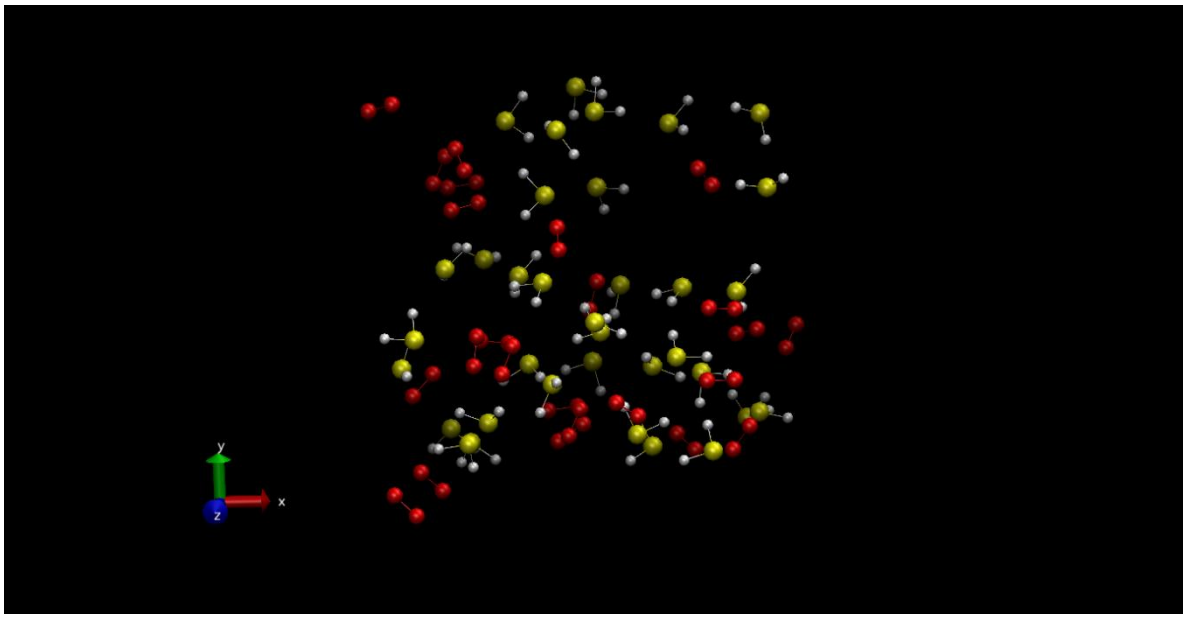

Figura 2- Diagrama esquemático do sistema utilizado na dinâmica DMCP.

A massa fictícia utilizada corresponde ao default do software CPMD cujo valor é de 400 au. Para o controle da temperatura foi utilizado o termostato de

nose-hoover (MARTYNA; KLEIN; TUCKERMAN, 1992) que manteve a temperatura em torno de 1200 K. A trajetória do sistema foi coletada ao longo de 61254 passos, onde o tempo de cada passo foi de 5.0 au totalizando aproximadamente 7,4 picossegundos de simulação.

3.2 SOFTWARES UTILIZADOS

O sistema constituído pela caixa e moléculas foi construído utilizando-se o software *HyperChem Professional 8.0* (HYPERCUBETM,2010) e a simulação da dinâmica molecular de Car-Parrinello e metadinâmica utilizou-se o software *CPMD*. Para visualização das trajetórias do sistema utilizou-se o software *Visual Molecular Dynamics 1.9* (VMD)(HUMPHREY et al., 1996), os gráficos foram obtidos através do software *Origin 8.1 Profissional.* As figuras utilizadas na sessão de resultados foram criadas com o software *Gaussview 5.0*. O input para o CPMD e algumas informações de interesse foram obtidos através da rotina computacional desenvolvida por professores da UEG conhecida como *gqtea*.

3.3 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA

Com a finalidade de acoplar o sistema eletrônico à superfície de Born-Oppenheimer, foi realizada a minimização da função de onda eletrônica do sistema utilizando-se o algoritmo DIIS. Após a conclusão da minimização de energia o sistema foi propagado dinamicamente fazendo-se uso do algoritmo Velocity Verlet.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através da dinâmica molecular de Car-Parrinello, bem como, o obtido através da simulação da metadinâmica.

4.2 CONTROLE DA TEMPERATURA

O gráfico da Figura 3 descreve o comportamento da temperatura do sistema durante o tempo de simulação.

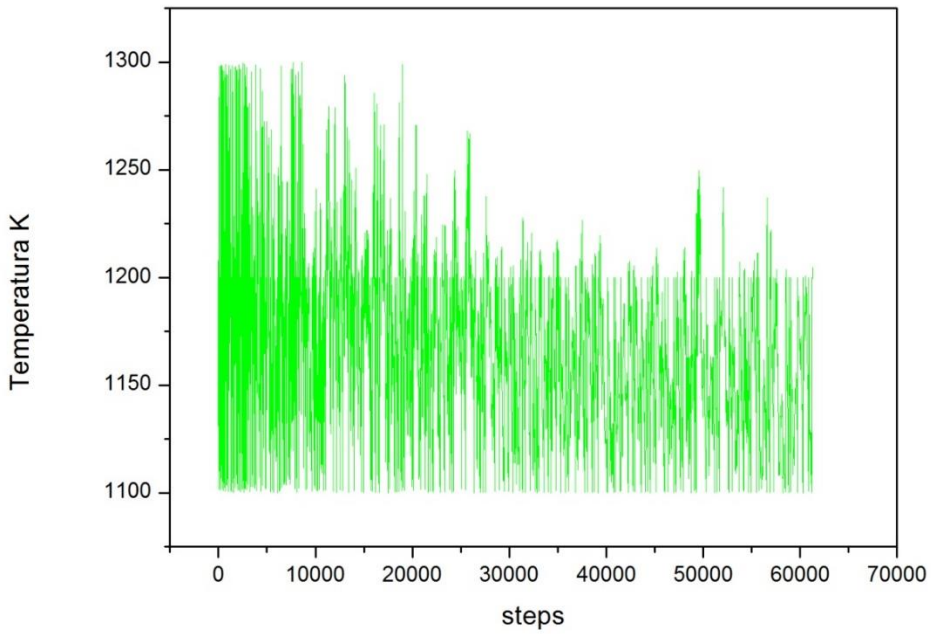

Figura 3 - Temperatura do sistema, em kelvin, em função da quantidade de steps.

A grande variação de temperatura durante os primeiros steps de simulação se deve ao período de adaptação do sistema. Nota-se no gráfico da Figura 3 que o sistema se manteve, aproximadamente, entre a temperatura de 1100 e 1200 k durante a maior parte da simulação, isto está de acordo com a proposta do trabalho, uma vez que o objetivo foi simular a etapa térmica do processo de Claus.

4.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

Nesta seção, serão analisados as distâncias e os ângulos interatômicos das moléculas de H_2S e O_2 que não reagiram durante o tempo de simulação da presente trajetória. Esta análise tem por objetivo descrever as variações destes parâmetros à temperatura de 1200 ˚C e compará-los com valores experimentais disponíveis na literatura para a validação da metodologia empregada.

A Figura 4 mostra, graficamente, a variação da distância $d = d_{S-H_1} - d_{S-H_2}$ para três moléculas de H_2S escolhidas aleatoriamente da trajetória de simulação. O parâmetro d é uma medida da assimetria do modo vibracional de estiramento da molécula de H_2S. Quanto maior for $|d|$ maior será a assimetria de estiramento da ligação H-S. Por outro lado, quanto mais próximo de zero for o módulo $|d|$, mais simétrico é o modo vibracional de estiramento. Observa-se, na Figura 4, que as distâncias entre os átomos de enxofres e hidrogênios das três moléculas de H_2S analisadas oscilam assimetricamente na maior parte do tempo simulado. Este fato mostra que há uma predominância do modo vibracional de estiramento assimétrica das moléculas de H_2S. Nota-se, ainda, que o estiramento assimétrico é observado para todas as moléculas de H_2S do sistema que não sofreram reações.

A distância média da ligação S-H para as moléculas que não reagiram durante o tempo de simulação é de 1,366 angstroms, com um desvio padrão de 0.038 angstroms (ver Tabela 1). As amplitudes médias máxima e mínima observadas durante a simulação são 1,545 angstroms e 1,21 angstroms, respectivamente. No entanto, os valores das amplitudes das moléculas que não reagiram são bastante variados. Se considerarmos o fato de que as energias das moléculas devidas as oscilações são proporcionais às amplitudes das ligações químicas, as grandes variações das amplitudes observadas mostram que as moléculas no sistema estão em estados energéticos diferentes. Este é um dos fatores que afeta o processo reacional do sistema, pois moléculas mais energéticas têm maior probabilidade reacional do que aquelas com baixas energias.

O valor medido experimentalmente usando espectroscopia de micro-ondas é de 1,352 angstroms para a ligação H-S (COOK; DE LUCIA; HELMINGER, 1975). Este valor está próximo ao valor obtido pela dinâmica de Car-Parrinello com o funcional de troca e correlação PBE a 1200 ˚C e mostra a eficiência da metodologia teórica usada neste trabalho. A distância teórica obtida é cerca de 1% maior do que o valor citado na referência (COOK; DE LUCIA; HELMINGER, 1975). A explicação para este desvio encontra-se no fato de que a trajetória foi obtida a 1200˚C o que leva a um aumento da amplitude de oscilação da ligação e, consequentemente, um aumento da distância média.

A Figura 5 mostra as variações do ângulo H-S-H para três moléculas escolhidas aleatoriamente da trajetória. O ângulo H-S-H médio obtido a partir da trajetória é de 91,83˚ com um desvio padrão de 9,86˚. O valor experimental obtido por Cook e colaboradores (COOK; DE LUCIA; HELMINGER, 1975) é de 92,3˚. Novamente, observa-se uma boa concordância entre o valor teórico e

experimental, sendo que o valor medido experimentalmente é cerca de 0.005% maior do que o calculado teoricamente. As amplitudes médias máxima e mínima para o ângulo H-S-H observadas na dinâmica são 116,83˚ e 68,07˚, respectivamente. Novamente, como mostrado na Figura 5, observam-se grandes variações nos valores das amplitudes angulares, refletindo a elevada temperatura em que a simulação foi realizada. Para algumas moléculas, estas variações são muito mais pronunciadas.

Para as moléculas de O_2 que não sofreram reações, a distância média da ligação O=O obtida na dinâmica molecular de Car-Parrinello à temperatura de 1200˚C é de 1,253 angstroms com um desvio padrão de 0,073 angstroms. O valor medido experimentalmente, usando espectroscopia de micro-ondas à temperatura ambiente, é de 1,208 angstroms (HUBER; HERZBERG, 1979), ou seja, o valor teórico médio obtido neste trabalho é 3,6% maior do que o experimental. Este resultado mostra que o aumento da temperatura afeta de modo significativo a amplitude média de estiramento da ligação O=O. Uma análise clássica, usando o modelo do oscilador harmônico e o teorema da equipartição da energia, mostra que a amplitude de oscilação é diretamente proporcional a raiz quadrada da temperatura e da massa reduzida. Portanto, espera-se que a amplitude de oscilação seja maior com temperaturas mais elevadas e átomos mais pesados.

Similarmente ao observado para o estiramento da ligação S-H, a amplitude da ligação O=O é bastante variável, sendo que os valores médios máximo e mínimo observados são 1,87 angstroms e 1,42 angstroms, respectivamente. Valores máximos superiores a 2,20 angstroms e mínimos inferiores a 1,0 angstroms são observados para algumas moléculas de O_2 que não sofreram reações durante o período de simulação considerado.

Tabela 1- Distâncias das ligações S-H e O-O medidas em angstroms e ângulo H-S-H dado em graus para três moléculas de H2S escolhidas aleatoriamente da trajetória de simulação de 7.4ps.

PG	Molécula 1			Molécula 2			Molécula 3		
	VM	MaxD	MinD	VM	MaxD	MinD	VM	MaxD	MinD
$S\text{-}H_1$	1,37±0,064	1,69	1,15	1,36±0,025	1,49	1,23	1,37±0,032	1,52	1,21
$S\text{-}H_2$	1,37±0,037	1,54	1,22	1,36±0,035	1,51	1,21	1,37±0,039	1,52	1,22
H-S-H	92,0±13,7	123,1	61,9	91,8±5,0	110,9	74,3	91,7±10,9	116,5	68,0
O=O	1,25±0,050	1,61	1,01	1,26±0,110	2,24	0,98	1,25±0,06	1,75	1,01

PG representa os parâmetros geométricos de distâncias e ângulos interatômicos; VM representa o valor médio; MaxD representa a distância máxima; MinD representa a distância mínima observada durante a simulação.

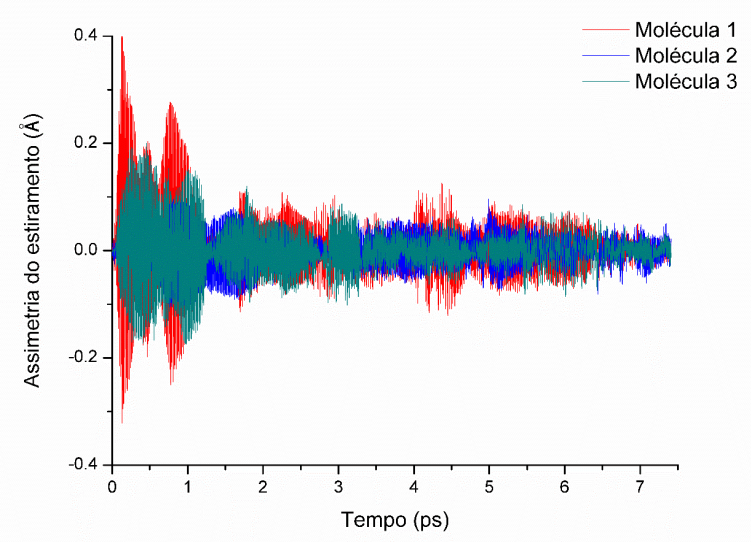

Figura 0 - Medida da assimetria de estiramento das ligações S-H para três moléculas de H_2S escolhidas aleatoriamente da trajetória de simulação.

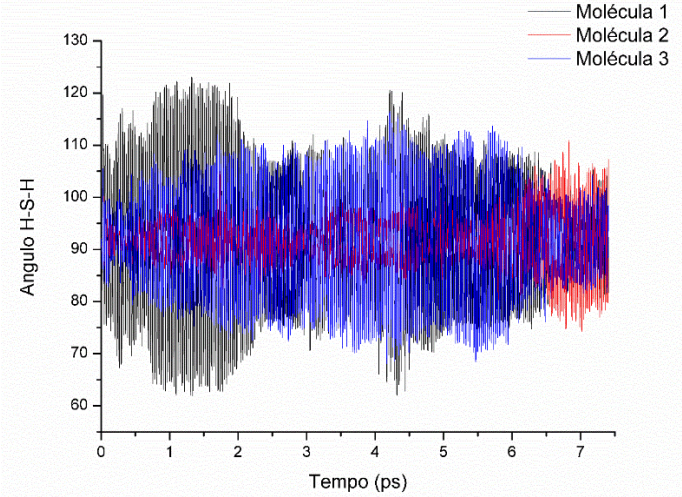

Figura 5 - Gráfico mostrando a variação angular das três moléculas H_2S escolhidas aleatoriamente

4.4 REAÇÕES OBSERVADAS

Os resultados da simulação utilizando DMCP forneceram um mecanismo de reação entre o H_2S e O_2 composto por 8 reações elementares e 10 intermediários reacionais que estão descritos através das Figuras 6 a 22 (para facilitar a visualização, são mostrados somente os átomos que reagiram em cada etapa).

4.4.1 Reação de Formação do O_3

Segundo a simulação, a primeira etapa da reação ocorre entre duas moléculas de oxigênio, com a formação de uma molécula de ozônio e um átomo isolado de oxigênio conforme expresso pelo esquema (4.1) e pela Figura 6.

$$O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O \tag{4.1}$$

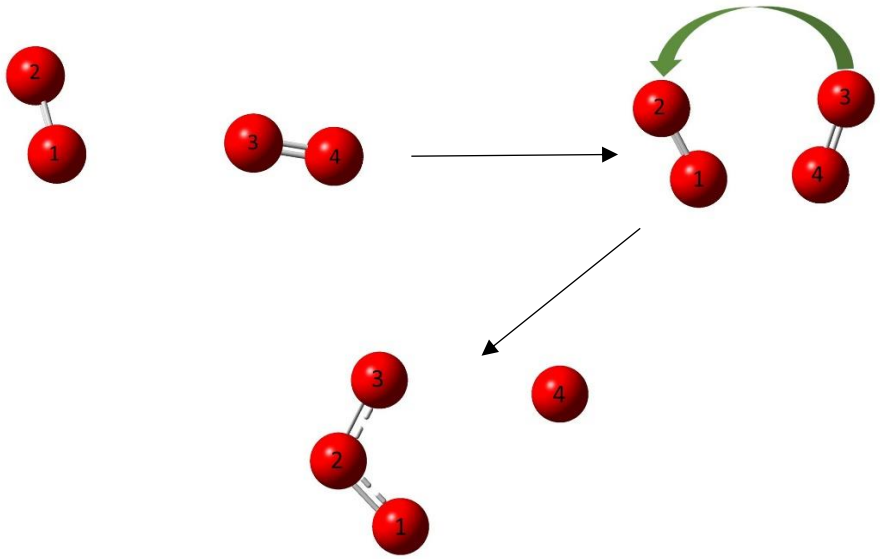

Figura 6 - Reação de formação do ozônio

O gráfico da Figura 7 descreve a variação da distância entre os átomos de oxigênio 2-3 e 3-4, representados na Figura 6, em relação ao tempo de simulação em picossegundos.

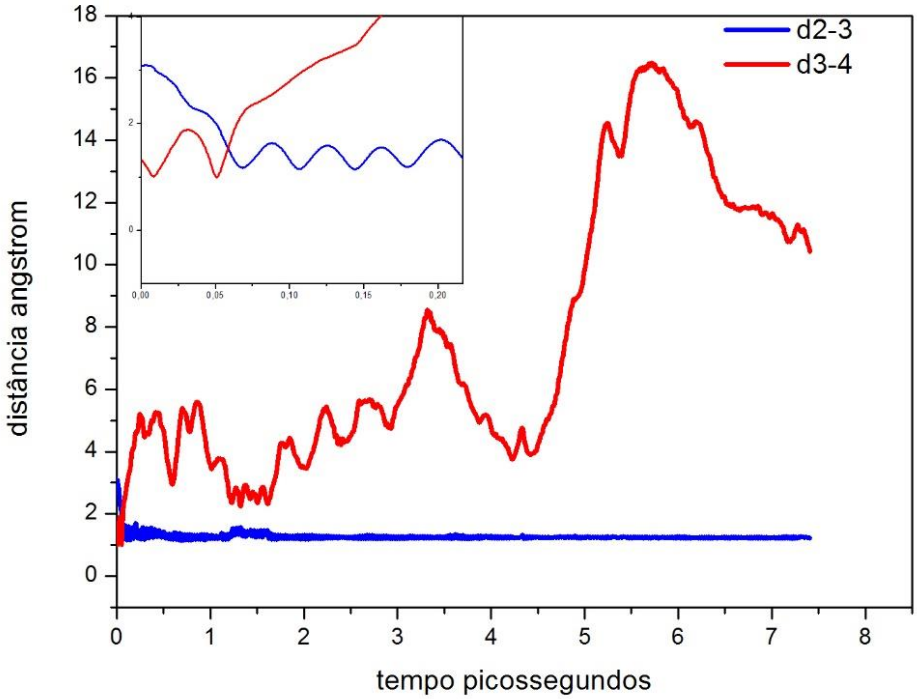

Figura 7 - Variação do comprimento de ligação entre átomos 2-3 e 3-4 em função do tempo em picossegundos.

Nota-se através do gráfico da Figura 7 que a ligação entre os átomos de oxigênio número 3 e 2 (O_3-O_2) (Figura 6) ocorre quase imediatamente após o início da simulação. Aproximadamente aos 0,068 picossegundos de simulação a distância O_3-O_2 atinge o valor de 1,176 angstroms sofrendo oscilações durante o tempo de simulação. Após formada, a ligação O_3-O_2 permanece até o final da simulação e possui um valor médio de 1,276 angstroms, que está em concordância com o valor encontrado experimentalmente onde o comprimento de ligação corresponde a 1,2717± 0.0002 angstroms (TANAKA; MORINO, 1970).

4.4.2 Reação do H_2S com um Átomo de Oxigênio

A reação (4.1) é rapidamente seguida por outra reação onde o átomo de oxigênio número 4, resultante da reação anterior, reage com uma das moléculas de H_2S próximas retirando um átomo de hidrogênio conforme a Figura 8.

$$O + H_2S \rightarrow OH + SH \tag{4.2}$$

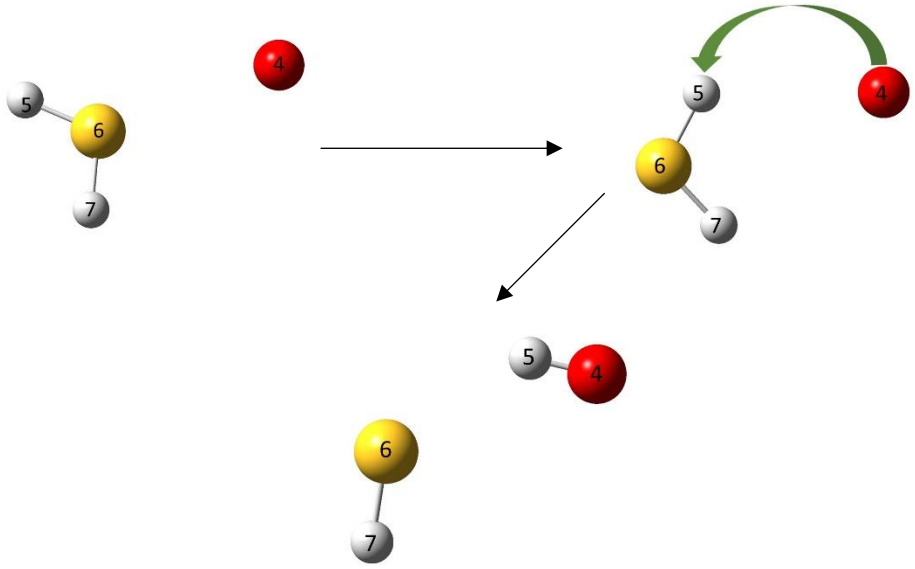

Figura 8 - Reação do H_2S com um átomo de oxigênio.

Embora o estudo da combustão do H_2S tenha se iniciado antes do ano de 1939, somente a partir dessa data, através dos espectros de absorção obtidos por Lewis e White (LEWIS; WHITE, 1939), pode-se evidenciar a existência da espécie HS no meio reacional. Posteriormente, utilizando as técnicas de fotólise por flash e espectroscopia cinética, Norrish e Zeelenberg confirmaram a presença das moléculas HS e OH durante o processo de combustão do H_2S (NORRISH; ZEELENBERG, 1957).

No gráfico da Figura 9 está representada a variação das distâncias entre o átomo de oxigênio número 4 e o átomo de hidrogênio número 5 (O_4-H_5) e a

distância entre o átomo de enxofre número 6 e o átomo de hidrogênio número 7 (S_6-H_7) (Figura 8).

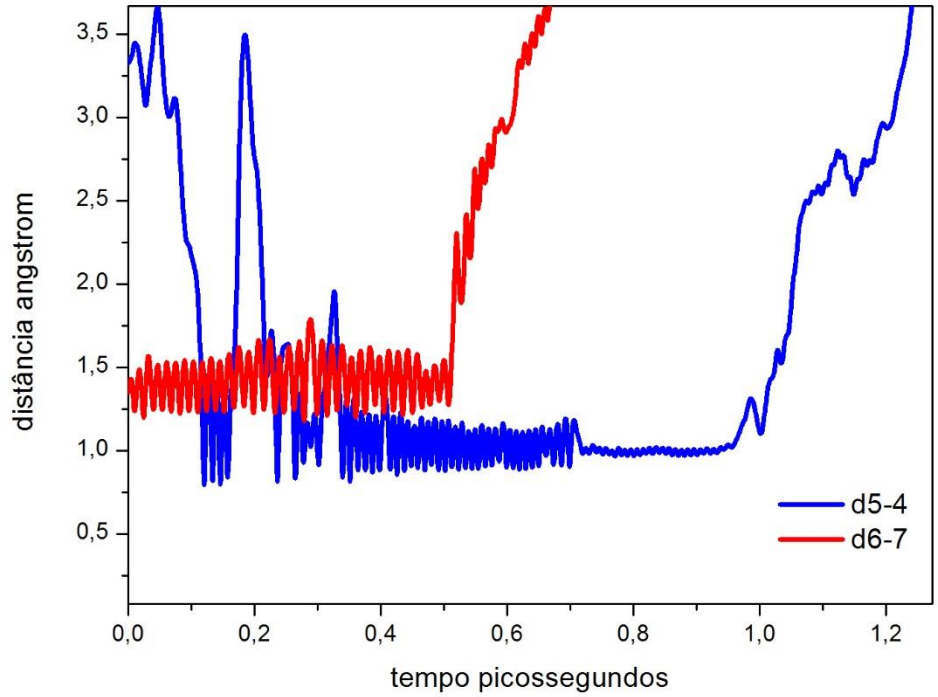

Figura 9 - Variação do comprimento de ligação entre átomos 4-5 e 6-7 em função do tempo em picossegundos.

Por meio do gráfico da Figura 9 pode-se verificar que a distância O_4-H_5 atinge o valor de aproximadamente 0,805 angstroms nos primeiros 0.120 picossegundos de simulação. A reação entre os dois átomos ocorre cerca de 0.052 picossegundos após a primeira reação envolvendo o átomo de oxigênio número 4. Depois de formada a ligação O_4-H_5, os átomos permanecem unidos durante aproximadamente 0.037 femtossegundos e logo se distanciam ao formar a reação temporária descrita na próxima seção (4.4.3). Após 0.182 picossegundos a ligação O_4-H_5 volta a se formar e se mantem por cerca de 0.615 picossegundos com o comprimento médio de 1,040 angstroms. Tendo em vista a alta temperatura do sistema, pode-se afirmar que o valor médio de

comprimento de ligação 1,040 angstroms está em concordância com o valor experimental de 0,970 angstroms (GÉRARD et al., 1976). O comprimento da ligação S_6-H_7 sofre pouca variação no decorrer da reação, a média de 1,426 angstroms está em harmonia com o valor de 1,341 angstroms calculado experimentalmente (ACQUISTA; SCHOEN, 2002).

4.4.3 Reação de Formação do H_2S

As duas moléculas resultantes da etapa anterior colidem entre si formando a molécula H_2S por um curto período de tempo (Figura 10). O átomo de hidrogênio H_5 se liga ao átomo de enxofre S_6 formando H_2S e este se decompõe novamente formando as duas moléculas anteriores OH e SH conforme o esquema 4.3

$$OH + SH \leftrightarrow H_2S + O \rightarrow OH + SH \tag{4.3}$$

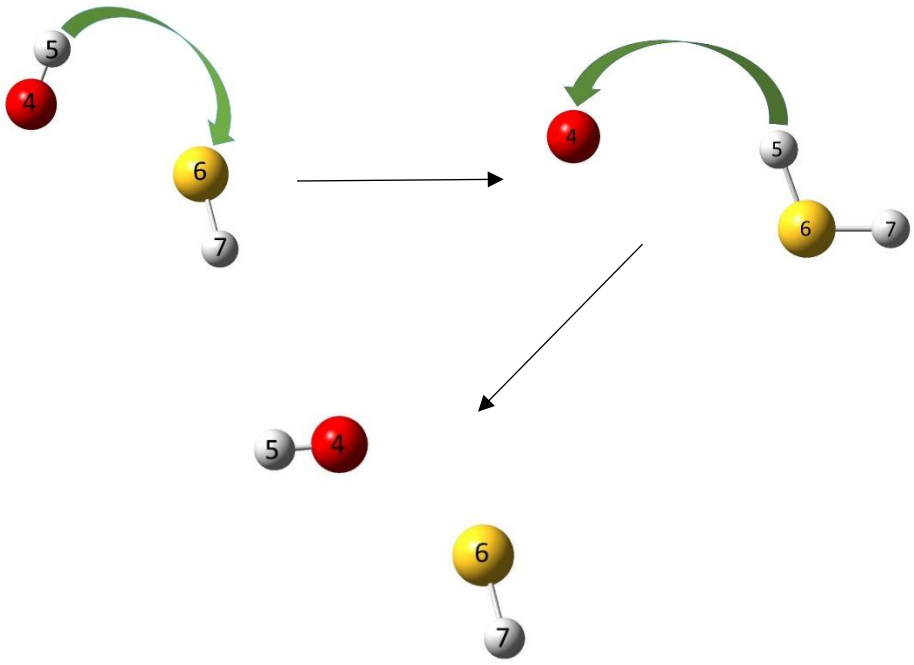

Figura 10 - Reação de formação do H_2S

No estudo teórico realizado por Chernysheva e colaboradores (CHERNYSHEVA et al., 1990), fundamentado na utilização de constantes cinéticas, foram propostas diversas possíveis reações intermediárias, entre as reações propostas encontram-se duas reações envolvendo as espécies SH e OH. Uma das reações propostas no trabalho de Chernysheva tem como produto H_2O e S, já a segunda reação produz H_2S e O, exatamente como encontrado na simulação realizada neste trabalho (Figura 10). Utilizando uma metodologia estatístico-matemática (DRGEP – Direct relation graph and error propagation methodology), Selim e colaboradores também incluíram em seu modelo a reação intermediária descrita no esquema 4.3 (SELIM; GUPTA; SASSI, 2012).

O gráfico da Figura 11 descreve a variação do comprimento de ligação entre o átomo de oxigênio número 4 e o átomo de hidrogênio número 5 (O_4-H_5) e a variação do comprimento de ligação entre o átomo de enxofre número 6 e o átomo de hidrogênio número 5 (S_6-H_5).

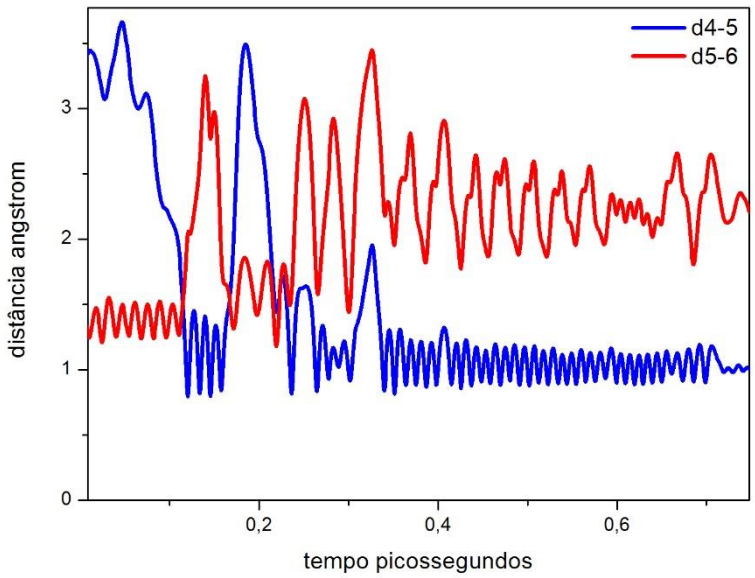

Figura 11 - Variação do comprimento de ligação entre átomos 4-5 e 5-6 em função do tempo em picossegundos.

A partir dos 0,157 picossegundos, a ligação O_4-H_5 começa se desfazer e à medida que o átomo de hidrogênio 5 se afasta do átomo de oxigênio 4 a ligação S_6-H_5 volta a existir, os átomos H_5 e S_6 permanecem ligados por cerca de 0,062 picossegundos. O comprimento médio de ligação H_5-S_6, nesta etapa, é de 1,627 angstroms, devido à alta energia da molécula, a ligação H_5-S_6 oscila bastante chegando por vezes a se desfazer.

4.4.4 Reação do SH com o Ozônio

O S_6-H_7 formado na etapa anterior reage com a molécula de ozônio O_1-O_2-O_3 formando outra molécula de OH, uma molécula de oxigênio e um átomo de enxofre S_6 isolado conforme a Figura 12.

$$SH + O_3 \rightarrow OH + O_2 + S \tag{4.4}$$

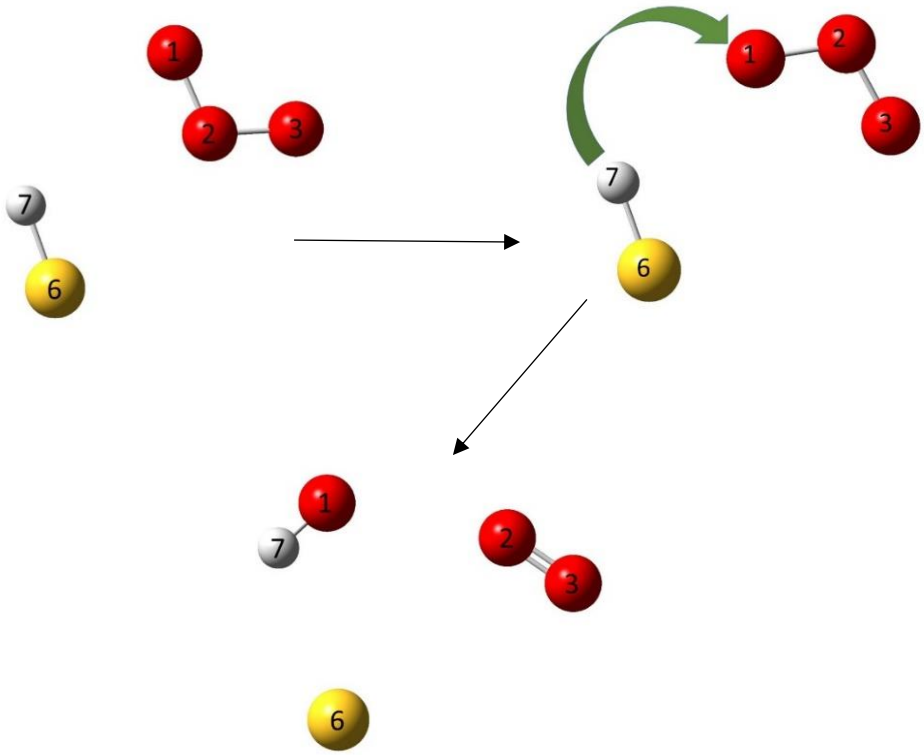

Figura 12 - Reação do HS com o ozônio.

No gráfico da Figura 13 estão representadas a variação do comprimento de ligação entre o átomo de hidrogênio número 7 e o átomo de oxigênio número 1 (H_7-O_1) e a variação do comprimento de ligação entre o átomo de oxigênio 1 e o átomo de oxigênio 2 (O_1-O_2).

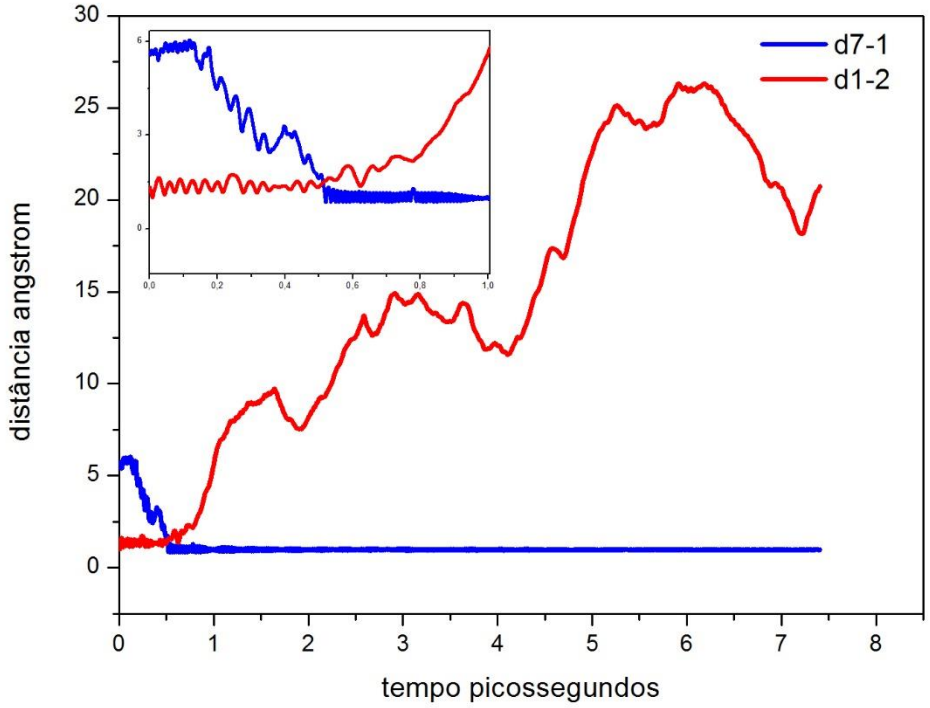

Figura 13 - Variação do comprimento de ligação entre átomos 7-1 e 1-2 em função do tempo em picossegundos.

Aproximadamente aos 0,512 picossegundos de simulação a ligação O_1-O_2 começa a se desfazer e a ligação H_7-O_1 começa a ser criada. Após estar completa, a ligação H_7-O_1 permanece intacta durante todo o restante do tempo de simulação. O valor experimental para a ligação O-H, medida com auxílio de um espectrômetro, é de 0,970 angstroms (GÉRARD et al., 1976) e o valor médio da ligação entre H_7-O_1 é de 0,978 angstroms, valor este que está em grande concordância com o valor experimental. A ligação O_2-O_3 se mantém até o final da simulação conforme demonstrado pelo gráfico da Figura 7.

4.4.5 Reação Entre S, OH e O_2

A etapa seguinte da reação ocorre entre três espécies diferentes formadas anteriormente incluindo o átomo de enxofre isolado S_6. Nesta etapa da reação o átomo de oxigênio da molécula O_4-H_5 se liga ao átomo de enxofre S_6 e transfere o átomo de hidrogênio para a molécula de oxigênio O_{11}-O_{12} dando origem a dois novos intermediários que não existiam anteriormente no meio reacional (S_6-O_4 e H_5-O_{12}-O_{11}) conforme mostrado a Figura 14.

$$S + OH + O_2 \rightarrow SO + HO_2 \tag{4.5}$$

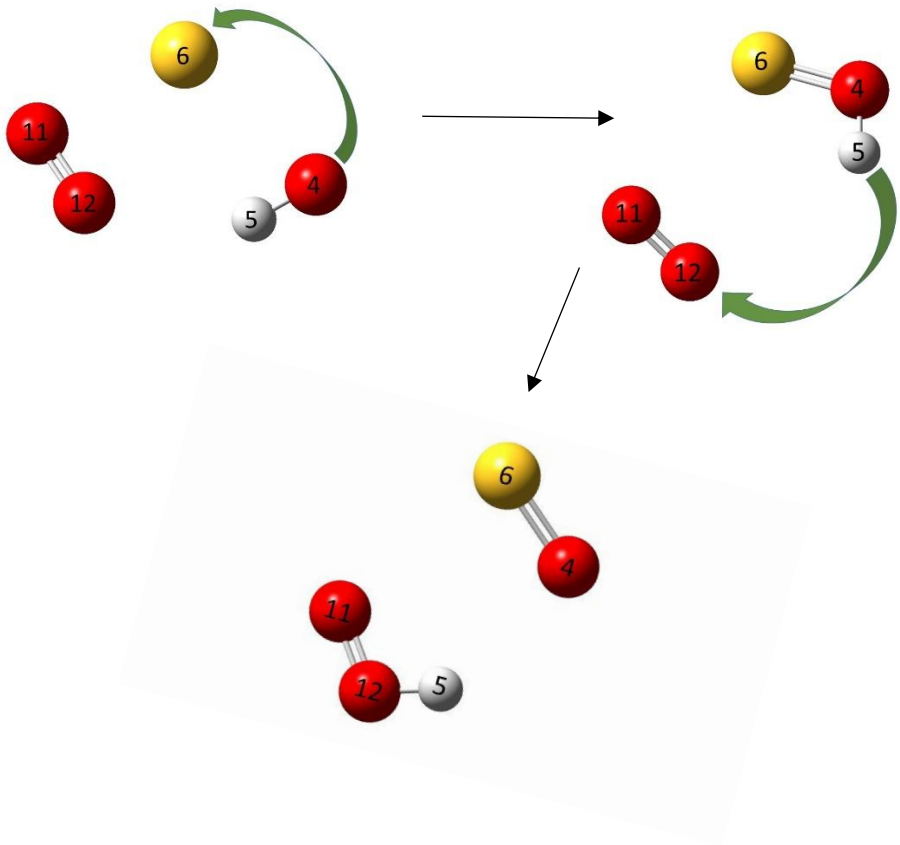

Figura 14- Reação entre S, OH e O_2.

Na Figura 15 está representado o gráfico da variação do comprimento de ligação entre o átomo de oxigênio 4 e o átomo de enxofre 6 (S_6-O_4) e a variação

do comprimento de ligação entre o átomo de oxigênio 4 e o átomo de hidrogênio 5 (H_5-O_4).

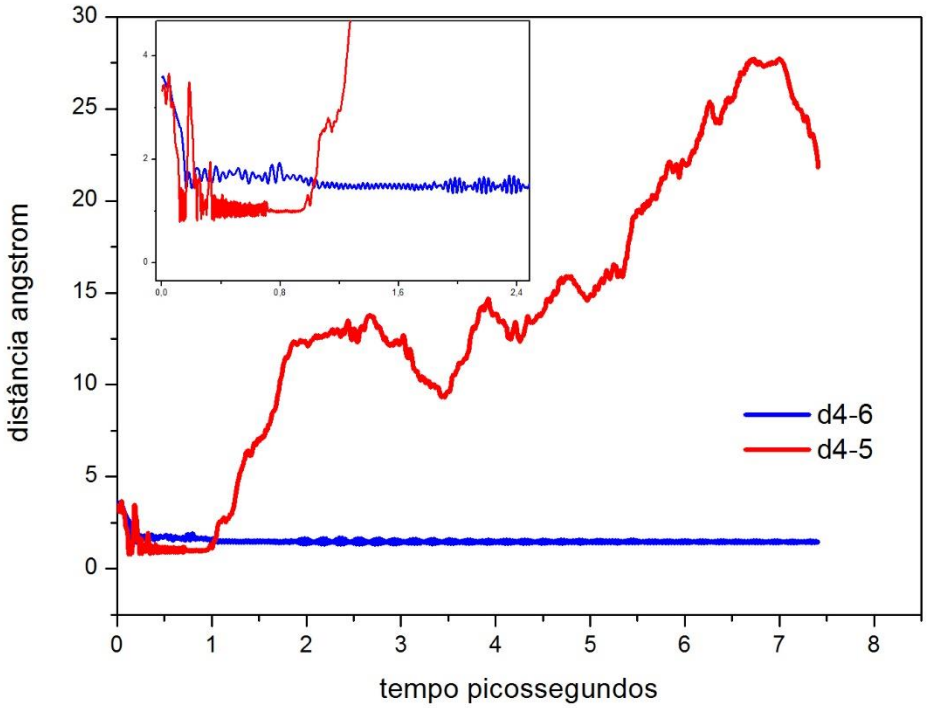

Figura 15 - Variação do comprimento de ligação entre átomos 4-6 e 4-5 em função do tempo em picossegundos.

A ligação S_6-O_4 é formada após 0,165 picossegundos e continua até o fim da simulação com um valor médio de 1,532 angstroms, este é um valor próximo ao experimental de 1,481 angstroms, calculado a partir do espectro de infravermelho (HOPKINS; BROWN, 1975). A partir dos 0,954 picossegundos a ligação O_4-H_5 começa a se desfazer e a ligação entre o átomo de oxigênio 12 e o hidrogênio 5 principia. A existência da espécie H-O-O no meio reacional já havia sido proposta no trabalho de Chernysheva (CHERNYSHEVA et al., 1990), no entanto, a reação de formação ocorre entre as moléculas H-S-O e O-O. No trabalho teórico, utilizando cálculos de mecânica quântica estática, realizado por Montoya e colaboradores foi enfatizado que a molécula H-O-O

seria um dos possíveis produtos da reação entre H_2S e O_2 (MONTOYA; SENDT; HAYNES, 2006). Não foi encontrado na bibliografia pesquisada trabalhos que sugiram que a formação de H-O-O possa ocorrer através da reação entre H-O-S e O-O como encontrado neste trabalho. Uma possível causa para a reação ocorrer através do reagente H-O-S e não H-S-O, como proposto por Chernysheva, é a velocidade em que a reação ocorreu, uma vez que não ouve tempo suficiente para que a espécie H-O-S se rearranjasse em H-S-O. No gráfico da Figura 16 pode-se verificar o tempo de existência da espécie H_5-O_4-S_6.

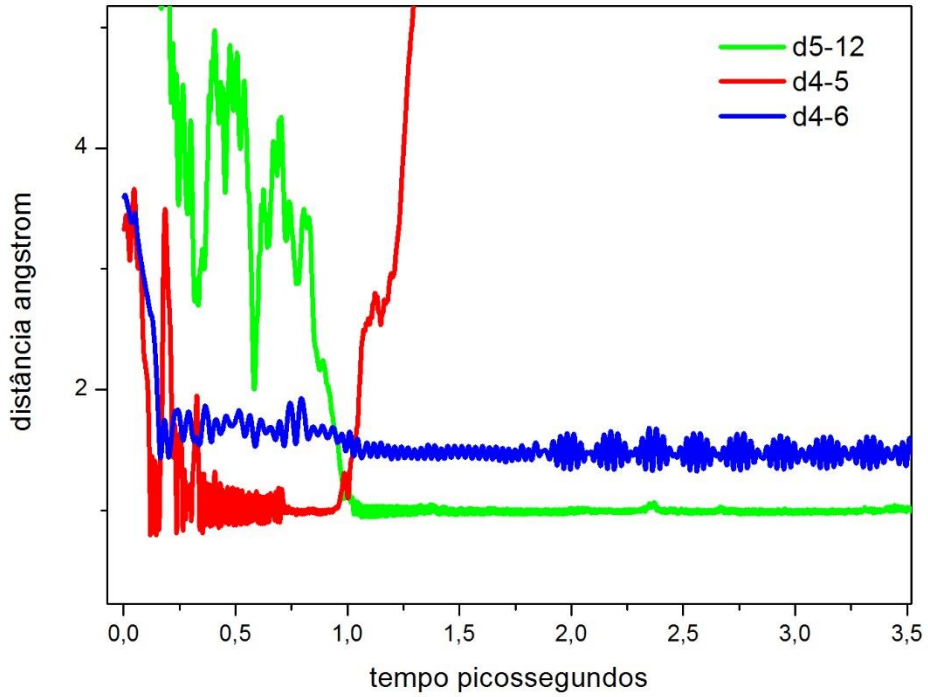

Figura 16 - Variação do comprimento de ligação entre átomos 5-12, 4-5 e 4-6 em função do tempo em picossegundos.

Verifica-se no gráfico da Figura 16 que a ligação H_5-O_4 se forma antes da ligação S_6-O_4. Ao se formar a ligação S_6-O_4, aos 0,165 picossegundos, é formada a estrutura H_5-O_4-S_6, a qual permanece no meio reacional até o

momento em que a ligação H_5-O_{12} é formada, aos 1,018 picossegundos. O tempo de existência da espécie H_5-O_4-S_6 no meio reacional é de cerca de 0,853 picossegundos.

4.4.6 Reação do Monóxido de Enxofre com o Oxigênio Molecular

A molécula S_6-O_4 formada na etapa anterior (Figura 14), reage com uma molécula de oxigênio (O_{13}-O_{14}), como descrito no esquema (4.6).

$$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O \qquad (4.6)$$

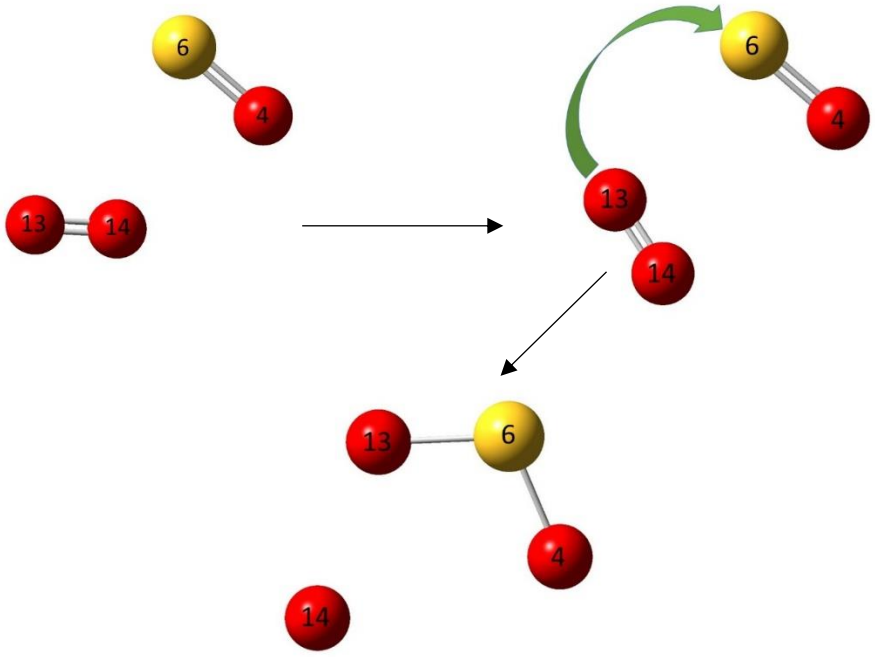

Figura 17- Reação do monóxido de enxofre com o oxigênio molecular.

Em seu modelo, baseado em dados obtidos por experimentos utilizando fotólise a laser, Tsuchiya e colaboradores (TSUCHIYA; KAMIYA; MATSUI, 1996) incluem a reação $SO+O_2 \rightarrow SO_2+O$ (esquema 4.6), tal como encontrada

durante simulação realizada neste trabalho. Eles ressaltam em seu trabalho que uma das maiores fontes de átomos de oxigênio isolados durante o processo de combustão do H_2S é proveniente da reação $SO+O_2 \rightarrow SO_2+O$.

Com o objetivo de elucidar a formação de óxidos de enxofre, tais como: SO, S_2O, SO_2 e SO_3. Levy e Marryman examinaram a composição da reação de oxidação entre H_2S e O_2 em chamas a baixa pressão, com o auxílio de um espectrômetro de massas como sistema de detecção. Entre as reações propostas por Levy e Marryman se encontra a $SO+O_2 \rightarrow SO_2+O$, assim como a identificada na simulação proposta nesse trabalho (LEVY; MERRYMAN, 1964).

A importância da reação $SO+O_2 \rightarrow SO_2+O$, como parte do mecanismo de oxidação de combustíveis, também destacada no trabalho experimental realizado por Glarborg e colaboradores. Onde foi utilizado um reator em fluxo com detecção por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (ALZUETA; BILBAO; GLARBORG, 2001).

No gráfico da Figura 18 estão representadas a variação do comprimento de ligação entre o átomo de enxofre 6 e o átomo de oxigênio 13 (S_6-O_{13}), entre o átomo de enxofre 6 e o átomo de oxigênio 4 (S_6-O_4) e o ângulo formado pelos átomos O_{13}-S_6-O_4, em relação ao tempo de simulação em picossegundos.

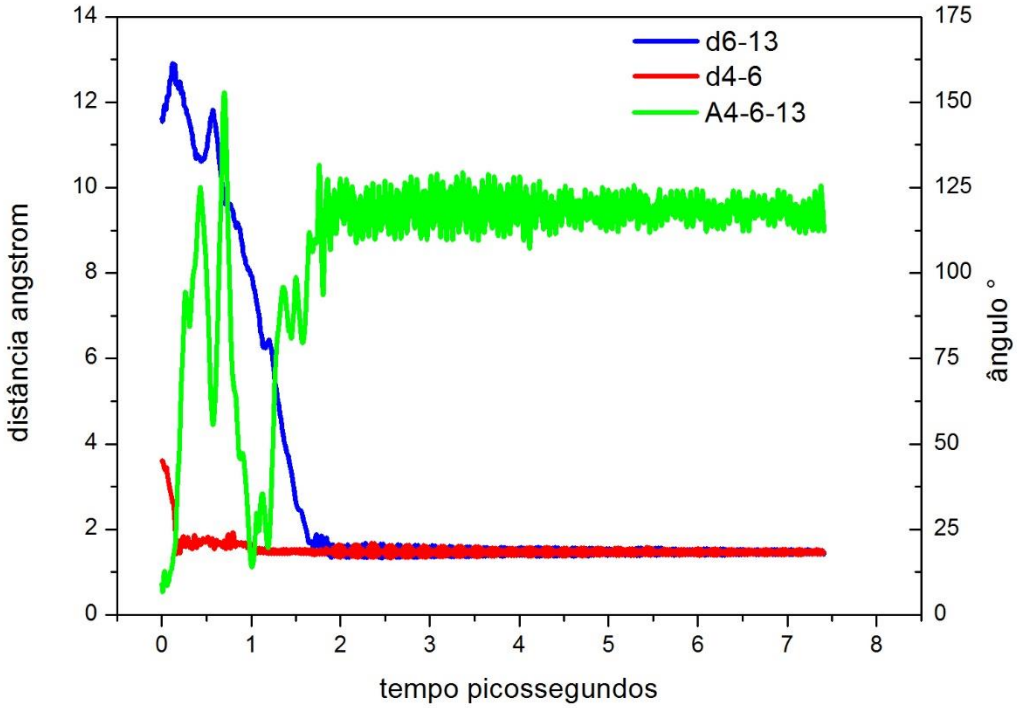

Figura 18 - Variação do comprimento de ligação entre átomos 6-13, 4-6 e ângulo de ligação 13-6-4, em função do tempo em picossegundos.

Nota-se no gráfico da Figura 18 que após formada a ligação S_6-O_4, a molécula SO permanece inalterada por cerca de 1,7 picossegundos. Aos 1,865 picossegundos inicia-se a ligação entre os átomos O_{13} e S_6, a molécula O_{13}-S_6-O_4 não sofre nenhuma reação durante o tempo restante de simulação. Os valores das distâncias de ligação O_{13}-S_6, O_4-S_6 e o ângulo O_{13}-S_6-O_4 sofrem pouca alteração durante o restante da simulação. Os valores médios das distâncias de ligação O_{13}-S_6, O_4-S_6 e do ângulo O_{13}-S_6-O_4 são, respectivamente, 1,481, 1,476 angstroms e 119,6°. Os valores experimentais para a distância de ligação S-O e ângulo O-S-O, obtidos através de difração de raio x em cristais de SO_2, são, respectivamente, 1,43 angstroms e 119,5°(POST; SCHWARTZ; FANKUCHEN, 1952). A harmonia entre os valores experimentais e os encontrados na simulação confirmam a precisão do método utilizado.

4.4.7 Reação da Hidroxila com H_2S

A molécula de O_1-H_7 formada na reação (4.4) (Figura 12) reage agora com outra molécula de H_2S produzindo uma molécula de água e novamente há a formação da espécie SH como descrito pelo esquema (4.7).

$$OH + H_2S \rightarrow H_2O + SH \tag{4.7}$$

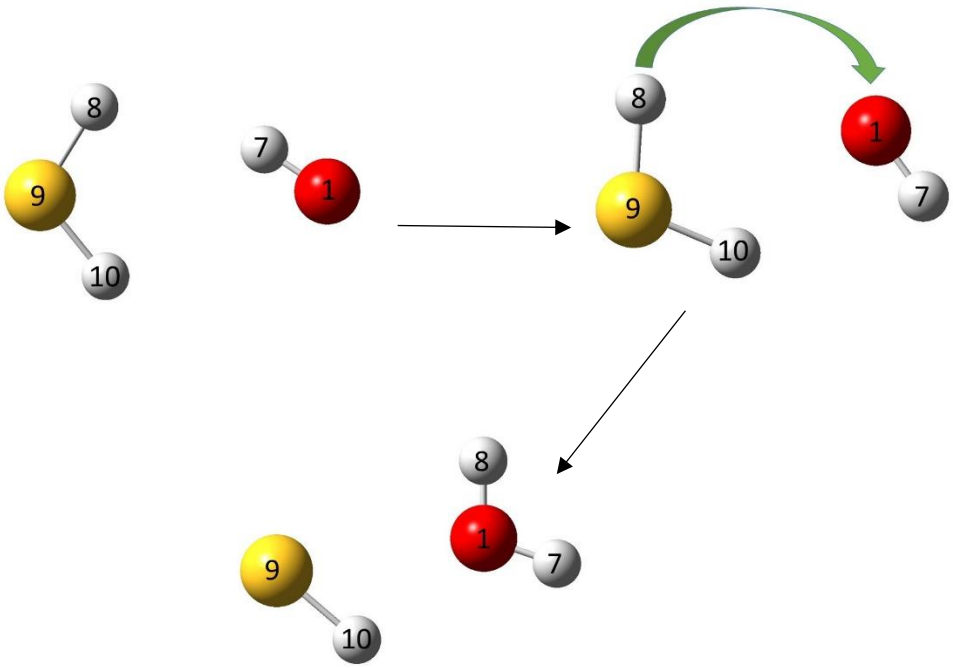

Figura 19- Reação da hidroxila com H_2S.

A reação H_2S+OH→HS+H_2O,encontrada durante a simulação, é aceita como uma reação intermediária no processo de combustão do H_2S e está documentada em trabalhos anteriores como o realizado por Norrish e Zeelenberg (NORRISH; ZEELENBERG, 1957), (CHERNYSHEVA et al., 1990), (LEVY; MERRYMAN, 1964),(TSUCHIYA; KAMIYA; MATSUI, 1996), (FRENKLACH; LEE, 1981),(SELIM; GUPTA; SASSI, 2009). A correspondência entre as reações encontradas durante a simulação realizada

neste trabalho e as reações propostas em trabalhos anteriores, é um bom indicativo da coerência da utilização da DMCP no estudo do processo de combustão do H_2S.

O gráfico da Figura 20 descreve a variação do comprimento de ligação O_1-H_8 e o ângulo de ligação H_8-O_1-H_7 em relação ao tempo em picossegundos.

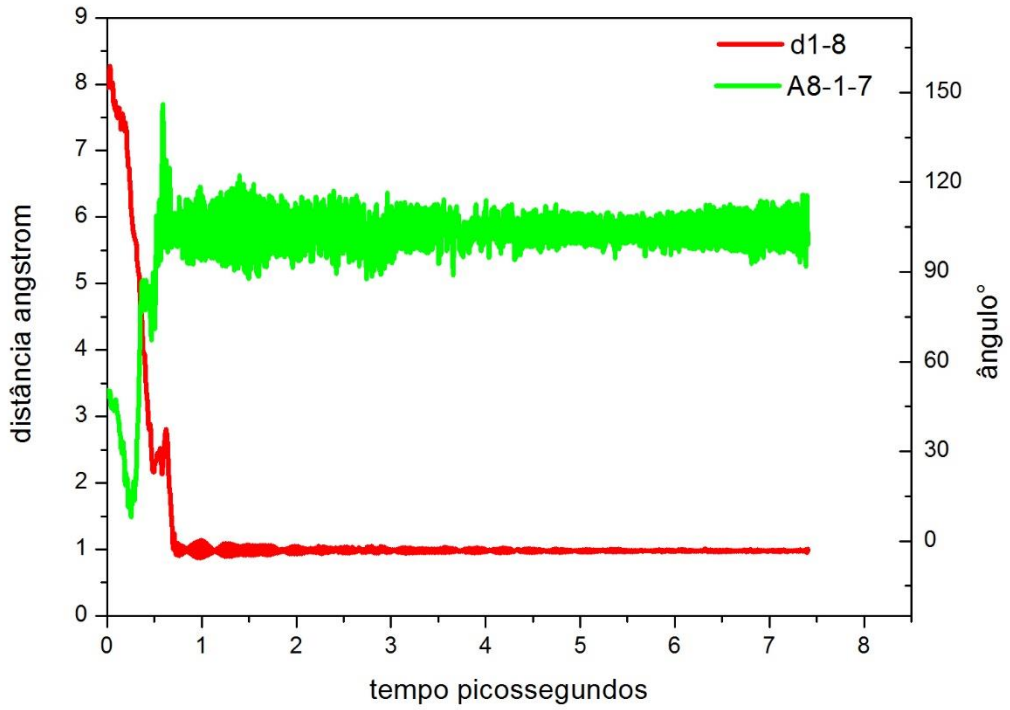

Figura 20 - Variação do comprimento de ligação entre átomos 1-8 e ângulo de ligação 8-1-7, em função do tempo em picossegundos.

Percebe-se no gráfico da Figura 20 que após formada a ligação H_8-O_1, a qual ocorre aos 0,716 picossegundos, esta permanece até o final da simulação. Ao se formar, a molécula H_8-O_1-H_7 mantem um ângulo médio de 100.2° e as ligações H_7-O_1 e H_8-O_1 com o comprimento médio de 0,978 e 0,984 angstroms nessa ordem. Os valores médios de comprimento de ligação H-O e o valor médio do ângulo H-O-H encontrados na simulação estão próximos ao valor experimental, obtidos a partir de medidas de espectro rotacional e vibracional,

de 0,957 angstroms para a ligação H-O e 104,52° para o ângulo H-O-H (BENEDICT; GAILAR; PLYLER, 1956).

4.4.8 Reação do SH com um Átomo de Oxigênio

A última reação observada durante a simulação ocorreu entre o átomo de oxigênio O_{14} proveniente da reação (4.6) (Figura 17) e a molécula S_9-H_{10} resultante da reação (4.7) (Figura 19), conforme demonstrado pelo esquema (4.8) e pela Figura 21.

$$SH + O \rightarrow HSO \tag{4.8}$$

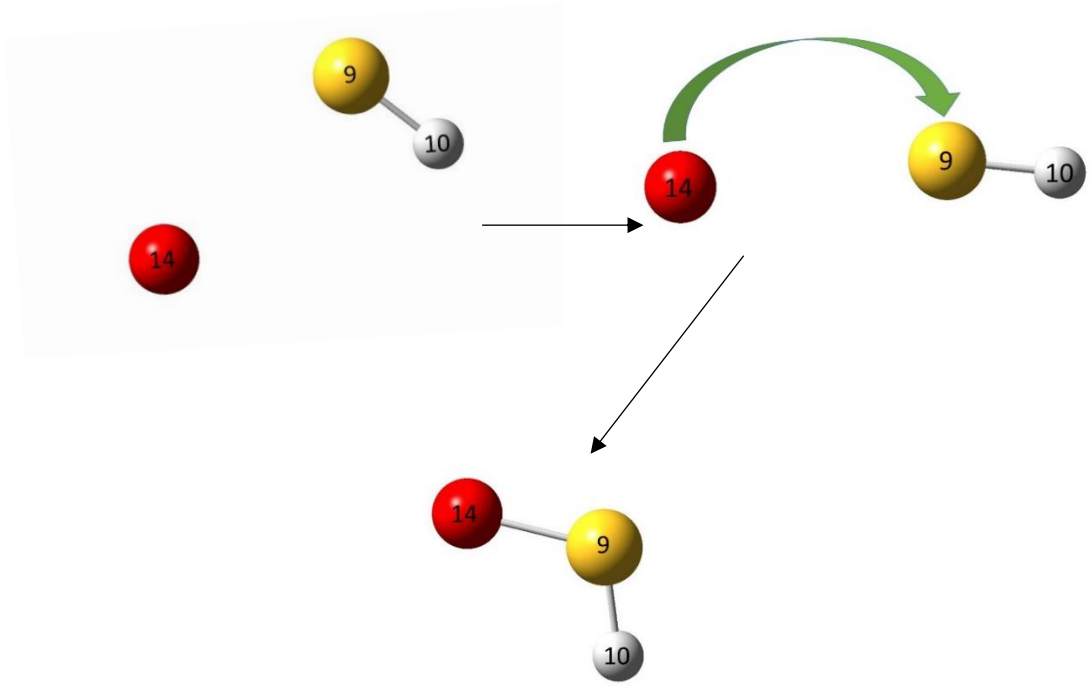

Figura 21- Reação do SH com um átomo de oxigênio.

No trabalho realizado por Selim et al (SELIM; GUPTA; SASSI, 2009), no qual foi proposto um mecanismo de reação entre O_2 e H_2S composto por 37 reações elementares, encontra-se a reação SH+O (reação R8) como uma das possíveis reações intermediarias. No entanto, o produto formado na reação SH+O difere do encontrado na simulação realizada neste trabalho, no trabalho de Selim et al a reação entre SH e O tem como produtos SO e H. Nesse mesmo trabalho Selim et al sugeriram duas reações onde ocorre a formação do produto HSO, sendo a reação n°10 SH+O2→HSO + O e a reação n°24 SH+O→HSO.

No trabalho executado por Frenklach e colaboradores foi investigado experimentalmente a oxidação do H_2S através do delay de ignição usando ondas de choque refletidas. O mecanismo de oxidação do H_2S proposto pelo grupo do Frenklach é composto por 57 reações elementares e entre elas está a reação SH+O (reações R46 e R47), tal como encontrada na simulação deste trabalho. Porém, segundo Frenklach e colaboradores a reação SH+O tem como produtos OH+S (reação R46) ou SO+H (reação R47) (FRENKLACH; LEE, 1981). O grupo de Frenklach também apresentam duas reações de formação de HSO: H_2S + O→HSO+H (R39) e H+SO→HSO.

O mecanismo proposto por Cerru e colaboradores para a pirolise e oxidação do H_2S em chamas turbulentas e laminares também inclui a reação entre SH e O em seu mecanismo e como produtos da reação SO e H (R27) (CERRU; KRONENBURG; LINDSTEDT, 2006). Nesse mesmo trabalho Cerru e colaboradores incluíram em seu mecanismo de oxidação do H_2S três reações de formação do HSO: $SH+O_2→HSO+O$ (R23), $SH+HO_2→HSO + OH$ (R25) e $H_2S+HO_2→HSO + H_2O$ (R35). Na bibliografia pesquisada não foram encontrados relatos da formação de HSO a partir da reação entre SH e O.

O gráfico da Figura 22 descreve a variação do comprimento de ligação entre o átomo de oxigênio O_{14} e o átomo de enxofre S_9 (O_{14}-S_9), entre o átomo de oxigênio H_{10} e o átomo de enxofre S_9 (H_{10}-S_9) e o variação do ângulo O_{14}-S_9-H_{10} em relação ao tempo em picossegundos.

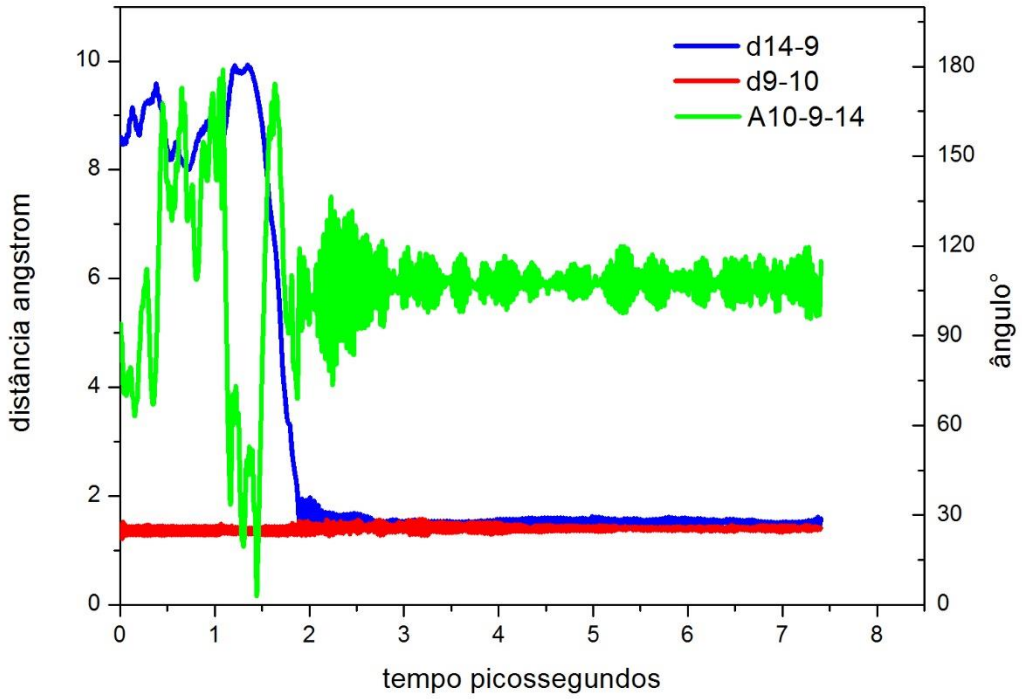

Figura 22 - Variação do comprimento de ligação entre átomos 14-9, 9-10 e ângulo de ligação 10-9-14 em função do tempo em picossegundos.

A ligação entre o átomo de enxofre S_9 e o átomo de oxigênio O_{14} (O_{14}-S_9) ocorre imediatamente após a reação do esquema 4.6 (Figura 17) aproximadamente aos 1,895 picossegundos de simulação, como pode-se verificar no gráfico. A reação de formação da molécula H_{10}-S_9-O_{14} é a última reação observada durante a simulação. Constata-se através do gráfico da Figura 4.19 que a molécula HSO não reage até o final da simulação. Os valores médios dos parâmetros geométricos encontrados durante a simulação estão próximos aos calculados teoricamente utilizando DFT com funcional PBE e conjunto de

base cc-pVTZ (WANG; WILSON, 2005). Para a ligação H_{10}-S_9 o valor médio encontrado na simulação é de 1,399 angstroms e o valor calculado é de 1,398 angstroms, o valor médio da ligação O_{14}-S_9 e o valor calculado são iguais a 1,528 angstroms, o valor médio do ângulo formado por H_{10}-S_9-O_{14} é de 107,61° e está bem próximo do valor calculado que é de 104,79°. Novamente é evidente a precisão do método DMCP.

A Figura 23 apresenta de forma esquemática as reações encontradas durante a simulação, com exceção da reação do esquema 4.3 já que os reagentes são regenerados.

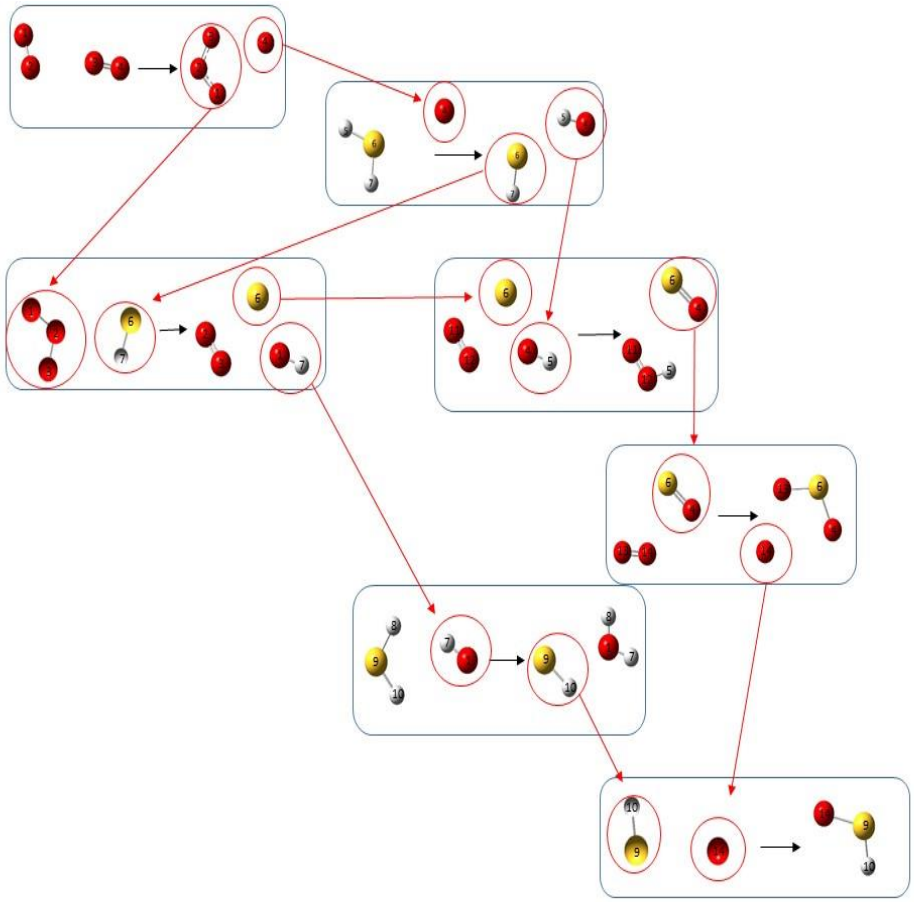

Figura 23- Representação esquemática das reações encontradas.

A aplicação da DMCP para simulação da reação entre H_2S e O_2 se mostrou factível e os resultados obtidos, para parâmetros geométricos de reagentes e produtos, se mostraram em excelente concordância com resultados anteriores. Embora as reações encontradas não concordem completamente com nenhum dos mecanismos propostos anteriormente, os produtos formados durante a simulação, com exceção da molécula de ozônio (Figura 6), estão documentados na bibliografia pesquisada.

Todo o processo reacional encontrado durante a simulação ocorreu em aproximadamente 1,9 picossegundos, no tempo restante de simulação, cerca de 5,5 picossegundos, não houveram novas reações. Com o decorrer do tempo de simulação as moléculas do meio reacional, devido à alta temperatura, tendem a se afastarem umas das outras, isto diminui o número de colisões e desta forma dificulta a formação de novas ligações químicas.

É importante ressaltar que neste trabalho, cujo sistema sob investigação consiste de 49 moléculas, somente 6 moléculas reagiram: 4 moléculas de O_2 e 2 moléculas de H_2S. Isto significa que com um tempo de simulação maior é possível que se formem outros intermediários e ocorram outras reações, que podem concordar ou não com os mecanismos existentes. A partir de uma simulação mais detalhada, onde boa parte das moléculas do meio reacional tenham reagido, pode-se caracterizar as reações como reações principais, aquelas que ocorrem com maior frequência, e reações ocasionais que não fazem parte do mecanismo principal.

CAPÍTULO 5

5.1 METADINÂMICA: REAÇÃO $O_2+O_2 \leftrightarrow O_3 + O$

Nesta parcela do trabalho será discutido o resultado obtido, através da metadinâmica, para a primeira reação encontrada por meio da simulação utilizando a DMCP (esquema 4.1).

Em razão da primeira reação encontrada na simulação DMCP ter ocorrido entre duas moléculas de O_2, foi utilizado como variável coletiva S (r) a distância de ligação. Esta classe de variável coletiva é conhecida como Differ e é entendida como a distância de ligação entre três átomos. O seguinte esquema exemplifica esta variável coletiva (Figura 24):

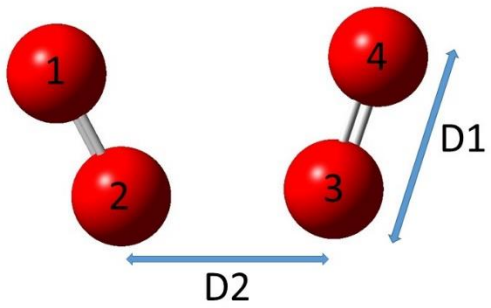

Figura 24- Metadinâmica variável coletiva

O valor da variável coletiva Differ escolhida para a reação da Figura 24 foi definido como sendo a diferença entre as distâncias D1 e D2 de acordo com a equação 4.9.

$$\text{Differ} = D1 - D2. \qquad (4.9)$$

Pode-se notar pela equação 4.9 que o valor da variável coletiva Differ se inicia negativo e tende a se tornar positivo ao longo da coordenada de reação, a experiência tem demonstrado ser mais prática esse tipo de escolha. A reação da Figura 24 forneceu uma curva de energia livre em função do valor da variável coletiva demonstrada no gráfico da Figura 25.

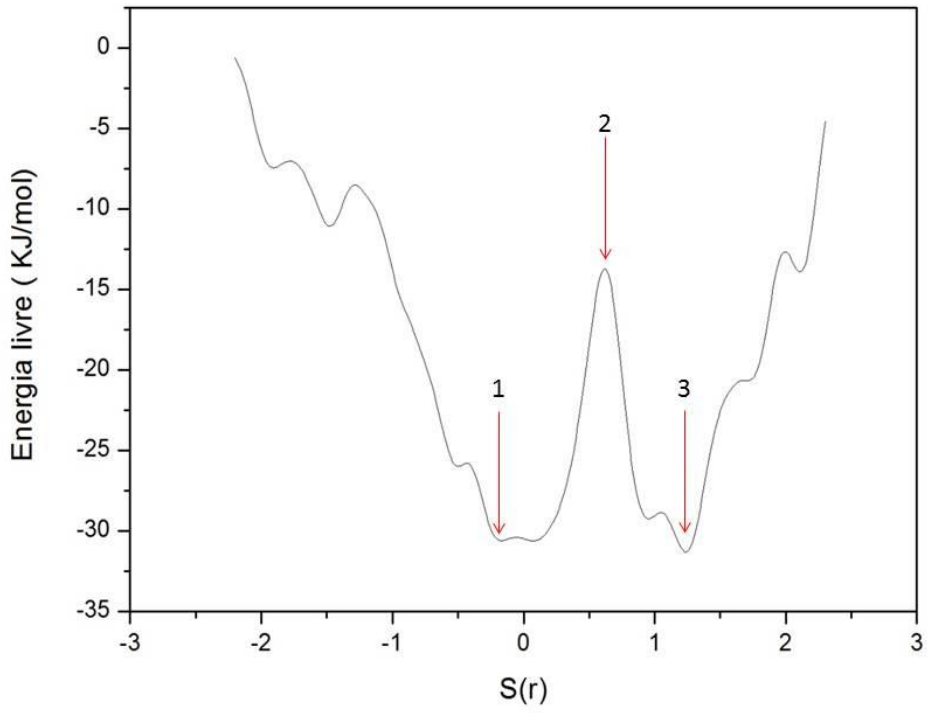

Figura 25- Metadinâmica: energia livre em função da variável coletiva

No gráfico da Figura 25 estão enumerados de 1 a 3 os pontos de maior e menor energia onde cada ponto representa um arranjo molecular como reagentes, estado de transição e produtos. As características geométricas de cada configuração molecular enumerada no gráfico da Figura 25 serão detalhadas a seguir.

O ponto 1 marcado no gráfico da Figura 25 está relacionado com o início da reação, onde as duas moléculas de oxigênio que reagiram estavam a uma distância de 2.29 angstroms. A Figura 26 representa o estágio inicial da reação.

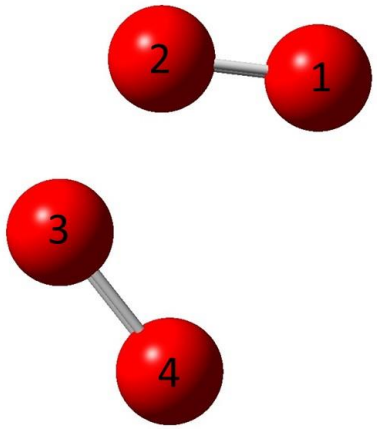

Figura 26- Metadinâmica: conformação geométrica do ponto 1 da Figura 25

Os parâmetros geométricos que descrevem as duas moléculas de oxigênio da figura 26 estão dispostos na Tabela 2

Tabela 2 - Metadinâmica: parâmetros geométricos dos reagentes.

O_1-O_2 (Å)	O_3-O_4 (Å)	O_2-O_3 (Å)	O_1-O_2-O_3 (°)	O_4-O_3-O_2 (°)
1.22	**1.38**	**1.56**	**112.97**	**111.80**

O segundo ponto marcado no gráfico da Figura 25 representa o estado de transição da reação, isto é, a conformação geométrica de maior energia entre os reagentes e produtos.

Durante o progresso da reação a distância entre o átomo de oxigênio 2 e 3 diminui gradativamente até atingir o valor de 1,40 angstroms. O ângulo entre os átomos de oxigênio 1, 2 e 3 sofre pouca variação e o ângulo diedro formado pelos 4 átomos de oxigênio se distorce e alcança o valor de 66,75°, ao atingir

esta configuração o sistema se encontra no ponto de maior energia no gráfico da Figura 25 (número 2).

A Figura 27 ilustra a estrutura molecular do estado de transição da reação. Os parâmetros geométricos da estrutura do estado de transição estão listados na forma da Tabela 3.

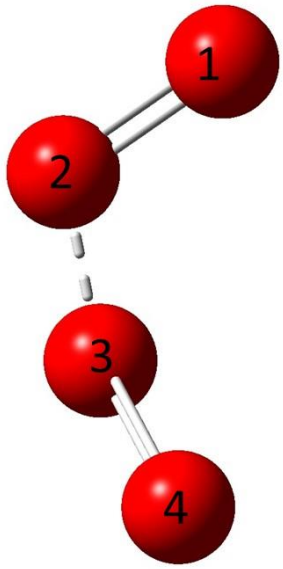

Figura 27- Metadinâmica: conformação geométrica do ponto 2 da Figura 25

Tabela 3 – Metadinâmica: parâmetros geométricos dos reagentes e estado de transição.

	O_1-O_2 (Å)	O_3-O_4 (Å)	O_2-O_3 (Å)	O_1-O_2-O_3 (°)	O_4-O_3-O_2 (°)	Diedro
Reagentes	**1.22**	**1.38**	**1.56**	**112.97**	**111.80**	**12.26**
Estado de transição	**1.43**	**2.02**	**1.40**	**112.96**	**127.11**	**66.75**

Utilizando-se a teoria proposta por Arrhenius obtém-se a constante cinética da reação através da Equação 4.10.

$$k = A.e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{4.10}$$

Onde $A = 2{,}34.10^{-12} cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$, R a constante universal dos gases ideais, T a temperatura do sistema e E_a a altura da barreira de energia potencial, a qual os reagentes necessitam ultrapassarem a fim de se tornarem produtos (BIRKS et al., 1976). A altura da barreira de energia potencial encontrada no gráfico da Figura 25 possui o valor 16.4508341 KJ/mol a 1400K, desta forma a constante cinética para a reação terá o valor de $5{,}69.10^{-13} cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

O ponto 3 do gráfico da Figura 25 está relacionado com os produtos da reação, conforme ilustrado pela Figura 25.

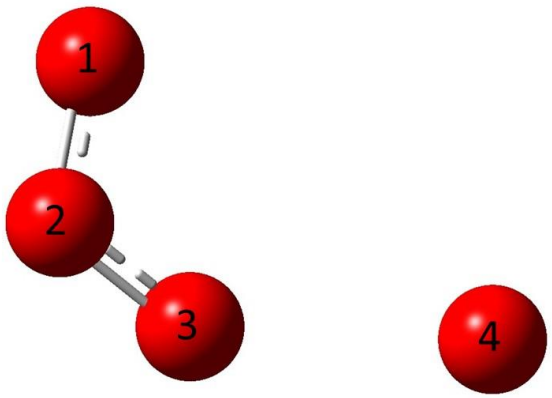

Figura 28- Metadinâmica: conformação geométrica do ponto 3 da Figura 25

Na Tabela 3 estão listados os parâmetros geométricos relativos aos produtos formados durante a reação.

Tabela 4 - Parâmetros geométricos dos produtos.

O_1-O_2 (Å)	O_2-O_3 (Å)	O_3-O_4 (Å)	O_1-O_2-O_3 (°)
1.27	**1.32**	**2.51**	**120.99**

O gráfico da Figura 29 descreve a variação da variável coletiva S(r) em relação ao tempo de simulação da metadinâmica em femtossegundos.

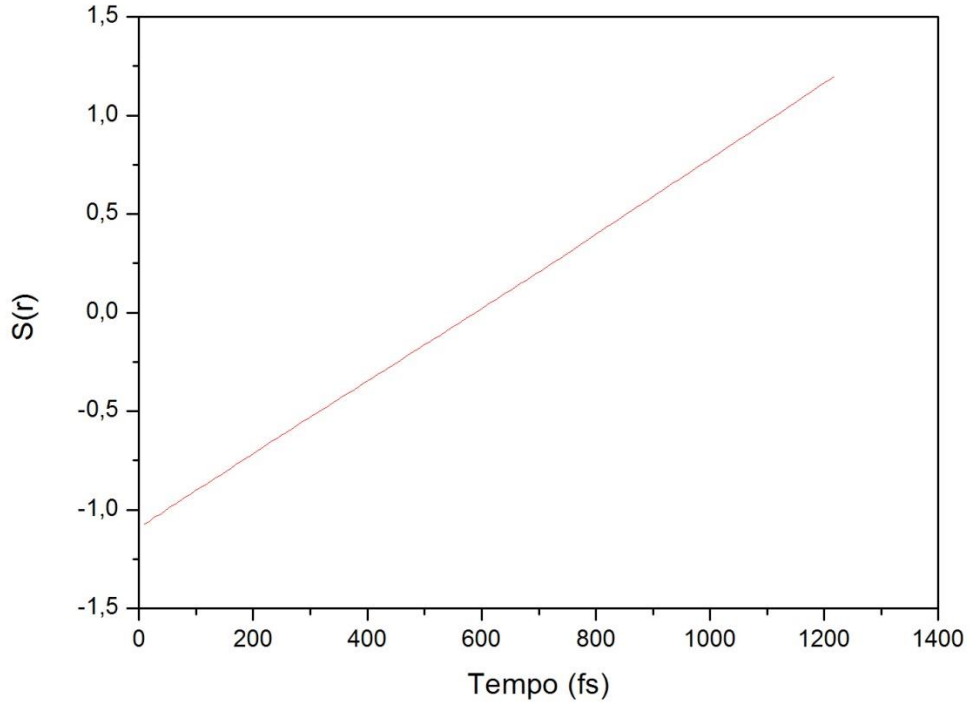

Figura 29- Metadinâmica: variação de S(r) em função do tempo em femtossegundos.

O valor assumido pela variável coletiva S(r) no ponto relacionado à estrutura de maior energia do gráfico da Figura 25 é aproximadamente 0,63, nota-se no gráfico da Figura 29 que este valor não é atingido antes dos 800 femtossegundos de simulação. Já o valor da variável coletiva para os produtos é de aproximadamente 1,20 e é atingido após os 1100 femtossegundos de simulação.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho utilizou a dinâmica molecular de Car-Parrinello com o objetivo de simular a etapa térmica do processo de Claus, e a metadinâmica a fim de caracterizar energeticamente uma das reações encontradas. Entre as conclusões alcançadas através deste trabalho destaca-se a pertinência do método empregado, uma vez que parâmetros geométricos e reações encontradas estão em concordância com trabalhos anteriores.

Os resultados encontrados não são conclusivos, em termos de mecanismo de reação principal, mas apontam a possibilidade de exploração de aspectos da reação de combustão do H_2S não evidentes em trabalhos anteriores. A existência de vias alternativas na formação do HSO e HO_2 e o papel da formação do ozônio no meio reacional, dados encontrados durante a simulação, não foram descritos na bibliografia pesquisada.

Espera-se, com a experiência adquirida através deste trabalho, realizar uma simulação com maior tempo de duração onde se tenha uma maior porcentagem de reação entre as moléculas do meio reacional. Desta forma espera-se ter dados suficientes para concluir um modelo de mecanismo de combustão do H_2S.

Deseja-se também realizar a metadinâmica para as reações restantes e utilizar outros métodos de variáveis coletivas, já que existem vários dependendo do comportamento que se deseja investigar. Com os resultados obtidos através da metadinâmica será possível comparar dados como constantes reacionais que estão descritas em modelos propostos em outros trabalhos.

REFERÊNCIAS

ACQUISTA, N.; SCHOEN, L. J. Matrix Isolation Spectrum of the SH Radical. **The Journal of Chemical Physics**, v. 1290, p. 19–21, 2002.

ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System. **Journal of Chemical Physics**, v. 27, p. 1208, 1957.

ALZUETA, M. U.; BILBAO, R.; GLARBORG, P. Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO2. **Combustion and Flame**, v. 127, n. 4, p. 2234–2251, 2001.

AMIRANTE, R.; DISTASO, E.; IORIO, S. Di; SEMENTA, P.; TAMBURRANO, P.; VAGLIECO, B. M.; REITZ, R. D. Effects of natural gas composition on performance and regulated , greenhouse gas and particulate emissions in spark-ignition engines Duration of Combustion. **Energy Conversion and Management**, v. 143, n. x, p. 338–347, 2017.

BARDUCCI, A.; BONOMI, M.; PARRINELLO, M. Metadynamics. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 5, p. 826–843, 2011.

BASSANI, A.; PIROLA, C.; MAGGIO, E.; PETTINAU, A.; FRAU, C.; BOZZANO, G.; PIERUCCI, S.; RANZI, E.; MANENTI, F. Acid Gas to Syngas (AG2S TM) technology applied to solid fuel gasification : Cutting H 2 S and CO 2 emissions by improving syngas production. **Applied Energy**, v. 184, p. 1284–1291, 2016.

BENEDICT, W. S.; GAILAR, N.; PLYLER, E. K. Rotation-Vibration Spectra of Deuterated Water Vapor. **The Journal of Chemical Physics**, v. 24, n. 6, p. 1139–1165, 1956.

BIRKS, J. W.; SHOEMAKER, B.; LECK, T. J.; HINTON, D. M.; BIRKS, J.

W.; SHOEMAKEIR, B.; LECK, T. J.; HINTON, D. M. ozone Studies of reactions of importance in the stratosphere . I . Reaction of nitric oxide with ozone. **The Journal of Chemical Physics**, v. 5181, n. 65, p. 10–15, 1976.

BLOCH, F. Uber die Q u a n t e n m e c h a n i k der Elek ~ ronen in Kristallgittern . der Randfl ~ ehen mit sieh , die offenbar niehts mit der physikalisehen. **Zeitschrift für Physik**, v. 52, n. August, p. 555–600, 1928.

CAPELLE, K.; ULLRICH, C. A.; VIGNALE, G. Degenerate ground states and nonunique potentials: Breakdown and restoration of density functionals. **Phys. Rev. A**, v. 76, p. 1–5, 2007.

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 22, p. 2471–2474, 1985.

CERRU, F. G.; KRONENBURG, A.; LINDSTEDT, R. P. Systematically reduced chemical mechanisms for sulfur oxidation and pyrolysis. **Combustion and Flame**, v. 146, n. 3, p. 437–455, 2006.

CHERNYSHEVA, A. V.; BASEVICH, V. Y.; VEDENEEV, V. I.; ARUTYUNOV, V. S. Mechanism of gas-phase oxidation of hydrogen sulfide at high temperatures. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science**, v. 39, n. 9, p. 1775–1784, 1990.

COOK, R. L.; DE LUCIA, F. C.; HELMINGER, P. Molecular force field and structure of hydrogen sulfide: recent microwave results. **Journal of Molecular Structure**, v. 28, n. 2, p. 237–246, 1975.

EHRENFEST, P. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 45, n. 7, p. 455–457, 1927.

EL-BISHTAWI, R.; HAIMOUR, N. Claus recycle with double combustion

process. v. 86, p. 245–260, 2004.

EOW, J. S. Recovery of Sulfwr from Sour Acid Gas : A Review of the Technology. **ENVIRONMENTAL PROGRESS & SUSTAINABLE ENERGY**, v. 21, n. 3 October, p. 143–162, 2002.

FLEMING, K. L.; TIWARY, P.; PFAENDTNER, J. A New Approach for Investigating Reaction Dynamics and Rates with Ab Initio Calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, p. 299–305, 2016.

FRENKLACH, M.; LEE, J. H. Oxidation of Hydrogen Sulfide. **Combustion and Flame**, v. 16, p. 1–16, 1981.

GÉRARD, M.; GOVERS, T. R.; VAN DE RUNSTRAAT, C. A.; MARX, R. Vibrational branching ratios for the A3Πi → X3Σ− system of OH+ and OD+. **Chemical Physics Letters**, v. 44, n. 1, p. 154–158, nov. 1976.

GUPTA, A. K.; IBRAHIM, S.; AL SHOAIBI, A. Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 54, p. 65–92, 2016.

HOHENBER, P.;KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys.Rev.**, v. 155, n. 1962, p. 136, 1964.

HOPKINS, A. G.; BROWN, C. W. Infrared spectrum of sulfur monoxide. **Journal of Chemical Physics**, v. 62, n. 6, p. 2511–2512, 1975.

HUBER, K. P.; HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure**. [s.l: s.n.]v. II

IBRAHIM, S.; SHOAIBI, A. Al; GUPTA, A. K. Role of toluene in hydrogen sulfide combustion under Claus condition. **Applied Energy**, v. 112, p. 60–66, 2013.

L.J.SHAM, W. K. Self-Consistent Equations Including Exchange and

Correlation Effects. **Physical Review Letters**, v. 140, n. 1951, p. 385, 1965.

LEE, J. G.; ASCIUTTO, E.; BABIN, V.; SAGUI, C.; DARDEN, T.; ROLAND, C. Deprotonation of solvated formic acid: Car-parrinello and metadynamics simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 5, p. 2325–2331, 2006.

LEVY, A.; MERRYMAN, E. L. The Microstructure of Hydrogen Sulphide Flames *. **Combustion and Flame**, v. 9, n. November, p. 229–240, 1964.

LEWIS, M. N.; WHITE, J. U. The Band Spectrum of HS. **Physical Review**, v. 55, n. 10, p. 894–898, 15 maio 1939.

MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L.; TUCKERMAN, M. Nose–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. **J. Chem. Phys.**, v. 97, n. 1992, p. 2635–2643, 1992.

MARX, D.; HUTTER, J. **Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods.** [s.l.] Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

MARX, D.; ED, J. G.; NEUMANN, J. Von; MARX, D. **Ab initio molecular dynamics : Theory and Implementation**. [s.l: s.n.]

MONTOYA, A.; SENDT, K.; HAYNES, B. S. Gas-Phase Interaction of H 2 S with O 2 : A Kinetic and Quantum Chemistry Study of the Potential Energy Surface. **J. Phys. Chem. A**, n. 109, p. 1057–1062, 2006.

NORRISH, R. G. W.; ZEELENBERG, A. P. The Combustion of Hydrogen Sulphide Studied by Flash Photolysis and Kinetic Spectroscopy. p. 293–303, 1957.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

POST, B.; SCHWARTZ, R. S.; FANKUCHEN, I. The crystal structure of sulfur dioxide. **Acta Crystallographica**, v. 5, n. 3, p. 372–374, 1952.

SELIM, H.; GUPTA, A. K.; SASSI, M. Acid Gas Composition Effects on the Optimum Temperature in Claus Reactor. **6TH INTERNATIONAL ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE (IECEC)**, n. July, p. 28–30, 2008.

SELIM, H.; GUPTA, A. K.; SASSI, M. Reduced Mechanism for Hydrogen Sulfide Oxidation. **47TH AIAA AEROSPACE SCIENCES MEETING INCLUDING THE NEW HORIZONS FORUM AND AEROSPACE EXPOSITION**, n. January, 2009.

SELIM, H.; GUPTA, A. K.; SASSI, M. Novel error propagation approach for reducing H 2 S / O 2 reaction mechanism. **Applied Energy**, v. 93, p. 116–124, 2012.

SELIM, H.; GUPTA, A. K.; SHOAIBI, A. Al. Effect of CO 2 and N 2 concentration in acid gas stream on H 2 S combustion. **Applied Energy**, v. 98, p. 53–58, 2012.

TANAKA, T.; MORINO, Y. Coriolis interaction and anharmonic potential function of ozone from the microwave spectra in the excited vibrational states. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 33, n. 3, p. 538–551, 1970.

TSUCHIYA, K.; KAMIYA, K.; MATSUI, H. Studies on the Oxidation Mechanism of H 2 S Based on Direct Examination of the Key Reactions. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 29, n. 1, p. 57–66, 1996.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, p. 7892–7895, 1990.

WANG, N. X.; WILSON, A. K. Density functional theory and the correlation consistent basis sets: The tight d effect on HSO and HOS. **Journal of Physical**

Chemistry A, v. 109, n. 32, p. 7187–7196, 2005.

WILLIAM HUMPHREY, ANDREW DALKE, and K. S. HUMP96.pdf. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996.