



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DO USO DE MÉTODOS MECÂNICO-QUÂNTICOS
NA OBTENÇÃO DE DADOS TERMODINÂMICOS DE SISTEMAS
REACIONAIS VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

José Alberto de Sousa

Uberlândia - MG - Brasil

2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DO USO DE MÉTODOS MECÂNICO-QUÂNTICOS
NA OBTENÇÃO DE DADOS TERMODINÂMICOS DE SISTEMAS
REACIONAIS VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

José Alberto de Sousa

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Carla Eponina Hori

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG - Brasil
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

S725a Sousa, José Alberto de, 1973-
2012 Avaliação do uso de métodos mecânico-quânticos na obtenção de
dados termodinâmicos de sistemas reacionais visando a produção de
hidrogênio / José Alberto de Sousa. - 2012.

108 f. : il.

Orientadora: Carla Eponina Hori.

Coorientador: Antônio Eduardo da Hora Machado.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Processos químicos - Teses.
3. Química - Termodinâmica - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Machado, Antônio Eduardo da Hora. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Folha de aprovação

À minha mãe, delicadeza e ternura atestando o amor de Deus em minha vida.

AGRADECIMENTOS

À “inteligência suprema, causa primária de todas as coisas” (LE, #1).

À grande amiga, Prof^a. Dr^a. Michelle Andrade, que foi incansável na insistência afetuosa para que eu retornasse ao meio acadêmico.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori, pelo acolhimento, por compartilhar seu grande conhecimento e paixão pelo que faz, pela irrestrita disponibilidade, dedicação e ainda pela boa conversa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado, pela dedicação, total disponibilidade para dirimir minhas dúvidas, pela confiança demonstrada e pelos cafés nas cantinas do *campus*.

Aos meus pais, Hermelino José de Sousa e Maria de Fátima do Nascimento Sousa, pelos valores transmitidos, pelo apoio, cuidado e gentileza.

Aos meus amigos Alexandre, Cláudio, Cléber, Maria do Carmo, Rosa, Sândra e Walkyria que, mesmo manifestando carinhosamente sentirem minha ausência, compreenderam a menor frequência com que eu podia compartilhar de sua companhia.

Ao colega Weverson Rodrigues (LAFOT – Instituto de Química/UFU), pela valiosa colaboração na instalação e manutenção do LINUX, assim como nas generosas e sempre rápidas respostas aos meus questionamentos.

À Universidade Federal de Uberlândia e, em especial, à Faculdade de Engenharia Química, por proporcionarem toda a estrutura necessária para minha formação.

Aos sempre prestativos e gentis secretários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Maria Cecília Marques e Silvino Joaquim Corrêa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram com mais esta etapa em minha formação.

That I would be good even if I did nothing
That I would be good even if I got the thumbs down
That I would be good if I got and stayed sick
That I would be good even if I gained ten pounds

That I would be fine even if I went bankrupt
That I would be good if I lost my hair and my youth
That I would be great if I was no longer queen
That I would be grand if I was not all knowing

That I would be loved even when I numb myself
That I would be good even when I am overwhelmed
That I would be loved even when I was fuming
That I would be good even if I was clingy

That I would be good even if I lost sanity
That I would be good whether with or without you
(A. Morissette)

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas.....	xii
Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1- Química computacional.....	5
2.1.1- Método <i>ab-initio</i>	6
2.1.1.1- Teoria Hartree-Fock (HF).....	7
2.1.2- Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	10
2.1.2.1- Funcional híbrido B3LYP.....	12
2.1.3- Métodos compostos	13
2.1.3.1- Modelos Gaussian (<i>G_n</i>).....	14
2.1.3.1.a- Gaussian-1 (<i>G1</i>).....	14
2.1.3.1.b- Gaussian-2 (<i>G2</i>).....	15
2.1.3.1.c- Gaussian-3 (<i>G3</i>).....	16
2.1.3.1.d- Gaussian-4 (<i>G4</i>).....	17
2.1.3.2- Métodos de Conjuntos de Base Completo (CBS).....	18
2.1.3.2.a- CBS-QB3.....	19
2.2- Análise termodinâmica.....	20
2.3- Calor específico a pressão constante (<i>cp</i>).....	24
2.4- Reforma a vapor do metano (RVM).....	26
2.5- Reforma a vapor do GLP.....	27
CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1- Reforma a vapor do metano.....	34
3.2- Reforma a vapor do GLP.....	35
3.3- Calor específico a pressão constante.....	36
3.4- Testes de hipótese.....	37
CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1- Reforma a vapor do metano.....	39
4.1.1- Otimização das estruturas eletrônicas.....	39
4.1.2- Análise das propriedades termodinâmicas.....	40
4.2- Reforma a vapor do GLP.....	56
4.3- “Pseudo-simulação” para o carbono sólido.....	71
4.4- Calor específico a pressão constante.....	76
CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
ANEXO A: PARÂMETROS DE LIGAÇÃO E FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS PARA AS ESPÉCIES PRESENTES NOS SISTEMAS DE REFORMA A VAPOR DO METANO E DO GLP.....	86

ANEXO B: VARIAÇÕES REACIONAIS DE ENTROPIA PARA OS SISTEMAS DE REFORMA A VAPOR DO METANO E DO GLP.....	92
ANEXO C: VARIAÇÕES REACIONAIS DE ENERGIAL LIVRE DE GIBBS PARA OS SISTEMAS DE REFORMA A VAPOR DO METANO E DO GLP.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

Lista de figuras

Figura 2.1 – Energia livre de Gibbs total em função da coordenada de reação. Fonte: SMITH, J. M., VAN NESS, H. V., ABBOTT, M. M. Int.to Chemical Engineering Thermodynamics. 6 th ed. McGraw-Hill: Singapore, 2001.....	21
Figura 3.1 – Proposta inicial para as moléculas de butano e dióxido de carbono a serem otimizadas pelo método semi-empírico AM1.....	30
Figura 3.2 – Tela do programa Gaussian 09W® com linha de comando para otimização da estrutura com o método semi-empírico AM1, informações de carga e multiplicidade do sistema eletrônico e sua geometria, em coordenadas cartesianas.	31
Figura 3.3 – Trecho do arquivo de saída do programa Gaussian 09W® mostrando resultados de grandezas termodinâmicas para a molécula de hidrogênio a 973,15 K e 1 atm.....	33
Figura 4.1 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de reforma do metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	41
Figura 4.2 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	41
Figura 4.3 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ com função de polarização do tipo d.....	43
Figura 4.4 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de decomposição do metano: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2$	45
Figura 4.5 – Variação de entropia (J/(mol*K)) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ com dados simulados utilizando a base 6-31(d).....	47
Figura 4.6 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reforma do metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	48
Figura 4.7 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para o deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	49
Figura 4.8 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a decomposição do metano: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2$	50
Figura 4.9 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de reforma do metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ com inclusão do funcional B3LYP/6-31G++(d,p).....	51
Figura 4.10 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ com inclusão do funcional B3LYP/6-31G++(d,p).....	52
Figura 4.11 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reforma do metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ com inclusão do funcional B3LYP/6-31G++(d,p).....	53
Figura 4.12 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para o deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ com inclusão do funcional B3LYP/6-31G++(d,p).....	54

Figura 4.13 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de reforma de butano: $C_4H_{10} + H_2O \rightleftharpoons C_3H_8 + CO + 2H_2$	58
Figura 4.14 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de reforma de propano: $C_3H_8 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_6 + CO + 2H_2$	58
Figura 4.15 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de reforma de etano: $C_2H_6 + H_2O \rightleftharpoons CH_4 + CO + 2H_2$	59
Figura 4.16 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação: $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_4 + CO + H_2$	60
Figura 4.17 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação: $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_4 + CO + H_2$ para o método HF e o funcional B3LYP com e sem funções de polarização no conjunto de bases 6-31G.....	60
Figura 4.18 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	61
Figura 4.19 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação: $CO + H_2 \rightleftharpoons C_{(s)} + H_2O$	62
Figura 4.20 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $C_4H_{10} + H_2O \rightleftharpoons C_3H_8 + CO + 2H_2$	65
Figura 4.21 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $C_3H_8 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_6 + CO + 2H_2$	66
Figura 4.22 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $C_2H_6 + H_2O \rightleftharpoons CH_4 + CO + 2H_2$	66
Figura 4.23 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_4 + CO + H_2$	67
Figura 4.24 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	68
Figura 4.25 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	69
Figura 4.26 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de decomposição do metano: $CH_4 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_2$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido.....	73
Figura 4.27 – Variação de entropia (kJ/(mol*K)) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de decomposição do metano: $CH_4 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_2$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido.....	73
Figura 4.28 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a decomposição do metano: $CH_4 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_2$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido.....	74
Figura 4.29 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação: $CO + H_2 \rightleftharpoons C_{(s)} + H_2O$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido.....	74
Figura 4.30 – Variação de entropia (kJ/(mol*K)) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de decomposição do metano: $CH_4 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_2$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido.....	75
Figura 4.31 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $CH_4 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_2$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido.....	75

ca (K^{-1}) para a reação: $CO + H_2 \rightleftharpoons C_{(s)} + H_2O$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido.....76

Figura 4.32 – Dados experimentais e curvas ajustadas para o calor específico do metano a partir de dados simulados pelos métodos mecânico-quânticos HF, B3LYP e CBS-QB3.....80

Lista de tabelas

Tabela 1.1 - Número de trabalhos em Química Teórica da Reunião da SBQ e SBQT Fonte: MORGON, 2002.....	3
Tabela 4.1 – Desvio médio e desvio-padrão da variação de entropia de reação para o sistema de reforma a vapor do metano.....	46
Tabela 4.2 – Desvios absolutos para $\ln(K_{eq})$ e tempo normalizado (em relação ao HF) para os métodos mecânico-quânticos avaliados para a reforma a vapor do metano.....	55
Tabela 4.3 – Desvio médio e desvio-padrão da variação de entropia de reação para o sistema de reforma a vapor do metano.....	63
Tabela 4.4 – Desvios absolutos para $\ln(K_{eq})$ e tempo normalizado (em relação ao HF) para os métodos mecânico-quânticos avaliados para a reforma a vapor do GLP.....	71
Tabela 4.5 – Calores específicos a pressão constante (c_p) calculados pelos métodos HF, B3LYP, CBS-QB3 e a partir de parâmetros experimentais.....	77
Tabela 4.6 – Coeficientes dos polinômios $c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$ ajustados a partir de dados simulados pelos métodos mecânico-quânticos HF, B3LYP e CBS-QB3.....	80

Resumo

A otimização de processos requer, muitas vezes, o conhecimento de constantes de equilíbrio químico. A partir destas, frações molares das espécies presentes no equilíbrio podem ser determinadas, permitindo o cálculo das conversões teóricas máximas destes sistemas. Entretanto, a disponibilidade de grandezas termodinâmicas experimentais ainda é pequena. Isto se deve à complexidade experimental e o conseqüente alto custo que envolve a obtenção de tais dados. Assim, a utilização de recursos computacionais para a aquisição destes dados mostra-se de grande valia. O emprego de métodos mecânico-quânticos, implementados computacionalmente, para a previsão de propriedades termodinâmicas tem se destacado nas últimas décadas. Desta forma, o presente trabalho realizou uma comparação entre os valores de grandezas termodinâmicas obtidos por alguns métodos baseados na Teoria Quântica com dados calculados a partir de energias de formação experimentais a 298,15 K. Para isto, os métodos *ab-initio* Hartree-Fock (HF), Gaussian-1 (G1), Gaussian-2 (G2), Gaussian-3 (G3), Gaussian-4 (G4) e CBS-QB3, assim como a abordagem baseada na Teoria do Funcional da Densidade, representada pelo funcional híbrido B3LYP, foram utilizados. Os dados experimentais de entalpia de formação e entropia no estado padrão (ΔH_f^0 e ΔS^0) das espécies químicas foram extrapolados nas temperaturas desejadas através da integração do calor específico a pressão constante em função da temperatura. A partir dessas grandezas, obteve-se a energia livre de Gibbs para as reações envolvidas nos sistemas de reforma a vapor do metano e do gás liquefeito de petróleo (GLP) e, conseqüentemente, suas constantes de equilíbrio. Como previamente esperado, o método HF forneceu os resultados que mais se distanciaram dos valores baseados em grandezas experimentais. O funcional híbrido B3LYP apresentou melhores resultados, quando comparado ao método HF, embora ainda com altos desvios em relação aos dados experimentais extrapolados. Uma notável melhora na capacidade preditiva da abordagem DFT foi observada ao adicionar funções difusas e polarizadas ao conjunto de bases utilizado. O método composto G1 mostrou-se insatisfatório, uma vez que apresentou discreta melhora em comparação à abordagem DFT utilizada sem funções difusas e polarizadas no conjunto de bases e um custo computacional significativamente maior. Análises estatísticas revelaram ser equivalentes, no presente contexto, os resultados obtidos pelas metodologias G2 e CBS-QB3. Ainda que com significativo ônus computacional, menores desvios entre as grandezas teóricas e experimentais foram obtidos pelo emprego dos métodos G2, G3 e G4.

Abstract

Process optimization requires knowledge of equilibrium constants. From these, the mole fractions of species present at equilibrium can be determined, allowing the calculation of the maximum theoretical conversion of a given system. However, many experimental thermodynamic data are not available. This is due to experimental complexity and the high cost involved in obtaining such data. Thus, the use of computational resources for the acquisition of these data proves to be of great interest. In recent decades, quantum-mechanic methods have been used coupled with computational techniques for the prediction of thermodynamic properties. Thus, the present work provided a comparison between the values of thermodynamic quantities obtained by some methods based on Quantum Theory with data calculated from experimental energies of formation at 298.15 K. For that, the ab-initio methods Hartree-Fock (HF), Gaussian-1 (G1), Gaussian-2 (G2), Gaussian-3 (G3), Gaussian-4 (G4) and CBS-QB3, as well as the approach based on Density Functional Theory, represented by the hybrid functional B3LYP, were used. The experimental data of standard heat of formation (ΔH_f^0) and entropy (ΔS^0) of the chemical species in the desired temperatures were extrapolated by integrating the specific heat at constant pressure as a function of temperature. From these quantities, the Gibbs free energy for the reactions involved in the systems of steam reforming of methane and of Liquefied Petroleum Gas (LPG) was obtained, and consequently, their equilibrium constants. As previously expected, the HF method provided the largest deviations from values based on experimental quantities. The hybrid functional B3LYP showed better results compared to the HF method, although with high deviations from the extrapolated experimental data. It was noticed a remarkable improvement on the predictive capability of DFT approach when diffuse and polarized functions were added to the basis set employed. The compound method G1 proved to be unsatisfactory, since it has improved slightly compared to the DFT approach with no diffuse and polarized functions on the basis set and showed a significantly higher computational cost. Statistical analysis proved that the results provided by G2 and CBS-QB3 methodologies are equivalent, in the present context. Even with a considerable computational cost, smaller deviations between the experimental and theoretical quantities were obtained by using the G2, G3, and G4 methods.

CAPÍTULO 1

Introdução

A sofisticação das sociedades, verificada em especial ao longo do século XX e início do século XXI, leva a uma maior complexidade nos problemas com que esta se depara. Isto exige respostas, conseqüentemente, mais complexas do que aquelas apresentadas no passado, constituindo desafio para a comunidade científica não só a elaboração de tais respostas como também a alta velocidade exigida para análise dos novos desafios, processamento de suas variáveis e obtenção de resultados.

Ao estabelecer um modelo matemático para representação de um fenômeno, não raro é o deparar-se com um elevado número de incógnitas, relacionando-se por meio de equações diferenciais ordinárias e, mais comumente, parciais. À medida que as necessidades humanas vão se tornando mais elaboradas, a complexidade das equações representativas dos fenômenos também aumenta, na maioria das vezes de forma exponencial. Uma vez que, na grande maioria dos casos, soluções analíticas para tais equacionamentos não são factíveis, necessário se torna o uso de procedimentos numéricos, através de suas variadas aproximações, para obtenção de soluções, demandando grandes esforços na realização de tarefas repetitivas. É justamente por esta característica de repetibilidade de ações que a busca de entendimento do mundo físico a partir de modelos muito tem se beneficiado do intenso progresso das ciências da computação. E, acredita-se, esta é uma via de mão dupla.

As últimas décadas têm apresentado a simulação computacional com cada vez maior relevância como ferramenta de aquisição de conhecimentos e, conseqüentemente, tomada de decisões. De grande vulto na pesquisa, simulações facilitam – e, muitas vezes, tornam viáveis – o estudo de modelos teóricos complexos em diferentes áreas da ciência. Elas permitem fazer previsões sobre o comportamento de diversos sistemas, submetidos a não menos variados tipos de influência (RIBEIRO; GRECA, 2003). A utilização da modelagem computacional faz-se presente nas mais diversas e abrangentes áreas do conhecimento humano atual, desde as áreas tecnológicas, como engenharias, meio ambiente e saúde até as ciências básicas, como a Física, Matemática e Biologia. O maior entendimento da matéria e da energia que permeia suas transformações, preocupação primeira da Química, encontra também na abordagem computacional forte aliada.

Considerada como uma das maiores realizações intelectuais do século passado, a Mecânica Quântica embasou conceitualmente o entendimento da Química de forma mais

profunda do que aquele existente até o final da segunda década do século XX, época em que foram lançadas as bases da teoria quântica. Em relação aos modelos moleculares, em especial, a Mecânica Quântica desempenha – juntamente com a Termodinâmica Estatística - papel de integradora de conceitos químicos, levando à compreensão de propriedades macroscópicas a partir de fundamentos em níveis atômicos (DIAS, 1982).

Com o objetivo de representar a matéria quantitativamente, os fundamentos da Física Clássica e Quântica tiveram sua implementação iniciada, almejando a descrição de sistemas e processos de interesse para a Química. Este período, iniciado nos últimos anos da década de 60 do século XX, apresentou desenvolvimento relativamente rápido em função do lançamento de processadores cada vez mais velozes e máquinas compactas com maiores capacidades e eficiência de uso das memórias. Stewart e Zerner, Dewar, Allinger, Kohn e Pople foram alguns dos pesquisadores que fortemente se empenharam no desenvolvimento e implementação de teorias em programas computacionais, espalhando-as pelas comunidades científicas (CHAKRABORTY, 2001). Surgiu, então, um novo campo de atuação para aqueles que se ocupavam do estudo da matéria, suas propriedades e interações, caracterizado como Química Computacional e Modelagem Molecular (FREITAS, 1998; VESSECCHI et al., 2008). Impulsionados por esse grande avanço tecnológico, vários métodos para obtenção de parâmetros moleculares de sistemas multieletrônicos foram desenvolvidos. Trabalhos baseados em simulações computacionais empregando tanto a Mecânica Molecular quanto métodos mecânico-quânticos têm sido apresentados com cada vez maior frequência. Um panorama da área no Brasil, ao longo da última década do século XX, foi apresentado por MORGON (2001), e é resumidamente mostrada na Tabela 1, que traz o número de trabalhos apresentados em congressos da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) e Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT).

A otimização de condições operacionais de um determinado processo – e, às vezes, de toda uma planta – passa, quase sempre, pelo conhecimento das constantes de equilíbrio das reações que compõem o sistema em estudo. Esses dados permitem o cálculo das frações molares das espécies presentes neste equilíbrio, o que leva à determinação das conversões teóricas máximas para o sistema. Neste ponto, uma dificuldade adicional avulta-se: a escassez de dados experimentais para as energias de formação ΔH_f^0 e ΔG_f^0 em variadas condições de temperatura e pressão. Embora exista um contínuo avanço na publicação de dados experimentais termodinâmicos, ainda é extenso o rol de substâncias cujos valores experimentais de grandezas termodinâmicas estejam parcial ou totalmente incompletos

(FRINGANT et al., 1995; SABADINI e BIANCHI, 2007). Esta indisponibilidade deve-se à complexidade experimental e conseqüente alto custo que envolve a obtenção de tais dados.

Tabela 1.1 - Número de trabalhos em Química Teórica da Reunião da SBQ e SBQT
Fonte: MORGON, 2002.

Ano	Nº de trabalhos		Ano	Nº de trabalhos	
	SBQ ¹	SBQT ²		SBQ	SBQT
1991	-	124	1996	35	
1992	-		1997	25	300
1993	22	189	1998	23	
1994	24		1999	32	386
1995	37	216	2000	44	

¹ Nos anos anteriores a 1993, os trabalhos de Química Teórica na RASBQ constavam na seção de Físico-Química

² Encontro bianual.

Fontes e processos que supram a alta demanda de energia atendendo a uma legislação mais rigorosa em termos de preservação do meio ambiente são pautas comuns nos diversos meios de comunicação dos últimos anos. O hidrogênio tem se apresentado como importante fonte não somente para os variados processos de hidrotreatamento, hidrocrackeamento e petroquímico, mas também para uso em células a combustível. Atualmente, sua produção através da reforma a vapor do metano é largamente utilizada. Nos Estados Unidos, 95% da produção de hidrogênio é realizada a partir do metano (ARMOR, 2005) e, devido às grandes reservas de gás natural existentes no Brasil, essa rota tem-se mostrado de grande interesse no país.

Outra fonte para células a combustível que tem despertado o interesse da comunidade científica é o gás liquefeito de petróleo (GLP). Sua distribuição e estocagem fáceis permitem o uso tanto em regiões que contam com ampla rede de distribuição quanto em áreas afastadas em que os dutos de distribuição não estejam disponíveis (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2006).

Neste contexto, a busca de viabilizar a oferta de dados de equilíbrio através da utilização de recursos numérico-computacionais mostra-se de grande valia, considerando-se:

- i) o relativamente alto desenvolvimento tecnológico de *hardware* e técnicas computacionais adequadas às quais foram implementados teorias e métodos de investigação da estrutura da matéria;
- ii) a vacância de dados experimentais termodinâmicos;

- iii) o interesse na compreensão de equilíbrios químicos de sistemas reacionais visando à produção de hidrogênio e;
- iv) a experiência do grupo do Laboratório de Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química/UFU no desenvolvimento de catalisadores para processos de produção de hidrogênio e biocombustíveis a partir de espécies químicas com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo realizar uma comparação entre os valores de grandezas termodinâmicas – de relevância para a caracterização de equilíbrios químicos – obtidos por alguns métodos baseados na Teoria Quântica, amplamente difundidos na Modelagem Molecular (Hartree-Fock (HF), B3LYP, CBS-QB3, Gaussian-1 (G1), Gaussian-2 (G2), Gaussian-3 (G3) e Gaussian-4 (G4)), com aqueles calculados a partir de dados experimentais de energias de formação a 298,15 K. Com os resultados, analisou-se a viabilidade de extrapolação de tal método para obtenção de dados termodinâmicos para espécies cujos valores experimentais das energias de formação entalpia e energia de Gibbs (ΔH_f^0 e ΔG_f^0), assim como entropia (ΔS_f^0) e calor específico a pressão constante (cp) não se encontrem ainda documentados. Tal esforço é parte do trabalho da equipe do Laboratório de Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química/UFU, que tem estudado diferentes fontes para produção de hidrogênio e biodiesel a partir de compostos com diferentes tamanhos de cadeia carbônica.

O presente trabalho apresenta, no Capítulo 2, uma breve revisão dos temas relevantes para seu desenvolvimento, como fundamentos da Química Computacional e reações presentes nos sistemas de reforma a vapor do metano e do GLP para produção de hidrogênio. No Capítulo 3, encontra-se a metodologia utilizada para modelagem das espécies químicas presentes nos sistemas reacionais, simulações das reações, além de cálculos de propriedades termodinâmicas a partir de dados experimentais a 298,15 K para diferentes temperaturas. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no Capítulo 4. Finalmente, são mostradas, no Capítulo 5, conclusões e sugestões para a continuidade deste estudo.

CAPÍTULO 2

Revisão bibliográfica

2.1 – Química computacional

A Mecânica Molecular e a Teoria da Estrutura Eletrônica são as áreas de estudo que, utilizando princípios e recursos da ciência da computação, tentam elucidar problemas de natureza química, formando a abordagem conhecida como Química Computacional. Têm como alicerce os princípios da Química Teórica e, a partir destes, uma vez implementados em programas computacionais, investigam a estrutura e propriedades da matéria, como a disposição dos átomos presentes em uma molécula, distribuição de cargas, energias de interação, frequências vibracionais, reatividade das espécies químicas etc.

Tanto a Mecânica Molecular quanto a Teoria da Estrutura Eletrônica seguem um padrão em seus cálculos (FORESMAN; FRISCH, 1996): (i) a partir de uma proposta inicial para o arranjo de átomos formadores da estrutura molecular sob investigação, calcula a energia associada a este sistema; (ii) considerando o gradiente de energia – através de derivadas desta grandeza em função das posições ocupadas pelos átomos – otimiza geometricamente a estrutura eletrônica para um nível mínimo de energia próximo ao proposto inicialmente e; (iii) com a estrutura eletrônica otimizada, calcula as frequências vibracionais das moléculas, o que permite a predição de várias outras propriedades que, assim como as frequências de vibração, dependem da segunda derivada da energia. O que diferencia as duas abordagens são as leis sob as quais repousam seus princípios. Simulações baseadas na Teoria da Estrutura Eletrônica têm suas fontes nas leis da Mecânica Quântica, enquanto a Mecânica Molecular utiliza leis da Mecânica Clássica. Uma vez que o presente estudo empregou métodos mecânico-quânticos para a investigação de sistemas reacionais, essa breve revisão concentrou-se em alguns aspectos da Teoria da Estrutura Eletrônica.

A energia e outras propriedades de um sistema atômico ou molecular podem, de acordo com a Mecânica Quântica, ser obtidas através da solução da equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \mathcal{V} \right] \Psi(\vec{q}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{q}, t)}{\partial t} \quad (2.1.1)$$

em que:

\hbar : constante de Planck;

i : unidade do conjunto imaginário;

Ψ : função de onda que caracteriza o movimento das partículas do sistema;

\vec{q} : vetor posição ($\vec{q} = (x_k, y_k, z_k)$), para k de 1 até o número de partículas do sistema;

t : tempo;

m : massa do sistema;

\mathcal{V} : campo externo onde se movem as partículas, como um campo de potencial eletrostático;

Possíveis estados estacionários dos sistemas eletrônicos são representados matematicamente por distintas soluções para a função de onda na Equação 2.1.1. Considerando-se um campo externo não dependente do tempo, a aproximação de Born-Oppenheimer e usando-se a técnica de separação de variáveis, a função de onda pode ser reescrita como (TRSIC; PINTO, 2009):

$$\Psi(\vec{q}, t) = \psi(\vec{q}) * \tau(t) \quad (2.1.2)$$

que, ao ser substituída na Equação 2.1.1, resultará em duas novas equações, uma dependente apenas das posições ocupadas pelas partículas e outra dependente somente do tempo. Como os sistemas reacionais considerados no presente trabalho foram investigados no estado de equilíbrio químico, pode-se focar na equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi(\vec{q}) = E\psi(\vec{q}) \quad (2.1.3)$$

na qual \hat{H} é o operador Hamiltoniano, representado pelo primeiro termo entre colchetes na Equação 2.1.1 e E – matematicamente, auto-valores das soluções da Equação 2.1.3 – é a energia do sistema de partículas. O menor destes valores corresponde ao estado padrão do sistema eletrônico analisado.

2.1.1 – Método *ab-initio*

Os métodos de estrutura eletrônica caracterizam-se por suas variadas aproximações matemáticas na resolução da equação de Schrödinger, uma vez que esta não possui solução exata a não ser para os mais simples sistemas eletrônicos. Uma das classes de tais métodos, conhecida como *ab-initio* (termo do latim, literalmente “do princípio”), diferentemente da Mecânica Molecular ou dos métodos semi-empíricos, não utiliza parâmetros experimentais em sua implementação computacional. Apenas as leis da Mecânica Quântica – às quais o termo “*ab-initio*” faz referência – e valores das constantes físicas velocidade da luz no vácuo, massas e cargas de elétrons e prótons e a constante de Planck são usadas em seus cálculos.

Várias investigações de estruturas eletrônicas e propriedades dos compostos têm sido realizadas com a utilização de métodos *ab-initio*. Bock e colaboradores (2000), utilizando o

programa Gaussian 94®, apresentaram resultados para a superfície de energia potencial da molécula de dióxido de carbono calculada a partir da Teoria de Perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2). Assim, valores do segundo coeficiente de virial daquela espécie a diferentes temperaturas foram calculados e comparados com resultados provenientes de outras simulações (STEINEBRUNNER *et al.*, 1998 apud BOCK *et al.*, 2000; BUKOVSKI *et al.*, 1999 apud BOCK *et al.*, 2000) e também com dados experimentais. Os resultados obtidos foram similares àqueles de Bukovski e colaboradores (1999), porém, com melhores aproximações dos dados experimentais para baixas temperaturas.

Em 2001, Melle-Franco e colaboradores, também estudando a molécula de dióxido de carbono, analisaram características da adsorção desta espécie sobre uma superfície de óxido de estanho (SnO₂) – plano (1 1 0). Para isto, métodos *ab-initio* – no nível Hartree-Fock – e também DFT, foram utilizados. Uma vez que os resultados foram analisados qualitativamente, os dois métodos não tiveram sua eficiência preditora comparada. Os autores reportaram que essa adsorção se dá com o eixo molecular perpendicular à superfície do óxido e que a molécula apresenta uma leve distorção quando comparada à forma encontrada na fase gasosa. Para baixos graus de cobertura, o CO₂ forma espécies carbonato metaestáveis e, com graus de cobertura um pouco maiores – 1/5 ou 1/3 – as interações repulsivas laterais desestabilizam o complexo, impedindo a adsorção.

O método *ab-initio* foi utilizado por Cruz e Souza (2010) para obtenção de propriedades termodinâmicas dos fármacos enalapril e captopril, como coeficientes de partição, energias de formação, capacidade calorífica etc.. Resultados mostraram que, baseando-se apenas nas propriedades físico-químicas, os dois fármacos possuem a mesma capacidade de interação com o sítio ativo da Enzima Conversora de Angiotensina (ECA). Porém, estudos encontrados na literatura (PATRICK, 1998 apud CRUZ e SOUZA, 2010) demonstraram maior eficiência de ligação com a enzima para o enalapril. Desta forma, os autores discorrem sobre a necessidade de considerar não só as propriedades analisadas como também as interações hidrofóbicas entre o fármaco e a macromolécula.

2.1.1.1 – Teoria Hartree-Fock (HF)

Seu princípio baseia-se na suposição de que a função de onda descritiva do sistema molecular pode ser representada como um produto antissimétrico de N funções de onda de um único elétron – os chamados spin-orbitais moleculares $\phi_i(i)\sigma(i)$, onde $\phi_i(i)$ representa um orbital espacial do elétron i e $\sigma(i)$ é a função spin $\alpha(i)$ ou $\beta(i)$ – substituindo a função de

onda primordial, que depende das coordenadas dos N elétrons presentes no sistema. Este produto é conhecido como Determinante de Slater e é definido como:

$$\Psi \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \dots & \phi_1(n)\alpha(n) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_1(n)\beta(n) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) & \dots & \phi_2(n)\alpha(n) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) & \dots & \phi_2(n)\beta(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_m(1)\beta(1) & \phi_m(2)\beta(2) & \dots & \phi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix}$$

Propriedades matemáticas dos determinantes, como a mudança de sinal que se dá ao intercambiar suas linhas ou colunas ou ainda ter seu valor anulado ao possuir duas linhas iguais são adequadas, uma vez que correspondem, respectivamente:

- (i) à antissimetria exigida para a função de onda frente a uma troca de coordenadas de dois elétrons e;
- (ii) ao Princípio de Exclusão de Pauli, que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico.

Esta representação, porém, vai além da conveniência matemática, uma vez que a Mecânica Quântica especifica que a localização de um elétron não é determinística, mas consiste em uma densidade de probabilidade. O determinante de Slater, assim especificado, representa todas as possibilidades de localização do elétron no sistema molecular.

Simplificadamente, o princípio variacional afirma que a energia de uma função de onda exata corresponde ao menor valor possível para o sistema eletrônico representado por esta função. Assim, ela serve como limite inferior para a energia calculada para qualquer outra função de onda antissimétrica e normalizada (FORESMAN; FRISCH, 1996). Desta forma, encontrar uma função de onda adequada utilizando a Teoria Hartree-Fock consiste na determinação de coeficientes que minimizem a energia da função de onda resultante.

Dentre suas vantagens, pode-se destacar não só sua capacidade de apresentar uma solução aproximada para sistemas multieletrônicos, como também servir de um bom ponto de partida para métodos computacionalmente mais dispendiosos. Em contrapartida, seu uso é limitado a pequenos sistemas de não mais que 50 átomos e o tempo de processamento é altamente dependente da base utilizada (GOTWALS JR; SENDLINGER, 2007). Além disto, uma vez que negligencia as correlações eletrônicas – um determinado elétron “percebe” um campo médio de influência dos outros elétrons presentes na estrutura e não interações

individuais dos pares eletrônicos – os resultados apresentam desvios consideráveis, principalmente para o cálculo de energias de reações e dissociações de ligação (MORGON; COUTINHO, 2007). Embora o método não seja rigorosamente projetado para a predição de grandezas termodinâmicas, avaliações de mudanças de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs podem ser encontradas na literatura.

Torres e Hovell (2006) utilizaram a metodologia Hartree-Fock e também o funcional híbrido B3LYP, baseado na Teoria do Funcional da Densidade, para determinar constantes de velocidade de reação em sistemas bromomercúriaes. Propriedades de formação, como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs foram obtidas pelos métodos mecânico-quânticos, o que permitiu o cálculo de energias de ativação, fatores pré-exponenciais e, utilizando a equação de Arrhenius, as constantes de velocidade das reações. As propriedades foram, então, comparadas com valores experimentais e os resultados do estudo levaram os autores a considerarem a metodologia adequada. O método baseado na Teoria do Funcional da Densidade mostrou-se mais adequado para a previsão das propriedades analisadas.

Em contrapartida, ao comparar energias de dissociação da ligação O-H (BDE) e potenciais de ionização vertical do fenol e outros trinta e sete compostos fenólicos *orto*, *para* e *meta*-substituídos, usando métodos *ab-initio* (HF, MP2, MP3 e MP4) e a Teoria do Funcional da Densidade – com o funcional híbrido B3LYP – Klein e Lukes (2006) encontraram melhor concordância entre dados teóricos e experimentais para a Teoria Hartree-Fock. Os autores relatam que métodos baseados na Teoria de Perturbação MP2, MP3 e MP4 subestimaram significativamente variações indutivas nas BDEs e não conseguiram representar adequadamente efeitos dos substituintes em relação às posições *para* e *meta*. Os resultados destas grandezas foram coincidentes ao serem calculados pelos métodos HF e DFT/B3LYP, porém os potenciais de ionização foram subestimados pela abordagem DFT, apresentando boa concordância com valores experimentais ao serem estimadas pelo método HF.

A otimização das geometrias moleculares e a obtenção de curvas de energia potencial dos dímeros de tetrahydrofurano e tetrahydropirano foram realizadas usando-se a teoria Hartree-Fock (SILVA, 2007). A partir dessas curvas, constantes espectroscópicas vibracionais foram obtidas para as duas espécies. A autora constatou que tais constantes calculadas a partir do método mecânico-quântico, para o tetrahydrofurano, são concordantes com os valores experimentais reportados na literatura. Já para o tetrahydropirano, até a data de publicação do trabalho, não estavam disponíveis dados experimentais. Essas duas situações ilustram bem a utilização de dados provenientes de simulações computacionais. Dados de simulações são confrontados com dados experimentais disponíveis e, pela possível maior

abrangência das propriedades calculadas, eleva-se o nível de compreensão do comportamento do sistema estudado. Por outro lado, a disponibilidade de dados provenientes de métodos computacionais já validados para grandezas não disponíveis experimentalmente levando igualmente a um maior entendimento das espécies químicas.

2.1.2 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Enquanto nos métodos *ab-initio* as propriedades de um sistema eletrônico, como sua energia, são derivadas da função de onda representativa deste sistema, a Teoria do Funcional da Densidade considera que as propriedades podem ser derivadas do funcional – função de uma função, de modo simplista – da densidade eletrônica $\rho(\vec{q})$ do sistema eletrônico sob investigação. O uso desta variável básica ficou legitimamente estabelecido pelos teoremas publicados por Hohenberg e Kohn (1964) que demonstram a existência de um único funcional que determina exatamente a energia do estado padrão e a densidade eletrônica. Embora demonstrando a existência desse funcional, sua forma não foi apresentada. No ano seguinte, Kohn e Sham desenvolveram um método para a determinação de um funcional da energia cinética exato (KOHN; SHAM, 1965), permitindo a realização de cálculos DFT, a partir da equação:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.1.4)$$

em que a energia cinética do sistema, resultante do movimento de seus elétrons, é representada pela parcela E^T , a energia potencial, devido à atração núcleo-elétron e à repulsão entre núcleos, é considerada no termo E^V , E^J representa a interação repulsiva entre elétrons e E^{XC} , chamado de termo de correlação e troca, considera as interações restantes entre elétrons. A antissimetria da função de onda mecânico-quântica e a interação dinâmica no movimento individual dos elétrons dão origem a este termo (FORESMAN; FRISCH, 1996).

O termo de correlação e troca é inteiramente determinado, segundo Hohenberg e Kohn, pela densidade eletrônica, sendo aproximado como uma integral sobre as densidades de spin e, possivelmente, seus gradientes (HOHENBERG; KOHN, 1964). A equação a seguir mostra que esta parcela da energia é, usualmente, dividida em funcionais conhecidos como funcional de correlação (E^C) e funcional de troca (E^X):

$$E^{XC} = E^X + E^C \quad (2.1.5)$$

Tais funcionais podem ser dependentes apenas da densidade eletrônica – neste caso, são chamados funcionais locais – como também desta e de seu gradiente, sendo, então, conhecidos como funcionais corrigidos pelo gradiente.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de melhorar os funcionais para descreverem as propriedades dos sistemas eletrônicos de forma mais precisa (CHONG, 1997; DUNLAP *et al.*, 1979). As principais aproximações para os funcionais podem ser classificadas, em linhas gerais, em:

- 1) Aproximação de Densidade Local (LDA): trata a densidade eletrônica localmente, considerando-a homogeneamente distribuída no sistema estudado;
- 2) Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA): utilizada para o estudo de sistemas que possuem elétrons desemparelhados;
- 3) Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA): considera a energia de correlação e troca como função da densidade eletrônica e do seu gradiente;
- 4) Funcionais híbridos: consiste na junção de cálculos de energia de troca através do método Hartree-Fock com as energias de troca e correlação avaliadas com a DFT.

A implementação computacional eficiente da correlação eletrônica pode ser destacada como a grande vantagem da Teoria do Funcional da Densidade, o que possibilita a melhor descrição de sistemas complexos do que o pode fazer a teoria Hartree-Fock. Pode-se ainda estimar com relativa precisão propriedades como dureza e maciez (VIANNA *et al.*, 2004), potencial químico, reatividade e eletronegatividade. Segundo Morgon e Coutinho (2007), a opinião de autores que trabalham no desenvolvimento de funcionais de troca e correlação é que dificilmente haverá um funcional universal que apresente bons resultados independentemente do objetivo para o qual foi criado. A proposta para este termo deve, então, estar condicionada ao tipo de propriedade que se deseja calcular.

Marstokk *et al.* (2000), utilizando o programa Gaussian94® e os métodos HF, MP2 e DFT/B3LYP investigaram as frequências vibracionais e constantes rotacionais da acrilamida ($\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$). Os resultados demonstraram que, devido à grande concordância entre a estrutura molecular otimizada pela abordagem DFT/B3LYP e aquela reportada na literatura, cálculos da constante rotacional e das frequências vibracionais para isômeros da acrilamida foram melhor previstos pela Teoria do Funcional da Densidade.

Em 2005, Cobos reportou resultados de cálculos de entalpia de formação a 1 atm e 298,15 K para o 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane em fase gasosa. Tais cálculos foram realizados no programa Gaussian98® utilizando os funcionais B3LYP, B1LYP, B3PW91, mPW1PW91 e PBE1PBE, representantes da abordagem DFT. Os maiores desvios entre grandezas teórica e experimental foram encontrados quando se utilizou o funcional híbrido B3LYP e os dados fornecidos pelo funcional PBE1PBE foram os mais concordantes quando comparados à entalpia de formação experimental.

Entalpias de formação e de dissociação de ligação química para os compostos hidroperóxidos metil-fluorados CH_2FOOH , CHF_2OOH , CF_3OOH , CF_2ClOOH e CFC_2OOH foram estimadas por El-Taher (2006) utilizando o método *ab-initio* pós-Hartree-Fock MP2 e também o funcional híbrido B3LYP, baseado na DFT. Os resultados deste trabalho mostraram que a progressiva substituição de átomos de hidrogênio no grupo metil por átomos de flúor aumentam as entalpias de dissociação das ligações O-H, O-O e C-O, o que foi explicado pela estabilidade dos grupos metílicos flúor-substituídos. Os autores reportam melhores concordâncias entre os dados experimentais de entalpia de formação e aqueles calculados pelo funcional B3LYP, em comparação com os métodos MP2 e MP4. O método baseado na DFT é ainda considerado mais eficiente em virtude não só de melhores aproximações entre dados teóricos e experimentais, como também do baixo custo computacional apresentado.

2.1.2.1 – Funcional híbrido B3LYP

Ao implementar um esquema mais simplificado para o cálculo de propriedades dos sistemas moleculares, como energias de ionização, comprimentos de ligação, frequências vibracionais etc., os funcionais híbridos apresentam melhores resultados que os métodos *ab-initio* sem levar a um grande adicional no custo computacional. A inclusão de uma mistura das energias de troca do método HF com energias de correlação, como uma combinação de cinco funcionais (Becke, Slater, $E_{\text{HF}}^{\text{XC}}$, Lee-Yang-Par (LYP) e VWN3) deu origem a um funcional híbrido amplamente usado em trabalhos da última década, conhecido como B3LYP. Desta forma, a energia de correlação dada por este funcional pode ser descrita por (FORESMAN; FRISCH, 1996):

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0(E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_X \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_C(E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}) \quad (2.1.6)$$

na qual tem-se os funcionais de troca LDA, ($E_{\text{LDA}}^{\text{X}}$), de Becke ($\Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}}$) e de Hartree-Fock (E_{HF}^{X}) e os funcionais de correlação $E_{\text{LYP}}^{\text{C}}$ e $E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}$. Além disto, os parâmetros c_0 , c_X e c_C permitem, a partir de valores empiricamente determinados, escalonar a ponderação entre os funcionais de troca HF e LDA (c_0), a correção de gradiente de Becke (c_X) e corrigir, via funcional de correlação de Lee-Yang-Par, o funcional VWN3 (c_C). Inicialmente, tais parâmetros foram determinados por Becke a partir de energias do conjunto de moléculas G1 e foram reportados como $c_0 = 0,20$, $c_X = 0,72$ e $c_C = 0,81$ (FORESMAN; FRISCH, 1996). Em 2001, o funcional B3LYP foi reparametrizado por Reiher e colaboradores, chegando ao valor 0,15 para o parâmetro c_0 . Trabalhos posteriores comprovaram que tais parâmetros dependem

da propriedade sob investigação, podendo variar de 0,30 para obtenção de energias de excitação a 0,05 nos deslocamentos químicos em análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (MORGON; COUTINHO, 2007).

Dorofeeva e Yungman (2002), utilizando o funcional híbrido B3LYP, calcularam as entalpias de formação a 298,15 K para as espécies químicas bifenil, 2,2-diclorobifenil e 4,4-diclorobifenil. Ao compararem os resultados com valores experimentais da energia de formação, constataram que os valores preditos para o bifenil e 4,4-diclorobifenil encontram-se em boa concordância. Os autores ainda sugerem uma subestimação muito provável do valor experimental para a entalpia de formação do 2,2-diclorobifenil, uma vez que os valores simulados para todos os seus isômeros são, aproximadamente, 2 kcal/mol maiores que o valor calorimétrico reportado na literatura.

Vários compostos derivados de *orto* e *meta*-substituições do cromanol-6 (C₉H₁₁O₂) tiveram suas entalpias de dissociação da ligação O-H (BDE) calculadas através do funcional híbrido B3LYP (NAJAFI *et al.*, 2011). A comparação das entalpias de tais moléculas com a do cromanol-6 não substituído indica que grupos eletrofílicos aumentam o valor desta energia enquanto grupos nucleofílicos a reduzem. Além disso, os autores reportam correlações diretas entre valores de entalpia de dissociação de ligação com o comprimento de ligação fenólica C-O para as moléculas *meta*-substituídas analisadas.

2.1.3 – Métodos compostos

A combinação de métodos de alto nível teórico e pequena base com aqueles de menores níveis de teoria e conjunto de bases maiores dá origem a métodos *ab-initio* pós-Hatree-Fock que são usados, normalmente, para o cálculo de grandezas termodinâmicas dos sistemas eletrônicos. Tais métodos apresentam melhor concordância com dados experimentais, porém, trazem como desvantagem o maior tempo de processamento e alta requisição de memória das máquinas que rodam os trabalhos, inviabilizando, por vezes, a análise de sistemas muito extensos.

Diversas etapas estão presentes ao desenvolver-se um modelo teórico (MORGON; COUTINHO, 2007): (i) otimização de geometria molecular; (ii) cálculo de energia, no nível HF; (iii) cálculo da energia de correlação eletrônica e; (iv) cálculo das energias vibracionais, rotacionais e translacionais. A utilização de um conjunto de bases completo resultaria nos valores exatos das parcelas de energia calculadas nas diferentes etapas. Porém, cada uma destas propriedades apresenta um modo próprio de convergência em relação ao conjunto de bases, possibilitando variadas possibilidades para os esquemas de cálculos. Geometrias

moleculares podem ser otimizadas com métodos de correlação de relativo baixo custo computacional, a partir de bases não muito estendidas. Uma vez que as energias rotacionais e translacionais dependem apenas da geometria e da massa molecular, tais parcelas também são de fácil estimativa. A parcela de energia devida à contribuição vibracional é de mais difícil obtenção, porém, apresenta um desvio sistemático, o que torna este cálculo passível de correção pela aplicação de um fator empírico de escala. É a implementação destas etapas, utilizando os devidos níveis teóricos e conjuntos de bases apropriados que forma os diversos métodos conhecidos como Métodos Compostos.

2.1.3.1 – Modelos Gaussian (Gn)

Criados por Pople, Curtiss e colaboradores, são os modelos de mais ampla utilização no cálculo de propriedades termodinâmicas. A suposição de aditividade de correções de funções de polarização e difusas nos resultados apresentados por um sistema de base de referência para estimar valores calculados com funções de alto nível constitui sua principal característica (POPLE *et al.*, 1989; CURTISS *et al.*, 1990; LIMA; MORGON, 2010).

2.1.3.1.a – Gaussian-1 (G1)

A primeira proposta neste sentido é conhecida como Gaussian-1 (G1) (POPLE *et al.*, 1989), que inclui funções difusas, de polarização e efeitos de correlação residual no cálculo da energia do sistema. Simplificadamente, as etapas que constituem esta metodologia são:

- (i) otimização de estrutura molecular, no nível HF, com base 6-31G(d) e subsequente cálculo de frequências vibracionais harmônicas escalonadas pelo fator 0,8929 que são utilizadas para o cálculo da energia vibracional de ponto zero (ZPE);
- (ii) a partir da estrutura encontrada no passo anterior, procede nova otimização da geometria de equilíbrio, desta vez utilizando a Teoria de Perturbação de Moller-Plesset até segunda ordem, designada por MP2(full)/6-31G(d);
- (iii) nova otimização, considerando apenas a correlação entre os elétrons de valência, novamente utilizando a Teoria de Perturbação de Moller-Plesset, porém, até quarta ordem, sendo designada MP4/6-311(d,p);
- (iv) primeira correção da energia, a partir da inclusão de funções difusas, a partir de:
$$\Delta E^+ = E[MP4/6-311+G(d,p)] - E[MP4/6-311G(d,p)] \quad (2.1.7)$$
- (v) segunda correção de energia através de funções difusas em átomos mais pesados, através de MP4/6-311(2df,p):

$$\Delta E(2df) = E[MP4/6 - 311G(2df, p)] - E[MP4/6 - 311G(d, p)] \quad (2.1.8)$$

Caso esta energia seja positiva, o que indica que a polarização adicional produziu uma estrutura cuja energia é mais elevada que a anterior, esta correção é considerada, automaticamente, como zero;

- (vi) o erro possivelmente proveniente do truncamento da série perturbativa de quarta ordem é corrigido pela utilização da Interação de Configuração Quadrático:

$$\begin{aligned} \Delta E(QCI) = & E[QCISD(T)/6 - 311G(d, p)] \\ & - E[MP4/6 - 311G(d, p)] \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

- (vii) nova correção de energia, desta vez para suprimir deficiências remanescentes do conjunto de bases, através da relação empírica:

$$\Delta E^{HLC} = -0,00019n_{\alpha} - 0,00595n_{\beta} \quad (2.1.10)$$

onde n_{α} e n_{β} são o número de elétrons de spins alfa e beta, respectivamente, na molécula. Os parâmetros da equação 2.10 são derivados de diferenças encontradas entre a energia exata da molécula de hidrogênio e as energias HF e QCI, usando o conjunto de base 6-311(d,p);

Finalmente, a energia G1 pode ser calculada por:

$$E^{G1} = E[MP4/6 - 311G(d, p)] + \Delta E^+ + \Delta E^{2df} + \Delta E^{QCI} + \Delta E^{HLC} + ZPE \quad (2.1.11)$$

2.1.3.1.b – Gaussian-2 (G2)

Visando corrigir algumas deficiências e suposições da teoria G1, surgiu a segunda geração deste grupo de métodos, conhecido por Gaussian-2 (G2) (CURTISS *et al.*, 1991; CURTISS *et al.*, 1992). Tais correções estão presentes desde a suposição de aditividade das contribuições das funções difusas e das funções de polarização até valores de parâmetros de correção da variação de energia (MORGAN; COUTINHO, 2007). Uma correção composta por duas partes calculadas com a Teoria de Perturbação de segunda ordem é adicionada à energia G1:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 \quad (2.1.12)$$

O termo Δ_1 corrige a não-aditividade da separação de efeitos das funções difusas e polarizadas:

$$\begin{aligned} \Delta_1 = & E[MP2/6 - 311 + G(2df, p)] - E[MP2/6 - 311G(d, p)] \\ & - E[MP2/6 - 311 + G(d, p)] + E[MP2/6 - 311G(d, p)] \\ & - E[MP2/6 - 311G(2df, p)] + E[MP2/6 - 311G(d, p)] \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

Já o termo Δ_2 corrige funções de polarização adicionais, através do cálculo:

$$\Delta_2 = E[MP2/6-311+G(3df,2p)] - E[MP2/6-311+G(2d,p)] \quad (2.1.14)$$

Além disto, a correlação empírica, mostrada na etapa (vii) da metodologia G1, recebe a adição do termo $0,00114n_\beta$, ficando, assim:

$$\Delta E^{HLC} = -0,00019n_\alpha - 0,00481n_\beta \quad (2.1.15)$$

Diferentemente do método G1, os termos da equação 2.1.15 são encontrados ao considerar não só as diferenças na energia de atomização da molécula de H_2 , mas também um conjunto de 55 moléculas cujos valores experimentais são conhecidos. Este conjunto é conhecido como conjunto de teste G2 e, devido a esta modificação, o método G2 não é consistente em tamanho.

2.1.3.1.c – Gaussian-3 (G3)

Os métodos de correlação MP4 e QCISD(T) formam a base para os cálculos de energia na proposta Gaussian-3 (G3) (CURTISS *et al.*, 1998; CURTISS *et al.*, 2001). Nesta, o conjunto de bases 6-31G(d) substitui o conjunto 6-311G(d,p) utilizada nas propostas anteriores. Utilizando uma seqüência de etapas, como nos modelos G1 e G2, pode-se considerar as modificações:

a) o termo ΔE^+ , da quarta etapa do cálculo G1, é substituído por:

$$E[MP4/6-31+G(d)] - E[MP4/6-31G(d)] \quad (2.1.16)$$

b) o termo de correção apresentado na quinta etapa do cálculo G1 aparece, para a proposta G3, como:

$$\Delta E(2df) = E[MP4/6-31G(2df,p)] - E[MP4/6-31G(d)] \quad (2.1.17)$$

c) o termo responsável pelas correções de efeitos de correlação acima de quarta ordem, presentes na etapa (vi) do método G1, fica:

$$\Delta E(QCI) = E[QCISD(T)/6-31G(d)] - E[MP4/6-31G(d)] \quad (2.1.18)$$

d) a não-aditividade de funções difusas e polarizadas, apresentadas no método G2 como Δ_1 , aqui chamada $\Delta(+2df)$ para átomos do primeiro período e $\Delta(+3d2f)$ para os átomos do segundo período da Tabela Periódica, é calculada como:

$$\begin{aligned} \Delta(+2df) = & E[MP2(full)/6-31G(2df,p)] \\ & - E[MP2/6-31G(2df,p)] - E[MP2/6-31+G(d)] \\ & + E[MP2/6-31G(d)] \end{aligned} \quad (2.1.19)$$

Ou

$$\begin{aligned}\Delta(+3d2f) &= E[MP2(full)/6 - 31G(3d2f, p)] \\ &- E[MP2/6 - 31G(3d2f, p)] - E[MP2/6 - 31 + G(d)] \\ &+ E[MP2/6 - 31G(d)]\end{aligned}\quad (2.1.20)$$

e) o termo de correção empírico foi apresentado como:

$$\Delta^{HLC} = -An_{\beta} - B(n_{\alpha} - n_{\beta}) \quad (2.1.21)$$

com n_{α} maior que n_{β} e parâmetros A e B definidos a partir de 299 energias relativas – conhecidas como conjunto de teste G2/3 ou G2/97) – e com valores reportados como A = 0,006386 e B = 0,002977 para moléculas e A = 0,006219 e B = 0,00185 para átomos e íons monoatômicos (MORGON; COUTINHO, 2007).

Assim, a energia G3 pode ser computada a partir da expressão:

$$\begin{aligned}E^{G3} &= E[MP4/6 - 31G(d)] + \Delta E^{+} + \Delta E(2df) \\ &+ \Delta E(+2df)/(+3d2f) + \Delta E(QCI) + \Delta^{HLC}\end{aligned}\quad (2.1.22)$$

Da mesma forma que o método G2, a inclusão do conjunto de teste para a metodologia G3 a torna não-consistente em tamanho.

2.1.3.1.d – Gaussian-4 (G4)

Uma abordagem alternativa para o cálculo de propriedades termodinâmicas foi reportada no trabalho de Curtiss e colaboradores (2007). Com o intento de apresentar maior acuracidade que a proposta anterior – conhecida como Gaussian-3 – este método baseia-se em modificações na teoria G3 que levam ao cancelamento de erros provenientes das etapas de cálculo daquele método, assim como em um conjunto perfeitamente definido de parâmetros. Tais modificações podem ser descritas pelas etapas:

- a) a estrutura eletrônica de equilíbrio é obtida a partir do funcional B3LYP/6-31G(2df, p);
- b) a geometria de equilíbrio otimizada na etapa anterior é utilizada para o cálculo de frequências vibracionais, também usando-se o B3LYP/6-31G(2df, p), e um fator de escala de 0,9854. Tais frequências corrigidas são usadas para o cálculo da energia de ponto zero (ZPE) que, por sua vez, é utilizada na determinação da energia eletrônica da estrutura (E_0);
- c) o limite de energia HF é então calculada usando-se:

$$E_{HF/ aug-cc-pVnZ} = E_{HF/ limit} + B * \exp(-\alpha n)$$

em que n é o número de contrações na camada de valência do conjunto de bases e α é um parâmetro ajustável;

- d) Vários cálculos de energia de correlação são realizados:

i) correção para funções difusas:

$$\Delta E(+) = E[MP4/6 - 31 + G(d)] - E[MP4/6 - 31G(d)];$$

ii) correção para funções de polarização de mais altas ordens:

$$\Delta E(2df, p) = E[MP4/6 - 31G(2df, p)] - E[MP4/6 - 31G(d)];$$

iii) correção para efeitos de correlação além da Teoria da Perturbação de 4ª ordem, usando uma teoria “*coupled-cluster*”:

$$\Delta E(CC) = E[CCSD(T)/6 - 31G(d)] - E[MP4/6 - 31G(d)];$$

iv) correção para efeitos de conjuntos de bases maiores e para a não aditividade causada pela separação das funções difusa e polarizadas de mais alta ordem:

$$\begin{aligned} \Delta E(G3L \arg eXP) = & E[MP2(full)/G3L \arg eXP] - E[MP2/6 - 31G(2df, p)] + \\ & - E[MP2/6 - 31 + G(d)] + E[MP2/6 - 31G(d)] \end{aligned}$$

v) cálculo da energia combinada a partir da energia MP4/6-31G(d) e das quatro correlações obtidas no item (iv):

$$\begin{aligned} \Delta E(combined) = & E[MP4/6 - 31G(d)] + \Delta E(+) + \Delta E(2df, p) + \Delta E(CC) + \\ & + \Delta E(G3L \arg eXP) + \Delta EHF + \Delta E(SO) \end{aligned}$$

Na qual, $\Delta E(HF)$ é a diferença entre $E(HF/G3LargeXP)$, calculada no item (iv) e $E(HF/limit)$, calculada no item (iii);

(vi) correção de alta ordem para eventuais deficiências no cálculo de energia:

$$E_e(G4) = E(combined) + E(HLC)$$

Onde a forma de $E(HLC)$ é parecida com aquela calculada na teoria G3, acrescida dos parâmetros A' e E ;

(vii) a energia total a 0 K é dada por:

$$E_0(G4) = E_e(G4) + E(ZPE)$$

2.1.3.2 – Métodos de Conjunto de Base Completo (CBS)

O nome desta classe de métodos refere-se à observação fundamental de serem os maiores erros nos cálculos de propriedades termodinâmicas usando métodos *ab-initio* advindos do truncamento do conjunto de bases utilizado (OCHTERSKI *et al.*, 1996). Da mesma forma que nos métodos Gaussian, a energia total é calculada a partir de várias etapas estipuladas com base na constatação de que as sucessivas contribuições na energia provenientes das teorias de perturbação de ordens superiores decrescem, enquanto o custo computacional aumenta rapidamente. Assim, esta tendência observada é traduzida pela

utilização de conjuntos de base progressivamente menores à medida que o nível teórico aumenta. Além disto, há uma extrapolação baseada na expansão de Moller-Plesset: $E = E^0 + E^1 + E^2 + E^3 + E^4 + E^5 + \dots$. Os dois primeiros termos à direita dessa expressão representam a energia Hartree-Fock e, pode-se desta forma, escrever:

$$E = E^{HF} + E^2 + E^{3 \rightarrow \infty} \quad (2.1.23)$$

em que o termo $E^{3 \rightarrow \infty}$ condensa todas as contribuições iguais ou superiores às de terceira ordem.

2.1.3.2.a – CBS-QB3

Vários métodos compõem a família CBS. Para a proposta conhecida como CBS-QB3 (OCHTERSKI et al., 1996) tem-se, de forma simplificada, as seguintes etapas:

- (i) otimização de geometria através do funcional B3LYP/6-311G(d,p);
- (ii) correção de energia considerando os orbitais internos e de valência, $\Delta E(\text{caroço})$, para estruturas contendo o átomo de sódio, através de uma expressão derivada da população de Mulliken;
- (iii) cálculo de SCF a partir de HF/6-311+G(2p), HF/6-311+G(2df) e HF/6-311+G(3d2f);
- (iv) frequências vibracionais calculadas a partir de B3LYP/6-311G(2d,d,p) e fator de escalonamento 0,9900;
- (v) cálculo de energias de segunda ordem utilizando CBS2/6-311+G(2p), CBS2/6-31+G(2df) e CBS2/6-311+G(3d2f);
- (vi) termo de ordem igual ou superior à terceira – correspondente ao último termo da equação 2.1.22 – calculado a partir de MP4(SDQ)/6-31+G(d(f),d,p) e CCSD(T);
- (vii) correção empírica, devido à contaminação de spin, por $\Delta E_{\text{spin}} = 9,54 \Delta |S|^2$, em que S é a integral de sobreposição absoluta entre os spin- orbitais α e β mais similares.

A entalpia de formação do perfluoropropano a 298,15 K foi calculada por Ventura e Segovia (2005), utilizando o Gaussian98® a partir de métodos compostos G3, CBS-Q e CBS-4 e também dos métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade B3PW91, BPE e B972. Os vários métodos aplicados apresentaram diferentes resultados – embora próximos – para a entalpia de formação do composto estudado, porém, sem concordância com o mais recente valor experimental reportado à época. Os autores, então, utilizando uma metodologia baseada em reações isodésmicas, calcularam a entalpia de formação do perfluoropropano e este

valor apresentou melhor aproximação com os resultados provenientes dos cálculos mecânico-quânticos. Além disto, houve também melhor concordância com um segundo valor experimental reportado na literatura. Baseados nestes fatos, os autores sugeriram que o valor experimental mais recente àquela época fosse revisado. Neste estudo, ainda pode-se verificar a melhor concordância entre dados teóricos provenientes do método G3 com o valor experimental original e aquele resultante da metodologia utilizando reações isodésmicas.

Zheng *et al.* (2011) calcularam entalpias de dissociação da ligação P=O de quarenta e duas espécies químicas utilizando os métodos *ab-initio* pós-Hartree-Fock G3, G3B3, CBS-Q, CBS-4M, CCSD(T) e MP2, presentes no programa Gaussian03®. Ao compararem os resultados com dados experimentais, verificaram que os métodos MP2 e CCSD(T), além de um alto custo computacional, apresentavam maiores discrepâncias, tendo o método MP2 superestimado os valores de entalpia de dissociação de ligação. Os autores reportam boa concordância entre os métodos G3, G3B3, CBS-Q e CBS-4M, com o primeiro destes apresentando, em geral, menores desvios entre os valores experimentais e teóricos. Os dados de entalpia de dissociação da ligação P=O foram então usados para a análise do poder preditor de dezoito métodos baseados na DFT. A análise dos resultados sugerem que o funcional B3P86 é o mais indicado para o cálculo de entalpias de dissociação de ligação para os compostos fósforo-substituídos estudados. Os autores também mencionam o fraco desempenho do funcional híbrido B3LYP, que apresentou os maiores desvios.

Em 2010, Lima e Morgon realizaram uma comparação entre os métodos compostos CBS-4M, CBS-QB3, G2, G2(MP2), G3 e G3(MP2). Estes métodos mecânico-quânticos foram utilizados para o cálculo de afinidades protônica e eletrônica de cinquenta espécies químicas. O tratamento estatístico dos resultados revelaram que o método CBS-QB3 foi o mais adequado, não só pela melhor concordância com valores experimentais como também pelo custo computacional apresentado, em comparação às outras metodologias avaliadas.

2.2 – Análise termodinâmica

A transformação de matérias-primas em produtos de maior valor agregado mediante uma reação química é uma das atividades industriais de maior relevância para uma economia capitalista. Assim, importante se torna a compreensão de fatores envolvidos no projeto e operação de equipamentos destinados às reações, sendo um dos primordiais o efeito que variáveis controláveis, como temperatura, pressão, fluxos e composição da corrente de

alimentação etc., têm sobre o grau de avanço de uma reação. É evidente que, no desenvolvimento de processos químicos industriais, deve-se levar em conta as características do equilíbrio químico e as taxas das reações envolvidas. Ainda que muitos processos industriais não se encontrem no equilíbrio, as condições de equilíbrio químico do sistema podem influenciar na escolha de condições operacionais. Pode ainda determinar a viabilidade de um novo processo ou avaliar, para um processo já estabelecido, as modificações pretendidas e/ou realizadas para sua melhoria.

O estado de equilíbrio químico de um sistema fechado é definido, para temperatura e pressão pré-estabelecidas, como aquele em que a energia livre de Gibbs total é um mínimo:

$$(dG^{Total})_{T,P} = 0 \quad (2.2.1)$$

Este comportamento é ilustrado na Figura 2.1, onde se considera um sistema em que espécies químicas são colocadas em contato. Desta forma, a energia livre de Gibbs total da mistura deve diminuir para qualquer transformação química que venha a ocorrer, mantidas constantes a temperatura e pressão do sistema. Para que este mínimo seja atingido, quaisquer modificações que ocorram no sistema devem seguir as direções indicadas pelas setas na figura e, neste ponto de mínimo, tem-se o grau de avanço que caracteriza o equilíbrio químico do sistema. Pode-se então, a partir da figura, estabelecer que, no equilíbrio químico:

- A energia livre de Gibbs total é mínima;
- Sua derivada é numericamente nula.

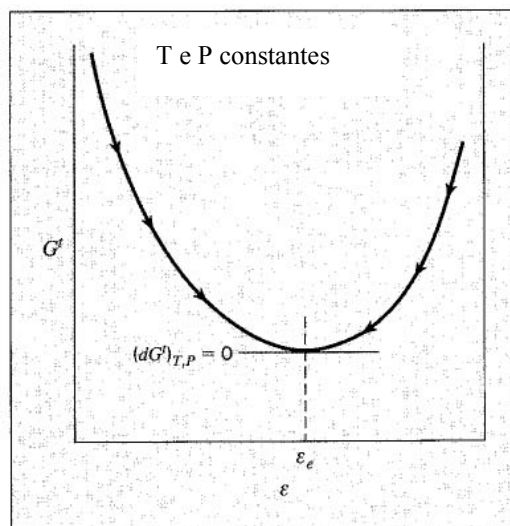


Figura 2.1 – Energia livre de Gibbs total em função da coordenada de reação. Fonte: SMITH, J. M., VAN NESS, H. V., ABBOTT, M. M. *Int.to Chemical Engineering Thermodynamics*. 6th ed. McGraw-Hill: Singapore, 2001.

Para sistemas monofásicos, tem-se:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.2.2)$$

na qual, n é número de mols total presente no sistema, V , P e T são, respectivamente, o volume, a pressão e a temperatura, S é a entropia e μ_i é o potencial químico da espécie “ i ”. Caso o número de mols de uma determinada espécie química sofra variações devido a uma única reação química, a Equação 2.2.2 pode ser reescrita como:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \nu_i \mu_i d\varepsilon \quad (2.2.3)$$

em que, ν_i e ε são, respectivamente, o coeficiente estequiométrico da espécie “ i ” – tomado com sinal positivo para produtos e negativo para reagentes – e o grau de avanço da reação, definido como:

$$\varepsilon = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad (2.2.4)$$

O lado direito da Equação 2.2.3 representa uma diferencial exata, uma vez que (nG) é uma função de estado. Desta forma, pode-se escrever:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial \varepsilon} \right]_{T,P} = \left[\frac{\partial G^{Total}}{\partial \varepsilon} \right]_{T,P} \quad (2.2.5)$$

Desta forma, o somatório presente no lado esquerdo da Equação 2.2.5 representa, de uma forma geral, uma taxa de variação da energia livre de Gibbs total do sistema com o grau de avanço da reação, a temperatura e pressão constantes. Uma vez que, no equilíbrio, de acordo com a Equação 2.2.1, a variação da energia livre de Gibbs total deve ser nula, tem-se:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2.2.6)$$

O potencial químico de uma espécie “ i ” relaciona-se com a fugacidade desta espécie em solução segundo a expressão:

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.2.7)$$

em que Γ é função da temperatura.

Para uma espécie pura, em seu estado padrão, à mesma temperatura, pode-se relacionar a energia livre de Gibbs com a fugacidade desta espécie pura como:

$$G_i^0 = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^0 \quad (2.2.8)$$

Tomando-se a diferença entre as Equações 2.2.7 e 2.2.8, tem-se:

$$\mu_i - G_i^0 = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \quad (2.2.9)$$

Assim, a Equação 2.2.6 pode ser reescrita como:

$$\sum_i \nu_i G_i^0 + RT \sum_i \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} = 0 \quad (2.2.10)$$

Ou ainda:

$$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} = K \equiv \exp \left(\frac{-\Delta G_r^0}{RT} \right) \quad (2.2.11)$$

Desta forma, obtendo-se a energia livre de Gibbs de uma reação ocorrendo à temperatura e pressão constantes, tem-se, pela Equação 2.2.11, sua constante de equilíbrio químico. Para um sistema reacional consistindo de N reações ocorrendo a T e P constantes, N equações na forma da expressão acima serão encontradas. Uma vez que a energia livre de Gibbs padrão para cada espécie é uma propriedade de espécie pura em seu estado padrão, a uma pressão constante, dependente somente da temperatura, segue-se que ΔG_r^0 e, conseqüentemente, a constante de equilíbrio também o são.

Dado que a dependência da energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) com a temperatura, conhecida como relação de Gibbs-Helmholtz, é:

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta G^0}{RT} \right] = \frac{-\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.2.12)$$

e que o termo entre colchetes na Equação 2.2.12 pode ser derivado da Equação 2.2.11 como $-\ln(K)$, tem-se:

$$\frac{d}{dT} \ln(K) = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.2.13)$$

A Equação 2.2.13 permite constatar a conseqüência do caráter endotérmico ou exotérmico de uma reação química sobre sua constante de equilíbrio.

Para sistemas reacionais em que a dependência da variação de entalpia padrão pode ser considerada constante ao longo do intervalo de temperatura analisado, a integração da Equação 2.2.13 resulta em uma expressão simples para avaliação de constantes de equilíbrio em função da temperatura. Porém, para sistemas em que a temperatura tem forte influência na variação de entalpia padrão, tal simplificação deve ser, tanto quanto possível, evitada

(FRANCO, T. V. *et al.*, 2008). Desta forma, a avaliação de constantes de equilíbrio ao longo de um intervalo de temperatura deve considerar as correções (SMITH *et al.*, 2001):

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_r) + \int_{T_r}^T cp dT \quad (2.2.14)$$

$$\Delta S^0(T) = \Delta S^0(T_r) + \int_{T_r}^T \frac{cp}{T} dT \quad (2.2.15)$$

nas quais $\Delta H^0(T_r)$ e $\Delta S^0(T_r)$ são as variações de entalpia padrão e entropia padrão à temperatura de referência e cp é o calor específico a pressão constante. Esta variável é apresentada como uma função da temperatura, em que os parâmetros são encontrados empiricamente.

Assim, a variação de energia livre de Gibbs da reação, na temperatura do sistema, pode ser obtida pela relação:

$$\Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(T) - T\Delta S_r^0(T) \quad (2.2.16)$$

2.3 – Calor específico a pressão constante (cp)

O projeto de processos químicos com etapas de conversão de energia requer o conhecimento de propriedades termodinâmicas das espécies presentes no sistema. Se a capacidade calorífica específica, considerando o estado de gás ideal e a equação de estado do fluido são conhecidas, propriedades reais podem ser obtidas a partir de relações matemáticas estabelecidas pela Termodinâmica.

No estado de gás ideal, as moléculas são entidades independentes e, assim, variáveis de estado resultam de contribuições dos modos individuais de movimento de uma molécula. Utilizando os modelos de oscilador harmônico e rotor rígido, o calor específico a pressão constante de uma molécula é dado por:

$$cp^{ig} = R + cp_{transl}^{ig} + cp_{rot}^{ig} + cp_{vib}^{ig} \quad (2.3.1)$$

onde R é a constante dos gases, c_{trans}^{ig} , c_{rot}^{ig} e c_{vib}^{ig} são, respectivamente, os calores específicos associados à translação, rotação e vibração.

As contribuições translacionais e rotacionais para moléculas não-lineares são consideradas idênticas e numericamente iguais a $(3/2)R$ (SPEIS *et al.*, 2000). Dependências de temperatura e das individualidades das moléculas estão incluídas na contribuição vibracional, dada pelo último termo da Equação 2.3.1. Considerando-se v_j como a frequência

vibracional de uma molécula, h como a constante de Planck, k a constante de Boltzmann, c a velocidade da luz e T a temperatura termodinâmica, a temperatura característica desta vibração (Θ_{vj}) e a contribuição vibracional para o calor específico a pressão constante (cp_{vib}^{ig}) podem ser calculadas através das seguintes equações:

$$\Theta_{v_j} = \frac{hc\nu_j}{k} \quad (2.3.2)$$

$$cp_{vib}^{ig} = R \sum_j^{3N-6} \frac{\left(\frac{\Theta_{v_j}}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_{v_j}}{T}\right)}{\left(\frac{\Theta_{v_j}}{T} - 1\right)^2} \quad (2.3.3)$$

Caso as vibrações não-harmônicas, acoplamentos roto-vibracionais e distorções fossem considerados, a Equação 2.3.1 teria um termo adicional. Porém, McDowell e Kruse (1963) demonstraram, ao analisar as várias parcelas para o calor específico do metano, que estes termos representam menos que 0,5% do calor específico calculado pela Equação 2.3.1, sendo, assim, negligenciados sem grandes consequências para o cálculo dessa grandeza.

O tratamento mecânico-quântico resulta, pela minimização da energia de uma estrutura molecular, em uma geometria de equilíbrio e, assim, propriedades derivadas podem ser calculadas. De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, a energia resultante dos movimentos dos núcleos é proveniente de interações entre estes e o potencial médio de elétrons e entre os próprios núcleos. A partir da geometria otimizada, pode-se analisar uma molécula formada por N átomos sob o ponto de vista da mecânica clássica, tratando-a como um sistema mecânico representado por N massas. Ao considerar as mudanças nos comprimentos de ligação ou nos ângulos de valência, frequências vibracionais harmônicas (ω_i [cm^{-1}]) podem ser calculadas pelas equações:

$$\det(GF - \lambda E) = 0 \quad (2.3.4)$$

$$\omega_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi c} \quad (2.3.5)$$

em que E é a matriz unitária, G é a inversa da matriz de energia cinética – cujos elementos são definidos apenas pela geometria molecular – F é a matriz de constantes de força e λ , um autovalor.

Os elementos da matriz F correspondem às derivadas parciais da energia potencial em relação às mudanças de coordenadas, como mostrado em:

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E_p}{\partial R_i \partial R_j} \right) \quad (2.3.6)$$

na qual i e j variam de 1 a $3N-6$.

Como mencionado anteriormente, a geometria molecular e a matriz de energia cinética para um sistema resultam diretamente do seu tratamento mecânico-quântico. Além disto, os elementos da matriz F também são obtidos diretamente pela aplicação de um cálculo SCF (SPEIS *et al.*, 2000).

2.4 – Reforma a vapor do metano (RVM)

O gás natural, basicamente uma mistura de hidrocarbonetos saturados leves em que a espécie predominante é o metano, é, na atualidade, uma das fontes não-renováveis mais viáveis para a produção de energia. Isto se deve por sua abundância na natureza – incluindo o Brasil onde, nos últimos cinco anos, estudos prospectivos têm constatado que as reservas são consideravelmente maiores do que se acreditava – seu menor custo e por ser menos poluente que outros combustíveis fósseis. Por estar no estado gasoso em temperatura ambiente, apresenta eficiência de queima superior à de óleos combustíveis, gasolina ou álcool. Também se verifica uma menor emissão de gases e partículas em sua combustão, quando comparada ao uso de óleos pesados (VASCONCELOS, 2006), tornando-o também interessante em termos ambientais.

A reforma catalítica a vapor do metano com produção do chamado gás de síntese – mistura de monóxido de carbono e hidrogênio – é ainda a rota industrial mais utilizada para conversão desse gás, embora existam variados estudos relacionados a meios alternativos para o processo (CHANG *et al.*, 2006; O’CONNOR *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2007; COBLO e MIGLIARDINI, 2007; YOUN *et al.*, 2009).

Em 2009, Franco, através de simulações computacionais, avaliou a influência da temperatura, pressão e razão de alimentação $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ na composição de equilíbrio da reforma a vapor do metano. Duas abordagens foram utilizadas no trabalho: o método da avaliação das constantes de equilíbrio e o método dos multiplicadores de Lagrange. Seus resultados mostraram que o sistema reacional é fortemente influenciado pela temperatura, sendo o aumento desta responsável pelo aumento da conversão de metano, porém reduzindo a seletividade H_2/CO .

Ávila-Neto *et al.*, ainda em 2009, realizou uma ampla análise termodinâmica das reformas a vapor, seca, oxidativa e autotérmica do metano. Dados termodinâmicos de equilíbrio dos sistemas reacionais foram comparados com aqueles provenientes de simulações pelo método de avaliação das constantes de equilíbrio e o método dos multiplicadores de Lagrange. Embora essa análise seja semelhante àquela apresentada por Franco (2009), esta última considerou a formação de carbono sólido no meio reacional e a faixa de temperatura em que há maior probabilidade desta deposição ocorrer. Os resultados do estudo mostraram ser a reforma a vapor do metano responsável pela maior produção de hidrogênio (3,36 mols de hidrogênio por mol de CH₄ alimentado), quase completa conversão de metano e quase nenhuma deposição de coque. As condições operacionais para se atingir essa situação no equilíbrio foram encontradas pelos autores como sendo 1 atm, 1120 K e uma razão de alimentação vapor/carbono igual a quatro.

O sistema de reforma a vapor do metano é um processo altamente endotérmico, requerendo grandes quantidades de energia para que conversões razoáveis no equilíbrio sejam atingidas. Isto se traduz operacionalmente na utilização de altas temperaturas. Com o intuito de evitar-se a desativação do catalisador pela formação de coque e pela sinterização causada pelas altas temperaturas, tem-se realizado muitas pesquisas em busca de catalisadores que apresentem alta estabilidade frente às condições do processo (VASCONCELOS, 2006; NEIVA *et al.*, 2010; MARQUES, 2010; KOK *et al.*, 2011).

Há, na atualidade, consideráveis avanços tecnológicos aplicados à reforma a vapor, levando a plantas mais compactas e de menor custo. Isto devido, em parte, à utilização de reformadores com tubos de ligas metálicas mais resistentes, sistemas com maior flexibilidade na alimentação, melhor controle de formação de carbono e a utilização já mencionada de catalisadores mais efetivos.

2.5 – Reforma do GLP

O gás liquefeito de petróleo (GLP), formado principalmente pelos hidrocarbonetos propano e butano, é largamente utilizado como combustível, em especial para uso doméstico, devido à facilidade de armazenamento, transporte e ainda sua ampla malha de distribuição, o que viabiliza o acesso a esta fonte. Ainda pode ser citada a vantagem de geração de resíduos não tóxicos com a combustão desta mistura, a mais leve dos derivados de petróleo e sendo, portanto, o último produto comercial resultante da cadeia produtiva.

Processos catalíticos de geração de hidrogênio a partir de GLP têm recebido crescente atenção devido às vantagens já citadas, sendo a principal a presença de uma ampla e estabelecida malha de distribuição (GOKALILER *et al.*, 2008).

Assim como para a reforma a vapor do metano, o processo de reforma do GLP apresenta complexidades em relação à estabilidade do catalisador, que pode ser desativado pela formação de coque em sua superfície ou pela sinterização devido às altas temperaturas requeridas para conversões apreciáveis.

Laosiripojana e Assabumrungrat (2006) apresentaram um estudo das reformas a vapor e autotérmica do GLP utilizando um suporte de óxido de cério (CeO_2) de alta área superficial. Este catalisador não só propiciou uma alta reatividade como também resistência à desativação devido à deposição de carbono, quando comparado ao catalisador convencional $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os autores reportam tais características como conseqüências das propriedades óxi-redutoras do CeO_2 . O estudo encontrou ainda que as espécies H_2 , CO , CO_2 e CH_4 eram prevaletentes no equilíbrio deste sistema entre 700°C e 900°C , ainda apresentando uma pequena quantidade C_2H_4 . O aumento de vapor na alimentação levava a maiores seletividades para o hidrogênio e dióxido de carbono, reduzia a seletividade para o monóxido de carbono e elevava as conversões de metano e etileno.

Em 2011, Laosiripojana *et al.* analisaram a reforma a vapor do GLP sobre catalisadores à base de níquel e ródio suportados em óxido de cério e gadolínio e também em alumina. Os resultados do estudo mostraram que o catalisador de ródio suportado em óxido de cério e gadolínio possui a maior atividade na reforma a vapor do GLP, em termos de produção de H_2 , quando comparado aos demais pares catalisador/suporte testados. Este catalisador também apresentou boa resistência à deposição de carbono. Encontrou-se ainda que os catalisadores de níquel suportado em óxido de cério e gadolínio e ródio suportado em alumina possuem atividade semelhante para a reforma de GLP.

Silva *et al.* (2011) realizaram uma análise termodinâmica do equilíbrio do sistema reacional de reforma a vapor do GLP a 1 atm e temperatura variando entre 298,15 K a 1073,15 K. Neste estudo, verificou-se que a produção de H_2 por esta rota é favorecida com o aumento da temperatura e que, entre 873,15 K e 973,15 K ocorre formação máxima de carbono no estado sólido. Desta forma, os autores recomendam que este sistema seja operado em temperaturas acima de 973,15 K. A adição de vapor à alimentação foi também avaliada e encontrou-se que tanto a formação de CH_4 quanto a produção de hidrogênio, praticamente, não são afetadas por este acréscimo, porém, isto leva a uma menor porcentagem de carbono sólido no equilíbrio.

CAPÍTULO 3

Metodologia

O cálculo de propriedades termodinâmicas de relevância para o entendimento do equilíbrio químico de sistemas reacionais visando a produção de hidrogênio foi realizado utilizando-se métodos computacionais baseados na Química Quântica. Os resultados obtidos foram, então, comparados com dados experimentais disponíveis na literatura. Diferentes fontes para os valores de referência foram utilizadas (ATKINS; JONES, 2002; SMITH *et al.*, 2001; HIMMELBLAU; página eletrônica do *National Institute of Standards and Technology* – www.nist.gov).

Dados termodinâmicos experimentais são apresentados em compêndios especializados, na maioria das vezes, a 298,15 K. Uma vez que o comportamento dos sistemas reacionais foi analisado, à pressão constante de 1 atm, para diferentes temperaturas, cálculos de correção para a temperatura desejada eram necessários. Esta adequação foi realizada, para a entalpia e a entropia de cada espécie química presente nas reações, a partir das equações seguintes, que utilizam, respectivamente, a entalpia e a entropia na temperatura de referência ($\Delta H^0(T_r)$ e $\Delta S^0(T_r)$), assim como o calor específico a pressão constante (cp):

$$\Delta H_i^0(T) = \Delta H_i^0(T_r) + \int_{T_r}^T c_{p_i} dT \quad (3.1)$$

$$\Delta S_i^0(T) = \Delta S_i^0(T_r) + \int_{T_r}^T \frac{c_{p_i}}{T} dT \quad (3.2)$$

As grandezas obtidas pelas Equações 3.1 e 3.2, foram, então, utilizadas para o cálculo da energia livre de Gibbs na temperatura desejada, a partir da relação:

$$\Delta G_i^0(T) = \Delta H_i^0(T) - T\Delta S_i^0(T) \quad (3.3)$$

Variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs das reações para as temperaturas consideradas, a partir de dados experimentais, foram obtidas pelas relações abaixo, nas quais ν_i é o coeficiente estequiométrico da espécie química “i” tomado com sinal positivo para produtos e negativo para os reagentes.

$$\Delta H_r^0(T) = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_i^0(T) \quad (3.4)$$

$$\Delta S_r^0(T) = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta S_i^0(T) \quad (3.5)$$

$$\Delta G_r^0(T) = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta G_i^0(T) \quad (3.6)$$

Para os cálculos baseados na abordagem quântica, foram utilizados os programas Gaussian® 09W Versão 8.0 e GaussView® Versão 5.0, instalados em uma máquina com processador Intel® Dual Core 1,83 GHz, 4 GB de memória RAM, 500 GB de memória em disco disponíveis para as simulações e 2MB de memória cache L2. Para que os tempos de CPU fossem, tanto quanto possível, representativos para os diversos métodos e, assim, pudessem ser comparados, esta máquina trabalhou exclusivamente dedicada às simulações. A utilização dos métodos mecânico-quânticos para o cálculo das propriedades avaliadas seguiu uma metodologia que pode ser representada pelas etapas:

- (i) todos os sistemas eletrônicos (moléculas) foram individualmente modelados usando-se o programa de interface gráfica GaussView®. As propostas iniciais para as moléculas de butano e dióxido de carbono são mostradas, para ilustração, na Figura 3.1;

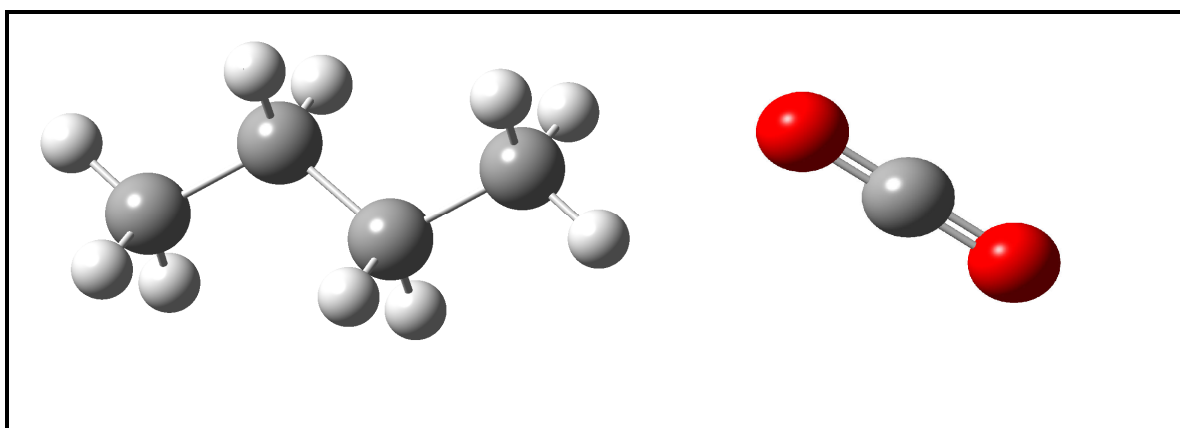


Figura 3.1 – Proposta inicial para as moléculas de butano e dióxido de carbono a serem otimizadas pelo método semi-empírico AM1

- (ii) tais estruturas foram, então, primariamente otimizadas com o método AM1, método semi-empírico que apresenta baixo custo computacional e fornece uma estimativa inicial mais adequada para a etapa de otimização seguinte. Isto pode ser feito no ambiente do programa Gaussian® utilizando-se, na seção “Route Section”, a linha de comando: # opt ram1, como mostrado na Figura 3.2;

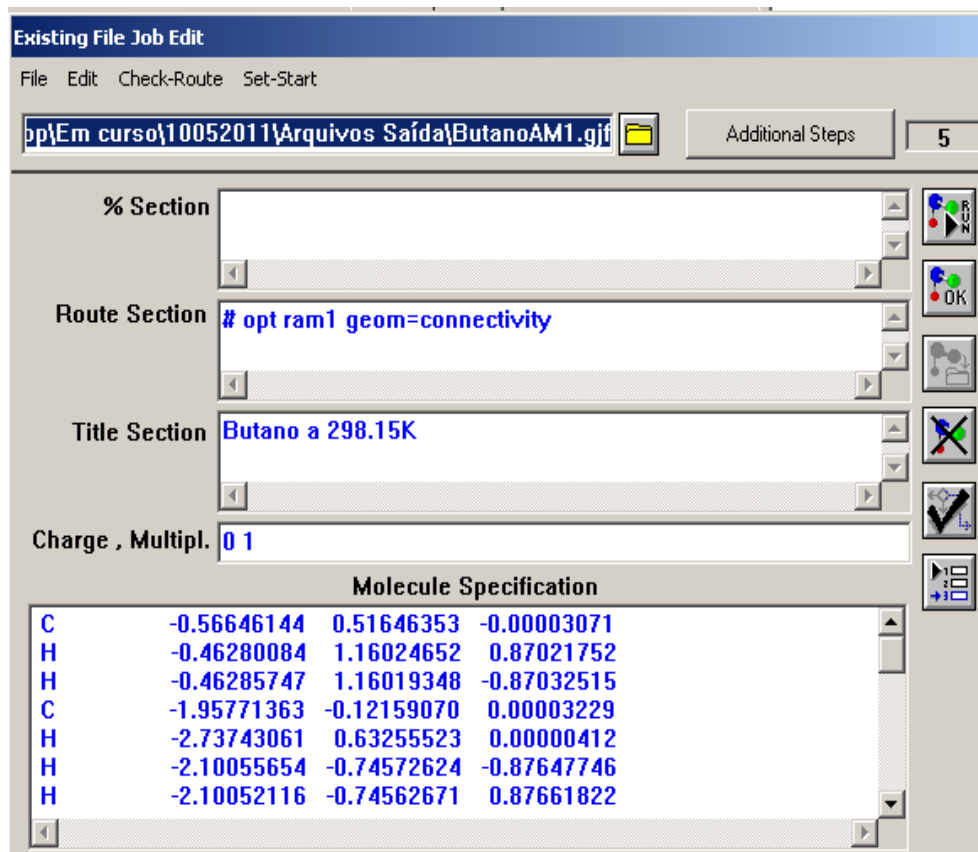


Figura 3.2 – Tela do programa Gaussian 09W® com linha de comando para otimização da estrutura com o método semi-empírico AM1, informações de carga e multiplicidade do sistema eletrônico e sua geometria, em coordenadas cartesianas

- (iii) as estruturas otimizadas do item anterior passaram por nova otimização. Desta vez, porém, utilizando o método Hartree-Fock e o conjunto de bases 6-31G. Este conjunto de bases foi escolhido por ser reportado na literatura como o conjunto mínimo para obtenção de resultados satisfatórios em cálculos de frequências vibracionais (MORGON; COUTINHO, 2007);
- (iv) a geometria de equilíbrio resultante da etapa anterior foi usada para um cálculo de frequências, novamente utilizando o método HF e a base 6-31G. O programa Gaussian® permite, através da linha de comando “Opt Freq”, a otimização da estrutura e subsequente cálculo de frequências para a mesma;
- (v) a estrutura otimizada na etapa (iii) foi usada como estimativa inicial para nova otimização e cálculo de frequências utilizando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de bases 6-31G;
- (vi) novamente, a estrutura de equilíbrio resultante da otimização no nível HF/6-31G foi alimentada para cálculos de energia usando os métodos compostos: CBS-QB3, G1, G2, G3 e G4;

- (vii) resultados de entalpia e energia livre de Gibbs fornecidos pelos métodos mecânico-quânticos empregados eram disponibilizados no arquivo de saída com a unidade atômica Hartree/partícula. Desta forma, usando-se o fator de conversão 1 Hartree (E_h) = $4,3597441775 \times 10^{-18}$ J e a constante de Avogadro $n = 6,0214129 \times 10^{23}$ (CODATA, 2010), foram obtidas as grandezas em Joule/mol;
- (viii) após as devidas conversões de unidade, valores de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs eram substituídos nas equações 3.4 a 3.6, resultando nas respectivas variações daquelas grandezas das reações químicas de cada sistema.

O carbono sólido presente nos sistemas reacionais das reformas do metano e do GLP foi modelado, devido às limitações dos recursos computacionais disponíveis, com base em um único átomo de carbono.

As estruturas moleculares resultantes das etapas de otimização foram analisadas em relação aos comprimentos e ângulos de ligação, assim como frequências vibracionais, comparando-se com dados experimentais presentes na página eletrônica do *National Institute of Standards and Technology* (www.nist.gov).

As correções térmicas de entalpia (H_{corr}) e energia livre de Gibbs (G_{corr}) das espécies químicas provenientes das simulações utilizando o programa Gaussian® também são fornecidas associadas à energia eletrônica da estrutura (ϵ_0). Assim, nos cálculos de variações destas grandezas para uma determinada reação química, uma vez que o número de átomos de cada elemento é o mesmo em ambos os lados da reação, considerou-se que todas as informações atômicas se cancelam, sendo consideradas apenas as propriedades moleculares (OCHTERSKI, 2000; LIMA, 2010). Matematicamente, para a variação de entalpia de reação, tem-se:

$$\Delta H_r^0 = \sum_i (\epsilon_0 + H_{corr})_{i, produtos} - \sum_i (\epsilon_0 + H_{corr})_{i, reagentes} \quad (3.7)$$

Ou, para a energia livre de Gibbs:

$$\Delta G_r^0 = \sum_i (\epsilon_0 + G_{corr})_{i, produtos} - \sum_i (\epsilon_0 + G_{corr})_{i, reagentes} \quad (3.8)$$

A consideração referente à anulação das contribuições atômicas não foi necessária para a entropia das espécies químicas, uma vez que o programa já fornece esta grandeza sem a parcela referente à energia eletrônica, independentemente do método utilizado. A Figura 3.3,

abaixo, mostra um trecho do arquivo de saída para a otimização e cálculo de frequências da molécula de hidrogênio, a partir do método HF/6-31G. As grandezas efetivamente utilizadas para os cálculos de variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs das reações foram destacadas na figura.

```

-----
- Thermochemistry -
-----
Temperature  973.150 Kelvin.  Pressure  1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 1 and mass 1.00783
Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783
Molecular mass: 2.01565 amu.
Principal axes and moments of inertia in atomic units:
      1      2      3
Eigenvalues -- 0.00000 0.95824 0.95824
      X      0.00000 1.00000 0.00000
      Y      0.00000 0.00000 1.00000
      Z      1.00000 0.00000 0.00000
This molecule is a prolate symmetric top.
Rotational symmetry number 2.
Rotational temperature (Kelvin) 90.38843
Rotational constant (GHZ): 1883.391571
Zero-point vibrational energy 27811.3 (Joules/Mol)
6.64705 (Kcal/Mol)
Vibrational temperatures: 6689.85
(Kelvin)

Zero-point correction= 0.010593 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.018319
Thermal correction to Enthalpy= 0.021401
Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.039555
Sum of electronic and zero-point Energies= -1.116235
Sum of electronic and thermal Energies= -1.108509
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1.105427
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1.166382

```

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	11.495	5.065	39.306
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	2.901	2.981	33.957
Rotational	1.934	1.987	5.332
Vibrational	6.661	0.097	0.016

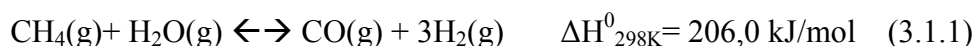
	Q	Log10 (Q)	Ln (Q)
Total Bot	0.375115D+06	5.574164	12.834988
Total V=0	0.116661D+08	7.066927	16.272200
Vib (Bot)	0.321875D-01	-1.492313	-3.436178
Vib (V=0)	0.100103D+01	0.000449	0.001034
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.216491D+07	6.335440	14.587891
Rotational	0.538316D+01	0.731037	1.683275

Figura 3.3 – Trecho do arquivo de saída do programa Gaussian 09W® mostrando resultados de grandezas termodinâmicas para a molécula de hidrogênio a 973,15 K e 1 atm

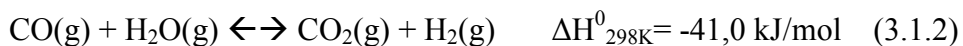
3.1 – Reforma a vapor do metano

O sistema reacional de reforma a vapor do metano foi analisado a 1 atm e temperatura variando entre 298,15 e 1273,15 K, sendo empregados os métodos mecânico-quânticos HF, B3LYP, CBS-QB3, G1, G2, G3 e G4. Este sistema foi tomado para comparação devido à disponibilidade de dados experimentais e também dados provenientes de outras metodologias de modelagem e simulação computacionais (VASCONCELOS, 2006; ÁVILA-NETO *et al.*, 2009).

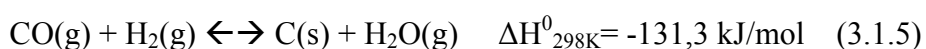
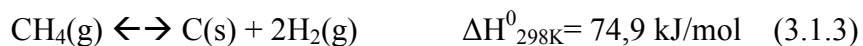
Seo e colaboradores (2002) reportam as espécies químicas presentes no equilíbrio termodinâmico do sistema representativo da reforma a vapor do metano como sendo: CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂, H⁺, O⁻², OH⁻, HO₂⁻³, HCO⁺³, CH⁺³ e CH₂⁺² – todas em fase gasosa – além de carbono na forma sólida. Entretanto, dados simulados pelos mesmos autores forneceram concentrações muito baixas para os radicais, quando comparadas às concentrações das espécies neutras, sendo, assim, desconsideradas. Este sistema reacional tem sido apresentado em diversos trabalhos (VASCONCELOS, 2006; FRANCO, 2008; ÁVILA-NETO, 2009) como o conjunto de três reações linearmente independentes. A primeira delas, mostrada abaixo, é a reação de reforma do metano, propriamente dita, que ocorre a médias e altas temperaturas (HOANG *et al.*, 2005), consistindo na quebra da molécula de metano pelo vapor d'água e consequente formação de uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio – comumente chamada “gás de síntese”:



A segunda reação, chamada “deslocamento gás-água”, é pouco afetada pela pressão e favorecida a baixas temperaturas (BOTTINO *et al.*, 2006):



A terceira transformação química escolhida para o sistema reacional é a de formação de coque – um dos responsáveis pela desativação do catalisador (PEDERNEIRA *et al.*, 2007) – podendo ser representada por uma das três equações químicas abaixo. A primeira delas representa a decomposição de metano, a seguinte é a reação de desproporcionamento – ou reação de Boudouard – e a última, a redução do monóxido de carbono (XU; FROMENT, 1989; GALUCCI *et al.*, 2008).



Neste estudo, escolheu-se a reação de decomposição do metano (Equação 3.1.3) para representar a formação do carbono sólido no meio reacional de reforma a vapor do metano.

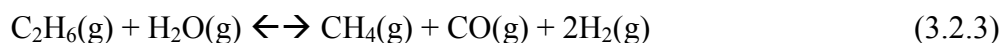
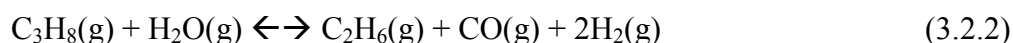
Embora seja uma das rotas com maior eficiência para a produção de hidrogênio, pela alta relação H_2/CO , a reforma a vapor do metano tem a desvantagem do alto requerimento de energia. Desta forma, para que altos graus de conversão de metano sejam atingidos, faz-se necessário o uso de altas temperaturas (DANTAS, 2007).

3.2 – Reforma a vapor do GLP

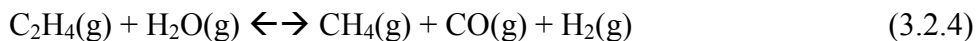
Uma vez que o Laboratório de Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química/UFU tem, entre os vários trabalhos em desenvolvimento, pesquisas referentes à produção de hidrogênio a partir das reações de reforma do gás liquefeito de petróleo (GLP), este sistema reacional também foi considerado. O comportamento das reações de reforma a vapor do GLP foi analisado também a 1 atm, porém, em uma faixa mais estreita de temperatura: 873,15 a 1173,15 K. Os métodos mecânico-quânticos empregados para avaliação deste sistema foram: Hartree-Fock, B3LYP e G2.

Para o sistema reacional da reforma a vapor do gás liquefeito de petróleo (GLP) – basicamente, uma mistura dos hidrocarbonetos saturados propano e butano – as espécies presentes no equilíbrio químico têm sido reportadas como: C_4H_{10} , C_3H_8 , C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O – no estado gasoso – e carbono sólido (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2006; FRANCO, 2008). A presença das cadeias insaturadas buteno e propeno foi também considerada na composição dessa mistura (SILVA *et al.*, 2010), porém, simulações mostraram que as frações molares destas substâncias podem ser negligenciadas quando comparadas às demais.

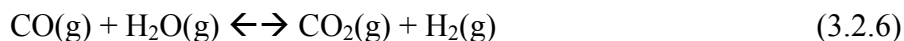
As reações linearmente independentes escolhidas para o sistema são mostradas abaixo. As três primeiras reações correspondem à transformação de alcanos em hidrocarbonetos de cadeia mais curta, dióxido de carbono e hidrogênio pela ação do vapor d'água. São reportadas como reações altamente endotérmicas e de comportamento similar quanto a suas constantes de equilíbrio químico.



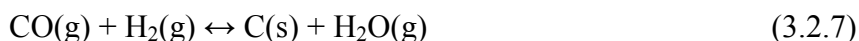
A quarta equação é representativa da quebra do etileno pelo vapor, com conseqüente formação de metano, monóxido de carbono e hidrogênio. A presença de etileno no meio reacional deve-se a reações paralelas na decomposição de butano, propano e etano (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2006).



Também estão presentes, neste sistema, a reação de reforma a vapor do metano, que produz gás de síntese e, como mencionado anteriormente, possui caráter altamente endotérmico, assim como a reação de deslocamento gás-água que, por ser exotérmica, é favorecida a baixas temperaturas.



Por último, para representar a formação de coque (carbono sólido) no meio reacional, dentre as várias reações responsáveis pelo aparecimento dessa espécie química, a reação de redução do monóxido de carbono – ou hidrogenação (LIMA, 2010) – foi escolhida:



3.3 – Calor específico a pressão constante

A etapa de cálculo de frequências das espécies químicas envolvidas nos sistemas de reforma a vapor do metano e do GLP esteve presente, direta ou indiretamente, no emprego de todos os métodos mecânico-quânticos considerados. Resultados do calor específico a volume constante (cv) fornecidos pelos métodos HF, B3LYP e CBS-QB3 foram usados para, a partir da equação 3.3.1, obter o calor específico a pressão constante (cp) e, então, estes foram comparados com dados experimentais encontrados nos compêndios presentes na literatura (ATKINS; JONES, 2001; SMITH *et al.*, 2001; HIMMELBLAU; RIGGS, 2006; página eletrônica do National Institute of Standards and Technology – www.nist.gov).

Para espécies químicas consideradas como gases ideais, os calores específicos a volume constante e pressão constante podem ser relacionados segundo a equação (SMITH *et al.*, 2001):

$$cp^{ig} = cv^{ig} + R \quad (3.3.1)$$

em que R é a constante dos gases.

Dispondo dos dados de calor específico a pressão constante (cp) em função da temperatura, utilizando a função “ajustar linha de tendência” do programa EXCEL® 2003,

uma curva polinomial de terceira ordem foi ajustada e os parâmetros A, B, C e D da equação abaixo, assim como o coeficiente de correlação (r^2), foram obtidos. A escolha de uma função contendo quatro parâmetros deu-se para tentar manter-se similaridade, tanto quanto possível, com os dados experimentais disponíveis na literatura.

$$cp(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (3.3.2)$$

3.4 – Testes de hipótese

Objetivando uma comparação mais sistemática, os resultados apresentados pelos diferentes métodos foram submetidos a testes de hipótese para seus desvios médios. Uma vez que as amostras eram reduzidas ($n < 30$) (BARROS NETO, 1995; SPIEGEL; STEPHENS, 2009), a distribuição t-Student foi utilizada. Esses cálculos foram realizados a partir da ferramenta Análise de Dados implementada no EXCEL® 2003. Tais testes permitem constatar, uma vez que levam em consideração não só a média dos desvios, mas também suas dispersões e número de dados, a superioridade de um método sobre outro, com confiabilidade estatística.

Decisões estatísticas são decisões práticas que devem ser tomadas em relação a uma população com base em informações aferidas em amostras. Para a tomada de tais decisões, é conveniente a formulação de hipóteses acerca das populações envolvidas. Tais conjecturas – que podem ser verdadeiras ou não – são chamadas hipóteses estatísticas e apresentam-se, em geral, como afirmações a respeito das distribuições de probabilidades das populações.

Em muitos casos, hipóteses estatísticas são formuladas com o único intuito de serem rejeitadas ou invalidadas, sendo chamadas hipóteses nulas e representadas por H_0 . Hipóteses que diferem da hipótese nula são conhecidas como hipóteses alternativas e representadas por H_1 .

Testes de hipótese são processos que habilitam determinar se duas ou mais amostras diferem, de modo significativo, dos resultados esperados, levando à aceitação ou rejeição de hipóteses formuladas. São também conhecidos como testes de significância ou regras de decisão.

Nível de significância de um teste de hipótese (α) é a máxima probabilidade com que se está disposto a correr o risco de tomar uma decisão equivocada ao rejeitar uma hipótese quando esta deveria ser aceita. Na prática, níveis de significância de 5% ($\alpha = 0,05$) ou 1% ($\alpha = 0,01$) são usualmente utilizados, embora quaisquer outros valores possam ser usados.

O chamado p-value é, simplificadaamente, a probabilidade de se encontrar valores, em uma população, dentro da região de rejeição da hipótese nula. Em termos práticos, esta ferramenta adicional na tomada de decisões é assim usada:

- 1) Formula-se H_0 ;
- 2) Define-se o valor do nível de significância (α);
- 3) Calcula-se o p-value (p) adequado ao tipo de amostra e hipóteses formuladas;
- 4) Caso $p \leq \alpha$, rejeita-se H_0 , caso contrário, não se rejeita H_0 .

Para todos os testes de hipótese aplicados no presente trabalho, a hipótese nula (H_0) foi formulada como: “Não há diferenças entre os desvios médios das duas amostras”.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussão

4.1 – Reforma a vapor do metano

4.1.1 – Otimização das estruturas eletrônicas

As espécies químicas metano (CH_4), água (H_2O), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2) – todas em estado gasoso – e o carbono sólido ($\text{C}_{(s)}$), presentes no sistema reacional de reforma a vapor do metano, foram otimizadas utilizando os métodos HF/6-31G, B3LYP/6-31G, CBS-QB3, G1, G2, G3 e G4. Os comprimentos e ângulos de ligação dessas moléculas, assim como suas frequências vibracionais, foram comparados com valores experimentais a 298,15 K e são apresentados no Anexo A, Tabela A1. A estrutura para o carbono sólido foi omitida, uma vez que este sistema eletrônico, pelos motivos já apresentados, foi simulado como um único átomo de carbono. As grandezas de referência são provenientes da página eletrônica do *National Institute of Standards and Technology* (www.nist.gov).

A análise dos dados mostrados na Tabela A1 permite notar-se que, embora os desvios para os comprimentos de ligação (R) preditos pelos diferentes métodos mecânico-quânticos não difiram significativamente daqueles reportados como referência (Exp.), o mesmo não se dá para os ângulos de ligação (A) e, principalmente, para as frequências vibracionais (ν). De forma geral, as frequências vibracionais foram superestimadas por todos os métodos utilizados, acentuadamente aquelas calculadas via método Hartree-Fock e métodos Gn . Uma melhor concordância, ainda em termos de frequências vibracionais, é encontrada para os resultados provenientes do funcional B3LYP e do método CBS-QB3. Os métodos baseados na DFT têm sido reportados como bons preditores de frequências, com resultados equivalentes àqueles obtidos por métodos que incluem correlações eletrônicas de forma mais extensiva e, portanto, apresentando maior custo computacional (VESSECCHI *et al.*, 2008). Uma vez que o método CBS-QB3 utiliza o funcional B3LYP na etapa de otimização da estrutura eletrônica e cálculo de frequências vibracionais (LIMA; MORGON, 2010), a boa predição dessa grandeza por aquele método pode ser esperada, o que pode ser observado na Tabela A1. A ausência de frequências vibracionais negativas nas estruturas eletrônicas modeladas, para todos os métodos empregados, confirma encontrarem-se essas em seus respectivos mínimos globais na superfície de energia potencial.

Necessário ainda lembrar que, embora as frequências vibracionais resultantes das simulações pelos métodos compostos (CBS-QB3 e G_n) apresentem discrepâncias em relação aos valores de referência, os algoritmos de tais métodos utilizam fatores de escala, baseados em um conjunto de moléculas tomadas como referência, na tentativa de melhor concordância entre as estruturas eletrônicas teóricas e experimentais. Isto, juntamente com outros cálculos de correção de energia mencionados no Capítulo 2, é o que os difere na predição das grandezas termodinâmicas.

4.1.2 – Análise de propriedades termodinâmicas

Após o tratamento dos dados, as variações de entalpia (ΔH_r^0) e o logaritmo natural das constantes de equilíbrio químico das reações envolvidas na reforma a vapor do metano são mostradas nas Figuras 4.1 a 4.8. Tais dados são oriundos das simulações computacionais utilizando sete abordagens baseadas na Teoria Quântica: método Hartree-Fock/6-31G (HF/6-31G), funcional híbrido B3LYP/6-31G, e métodos compostos CBS-QB3, G1, G2, G3 e G4. Também são apresentados valores das grandezas termodinâmicas calculados a partir da correção pela temperatura dos dados experimentais – mostrados nas figuras com a sigla “Ref.”. O comportamento das grandezas reacionais entropia (ΔS_r^0) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG_r^0) pode ser observado mais detalhadamente nas Tabelas B1 e C1, constantes nos Anexos B e C, respectivamente. Este sistema reacional foi analisado a uma pressão constante de 1 atmosfera, e no intervalo de temperatura de 573,15 K a 1273,15 K.

A partir da Figura 4.1, observa-se que o comportamento endotérmico da reação de reforma de metano (reação 3.1.1), no intervalo de temperatura considerado, foi acertadamente previsto pelos métodos mecânico-quânticos empregados. Os desvios percentuais, em módulo, para a variação de entalpia desta reação apresentaram-se com média no intervalo de 3,18% ($\pm 0,15$) a 15,14% ($\pm 0,07$) para os métodos G3 e HF/6-31G, respectivamente. Testes de média aplicados para os desvios mostraram haver relevância estatística, com nível de significância de 5%, para as diferenças encontradas com os diversos métodos ($p\text{-value} < 10^{-9}$).

A exotermicidade da reação de deslocamento gás-água (reação 3.1.2) também foi corretamente retratada pelos métodos mecânico-quânticos, exceto pelo da Teoria Hartree-Fock (HF/6-31G), que a previu como endotérmica. Os desvios médios variaram, em módulo, entre 8,90% ($\pm 0,74$) e 152,52% ($\pm 12,96$) para os métodos G4 e HF/6-31G, respectivamente, como pode ser visto na Figura 4.2. Os métodos G2 e G3 foram, com nível de significância de 5%, considerados estatisticamente equivalentes ($p=0,27$).

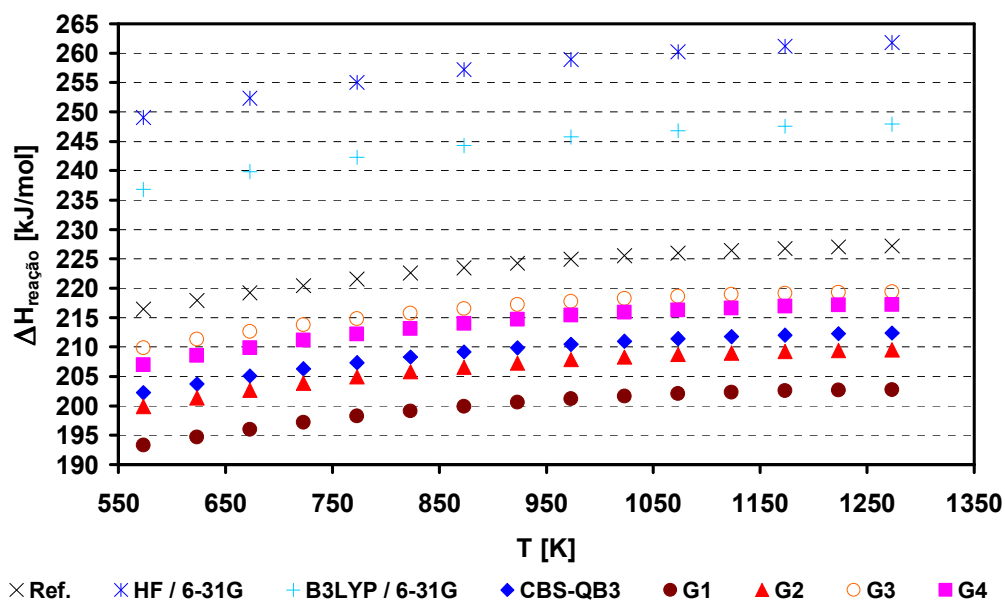


Figura 4.1 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de reforma do metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

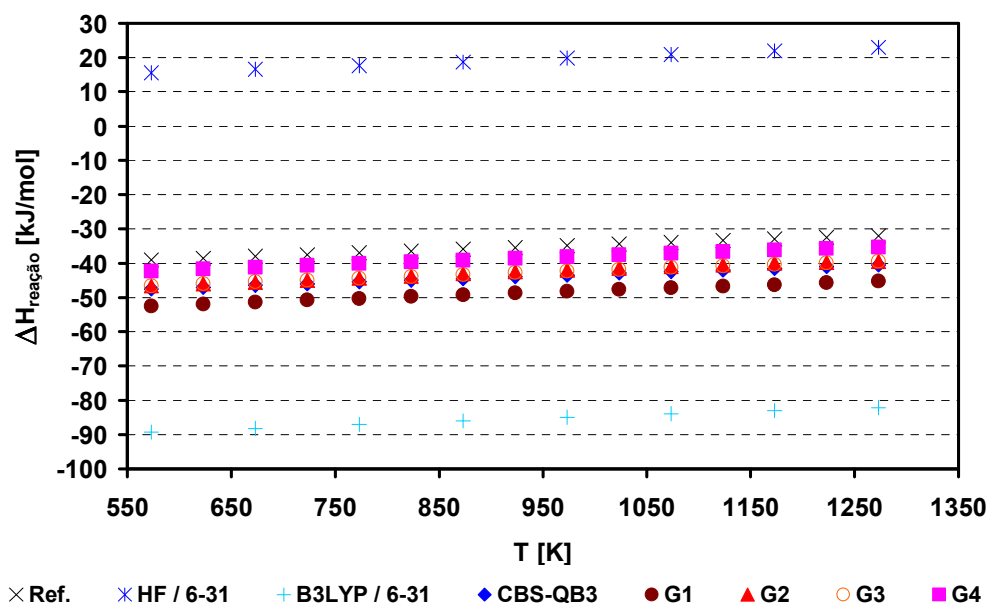


Figura 4.2 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Os desvios encontrados para esta reação são consideravelmente maiores que os apresentados pela reação 3.1.1. Uma vez que o dióxido de carbono é a única espécie química presente na reação de deslocamento gás-água que não se encontra também na reação de reforma a vapor do metano, deduz-se que houve problemas com a otimização da estrutura molecular do CO_2 . Durante o processo de otimização da geometria molecular desta espécie,

caso o cálculo tivesse encontrado um mínimo local na superfície de energia potencial, ter-se-ia ao menos uma frequência vibracional negativa, o que não ocorreu, como se pode constatar na Tabela A1. Porém, entre os dados de frequência vibracional para o dióxido de carbono, é possível observar que a mais baixa frequência calculada pelo método HF/6-31G não está superestimada em relação ao dado experimental. A frequência equivalente calculada pelo funcional B3LYP/6-31G, ainda que se encontre um pouco acima do valor experimental, também não segue a tendência dos outros dois valores, cuja superestimação média está em torno de 3%. A superestimação das frequências vibracionais dos sistemas eletrônicos pelo método Hartree-Fock e pelo funcional híbrido B3LYP é amplamente reportada na literatura (FORESMAN; FRISCH, 1996; MARSTOKK *et al.*, 2000; MORGON; COUTINHO, 2007). Uma vez que estas diferenças apareceram na frequência vibracional relativa à ligação π da molécula, possivelmente, o conjunto de bases utilizado (6-31G) não conseguiu representar fidedignamente as ligações duplas presentes nesse sistema eletrônico. Frequências vibracionais são utilizadas nos cálculos de grandezas termodinâmicas, portanto, é bastante provável que a subestimação daquela frequência apresentada pelo método HF/6-31G – ou ainda a superestimação não consistente com a tendência geral do funcional híbrido B3LYP/6-31G – tenha acarretado o comportamento de mais acentuado desvio.

Na tentativa de melhorar a representatividade das ligações duplas da molécula de dióxido de carbono, as espécies químicas presentes na reação 3.1.2 tiveram suas estruturas eletrônicas de equilíbrio recalculadas, adicionando-se uma função de polarização do tipo d ao conjunto de bases 6-31G utilizada no método Hartree-Fock e no funcional B3LYP. O resultado pode ser observado na Figura 4.3, onde nota-se a adequação de previsão do caráter exotérmico da reação pelo método HF/6-31G(d), com desvio médio, em módulo, de 78,88% ($\pm 3,79$) e uma redução do módulo do desvio para o funcional B3LYP de 140,10% ($\pm 10,57$) para 69,85% ($\pm 3,43$).

Ao adicionar uma função de polarização do tipo d ao conjunto de bases 6-31G nos métodos HF e B3LYP, na tentativa de melhorar as previsões para a reação de deslocamento gás-água, três situações distintas foram simuladas:

- (i) inclusão da função de polarização apenas nas estruturas do CO₂;
- (ii) inclusão da função de polarização nas estruturas do CO₂ e CO;
- (iii) inclusão da função de polarização em todas os sistemas eletrônicos participantes da reação.

Comparando-se os dados mostrados nas Tabelas A1 e A2 do Anexo A percebe-se que a molécula de hidrogênio não sofreu mudanças em seus parâmetros de ligação pela

inclusão da função de polarização à base 6-31G. Mudança discreta foi percebida para a molécula de monóxido de carbono, em que o comprimento de ligação sofreu pequena redução levando à conseqüente maior frequência vibracional calculada pelo método HF. O funcional híbrido B3LYP previu um comprimento de ligação ligeiramente maior e, conseqüentemente, uma discreta redução na frequência vibracional. Em relação à estrutura da água, a inclusão da função de polarização não influenciou significativamente os comprimentos de ligação, porém, para o método HF, fez com que o ângulo de ligação fosse predito com melhor precisão. Mudanças muito pequenas também estão presentes na estrutura do metano, principalmente em relação às frequências vibracionais. Estas pequenas diferenças, muito provavelmente, devem-se mais às tolerâncias utilizadas na implementação dos métodos do que a distinções reais na estrutura molecular. Interessante notar que o ângulo de ligação C-H para o metano é previsto com grande precisão, independente da utilização da função de polarização. Especificamente para a molécula de dióxido de carbono, a subestimação da frequência vibracional do método HF referente à ligação π , comentada anteriormente, desapareceu. Além disto, a superestimação desta frequência pelo funcional híbrido B3LYP também sofreu um acréscimo, em relação à calculada sem a função de polarização.

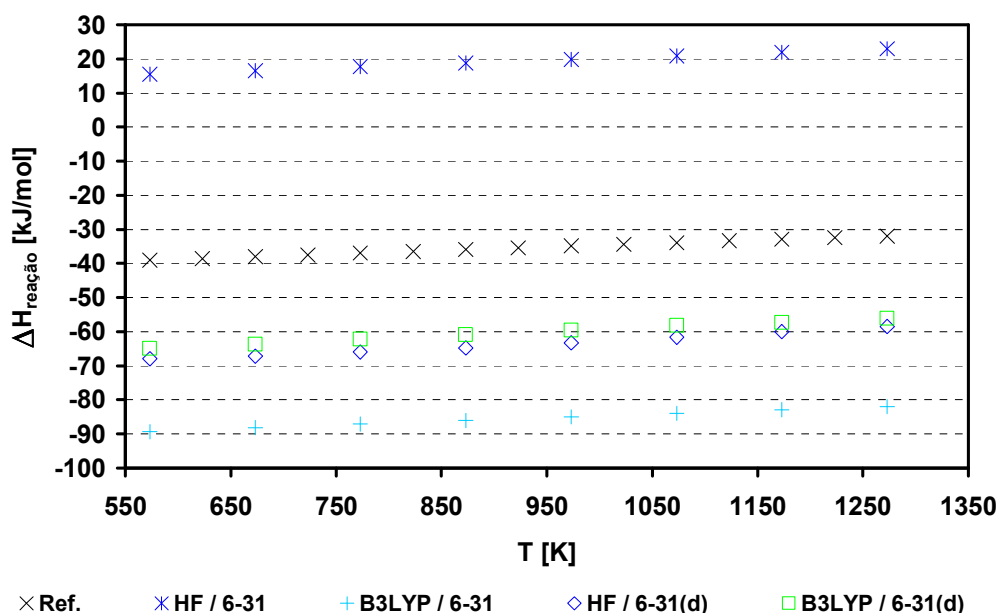


Figura 4.3 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ com função de polarização do tipo d

Resultados provenientes das simulações de acordo com as duas primeiras situações consideradas (i) e (ii) apresentaram desvios maiores que aqueles encontrados originalmente e ainda com aleatoriedade na previsão do caráter endo ou exotérmico da reação de

deslocamento gás-água. Desta forma, tiveram suas análises descartadas. Embora baseada em uma constatação pontual, a não representatividade dos sistemas com espécies químicas simuladas com diferentes extensões de conjuntos de bases leva à suposição da necessidade de homogeneidade neste quesito. Investigações mais abrangentes podem ser realizadas, neste sentido, em futuros trabalhos. Um maior número de reações contendo espécies químicas simuladas com conjuntos de bases de extensões diferentes pode ser comparado ao mesmo sistema reacional simulado com as espécies tratadas pelos métodos mecânico-quânticos a partir do mesmo conjunto de bases.

A terceira situação, na qual todas as espécies químicas presentes nas reações foram modeladas usando-se o conjunto de bases 6-31G(d), revelou uma melhor concordância entre os dados teóricos e experimentais, o que pode ser constatado na Figura 4.3.

A reação de decomposição do metano (reação 3.1.3) teve seu comportamento endotérmico corretamente previsto por cálculos mecânico-quânticos, como observado na Figura 4.4. Entretanto, desvios muito altos foram encontrados – mínimo de 888,95% ($\pm 55,82$) com o método Hartree-Fock/6-31G e máximo de 1035,93% ($\pm 66,11$) com o método B3LYP/6-31G. Tais ordens de grandeza, assim como a não concordância dos métodos mais divergentes e aqueles que mais se aproximaram dos valores experimentais corrigidos pela temperatura, podem ser atribuídas à estrutura otimizada para representar o carbono sólido que aparece nesta reação. Devido às limitações de memória impostas pela máquina utilizada nos cálculos de estrutura eletrônica, o coque formado foi modelado com base em um único átomo de carbono e, portanto, emulou-se não só uma estrutura molecular muito distinta daquela esperada no meio reacional, como estando esta espécie química na fase gasosa, situações bem diversas daquela encontrada experimentalmente. Isto refletiu não só nos valores de entalpia da reação 3.1.3 como também em todas as outras grandezas termodinâmicas analisadas para esta transformação.

Estruturas mais complexas para o coque formado no meio reacional – mostrado na reação como carbono sólido – considerando-se um maior número de átomos de carbono, com camadas superpostas, têm sido desenvolvidas e devidamente calculadas em um cluster disponível no Laboratório de Fotoquímica do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, na tentativa de melhorar a concordância entre os dados experimentais e simulados. Tais estruturas, caso apresentem melhor concordância, serão usadas em trabalhos futuros.

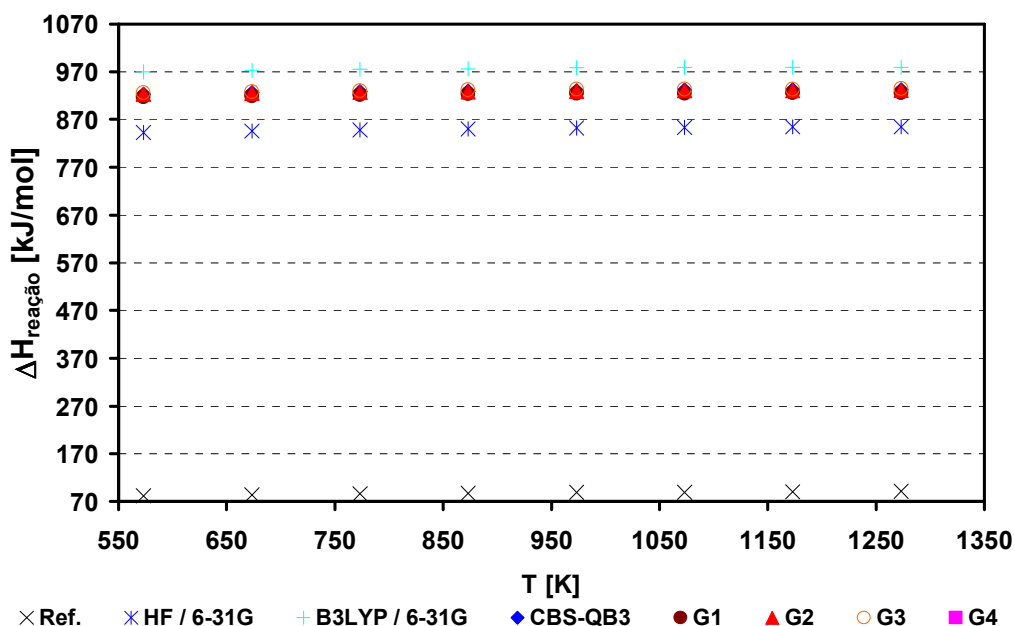


Figura 4.4 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de decomposição do metano: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2$

Ao comparar as variações de entropia de reação calculadas a partir de valores experimentais corrigidos pela temperatura e aqueles provenientes das simulações usando métodos de modelagem molecular, percebeu-se uma alta concordância entre estes dados. Aqui, deve-se atentar para o fato de que, diferentemente da entalpia ou ainda da energia livre de Gibbs encontradas com a aplicação dos métodos mecânico-quânticos, os valores de entropia considerados para cada espécie química modelada puderam ser comparados e mostraram-se altamente concordantes com aqueles calculados a partir de dados experimentais. Isto foi consequência da forma empregada neste estudo para o cálculo das variações de grandezas termodinâmicas. A entalpia proveniente das estruturas modeladas era reportada, no arquivo de saída do Gaussian®, somada à energia eletrônica do sistema, o mesmo ocorrendo para a energia livre de Gibbs. Diferentemente, a entropia era fornecida sem a energia eletrônica associada à molécula. Os desvios médios percentuais, em módulo, entre variações de entropia de reação fornecidas por cada método mecânico-quântico e os valores experimentais extrapolados são mostrados na Tabela 4.1.

Para a reação 3.1.1 (reforma do metano), os desvios médios variaram entre 0,11% ($\pm 0,13$) para o método CBS-QB3 e 1,23 ($\pm 0,44$) para o método Hartree-Fock/6-31G. Uma vez que este método não abrange a correlação eletrônica, o desvio observado pode ser considerado como limite superior para a divergência entre os dados experimentais e os simulados. Um erro daquela ordem mostrou-se muito adequado na predição das variações

entrópicas do sistema reacional, assim como na estimativa da entropia das espécies químicas consideradas individualmente. Os testes de hipótese para as médias de tais dados, com nível de significância de 5%, mostraram não haver significância estatística nos desvios apresentados pelos métodos B3LYP/6-31G, G1, G2 e G3 ($p > 10^{-1}$).

Tabela 4.1 – Desvio médio e desvio-padrão da variação de entropia de reação para o sistema de reforma a vapor do metano

Método	Reação 3.1.1		Reação 3.1.2		Reação 3.1.3	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
HF/6-31G	1,23	0,44	1,14	0,69	138,27	10,59
B3LYP/6-31G	0,53	0,08	5,92	1,21	136,89	11,34
CBS-QB3	0,11	0,13	1,38	0,37	136,16	11,67
G1	0,61	0,18	0,76	0,24	134,78	11,94
G2	0,62	0,18	0,76	0,23	134,78	11,93
G3	0,61	0,18	0,75	0,23	134,81	11,90
G4	0,15	0,12	2,39	0,42	137,05	12,73

Os menores e maiores desvios entre valores simulados e aqueles calculados a partir de dados experimentais das variações de entropia para a reação 3.1.2 – deslocamento gás-água – são encontrados respectivamente para os métodos G3 (0,75% ($\pm 0,21$)) e B3LYP/6-31G (5,92% ($\pm 0,65$)). Novamente, para tal reação, há um comportamento anômalo, pois se esperava que o funcional B3LYP/6-31G, devido à inclusão de correlações eletrônicas em sua metodologia de cálculo, fosse um melhor preditor que o método Hartree-Fock/6-31G. Como discutido anteriormente, é provável que isso seja proveniente de problemas na representação da ligação dupla presente na estrutura do dióxido de carbono. Este fato também é, muito provavelmente, a fonte do desvio mais pronunciado encontrado ao usar-se o método G4 (2,39% ($\pm 0,42$)). Testes de hipótese para as médias dos desvios mostraram não haver diferença estatisticamente significativa entre os métodos G1, G2 e G3 ($p > 0,10$) e entre a metodologia HF/6-31G e, com exceção do B3LYP/6-31G, os demais métodos mecânico-quânticos aqui avaliados.

Ao adicionar-se uma função de polarização do tipo d ao conjunto de bases 6-31G, comportamento similar àquele percebido para entalpias foi encontrado para a variação reacional de entropia do deslocamento gás-água – reação 3.1.2. Os desvios médios entre dados calculados a partir de grandezas experimentais e pelos métodos HF/6-31G(d) e B3LYP/6-31G(d) foram, respectivamente, de 0,99% ($\pm 0,02$) e 1,25% ($\pm 0,22$). O comportamento desta variável ao longo da faixa de temperaturas é mostrado nas Figuras 4.5.

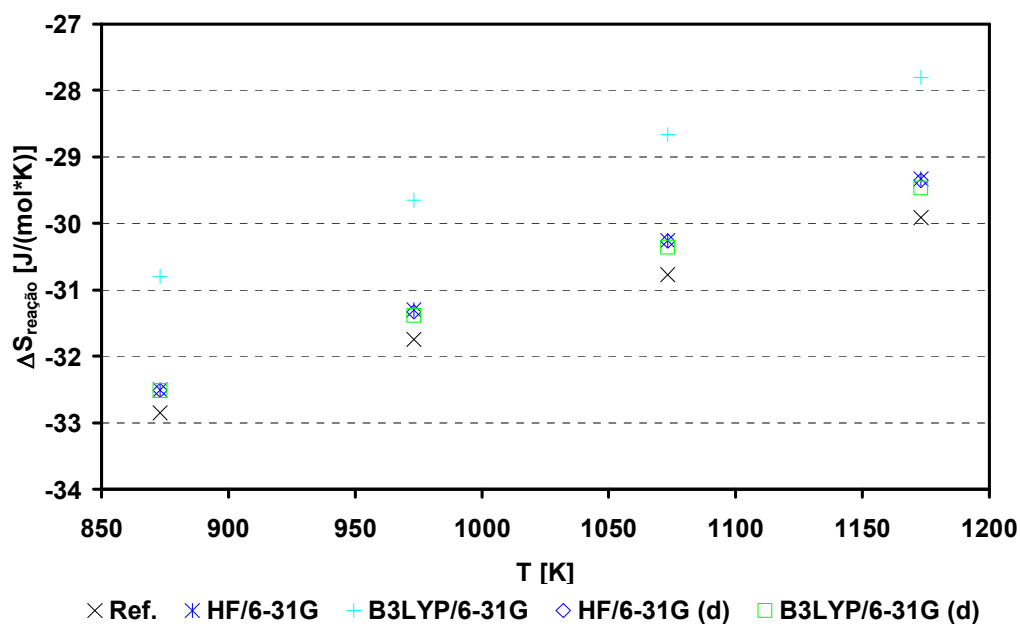


Figura 4.5 – Variação de entropia (J/(mol*K)) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ com dados simulados utilizando a base 6-31(d)

A variação de entropia da reação de decomposição do metano mostrou, como já ocorrido para a entalpia, um alto desvio quando comparada à calculada a partir da grandeza experimental. Os dados obtidos são reportados no Anexo B, Tabela B1. Os erros percentuais médios variaram entre 134,78% ($\pm 11,93$) para o método G2 e 138,27% ($\pm 10,59$) para o método HF/6-31G. Embora tais valores sejam elevados, devido aos motivos anteriormente apresentados, o comportamento da grandeza ao longo da faixa de temperatura analisada foi corretamente predito pelos métodos computacionais. Este fato reforça a idéia de tentar-se modelar uma estrutura para o carbono que emule sua condição de sólido, tal como se encontra no meio reacional. Ainda devido à discrepância entre os dados de referência e teóricos, cuja causa é conhecida, não foram realizados testes de significância estatística para avaliação dos métodos.

Uma vez que as variações de energia livre de Gibbs são fundamentais para o estudo do equilíbrio químico, já que permitem o cálculo das constantes de equilíbrio de uma reação, diferentemente do apresentado para as grandezas entalpia e entropia, a análise foi reportada em termos dos desvios absolutos entre valores provenientes da modelagem e aqueles calculados a partir de dados experimentais. Como tais variações, ao longo da faixa de temperatura considerada, passavam por mudanças de sinal, os desvios percentuais para os

valores próximos à zona de transição de sinal tornavam-se muito altos, mascarando o poder preditor dos vários métodos mecânico-quânticos avaliados no trabalho.

Para a primeira transformação do sistema reacional da reforma a vapor do metano, os dados mostraram que esta será favorecida com o aumento da temperatura. Tal fato pode ser comprovado pela análise da Figura 4.6, onde se observa que somente a partir de, aproximadamente, 900 K a formação de hidrogênio será favorecida, como já reportado nos trabalhos de Seo *et al.* (2002), Lutz *et al.* (2003), Vasconcelos (2006) e Ávila-Neto *et al.* (2009). Os desvios médios indicaram o método G3 (1,00 ($\pm 0,60$)) como o melhor preditor da constante de equilíbrio. O método Hartree—Fock/6-31G foi o que apresentou o maior desvio para esta grandeza (5,25 ($\pm 2,92$)). A sequência decrescente completa para o poder de predição dos métodos avaliados foi G3, G4, CBS-QB3, G2, B3LYP/6-31G, G1 e HF/6-31G.

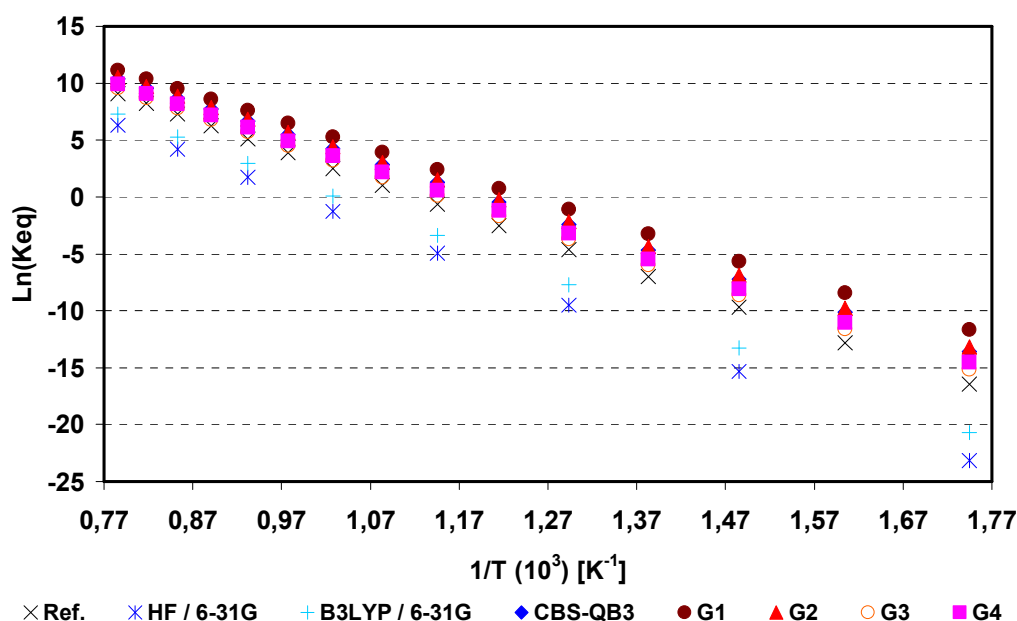


Figura 4.6 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reforma do metano: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$

Dados do logaritmo natural da constante de equilíbrio para a reação de deslocamento gás-água (reação 3.1.2) podem ser vistos na Figura 4.7. O comportamento da variável é acertadamente predito pelos métodos, com exceção do Hartree-Fock/6-31G. Ainda que esse tenha apresentado uma boa previsão no cálculo da variação de entropia reacional, o erro na predição da natureza exotérmica dessa reação refletiu-se no cálculo de sua variação de energia livre de Gibbs. Este fato e o grande desvio encontrado ao utilizar-se o funcional B3LYP/6-

31G, levou à decisão de não mostrar seus resultados na Figura 4.7. Para substituí-los, são mostrados os resultados das simulações provenientes do HF/6-31G(d) e B3LYP/6-31G(d).

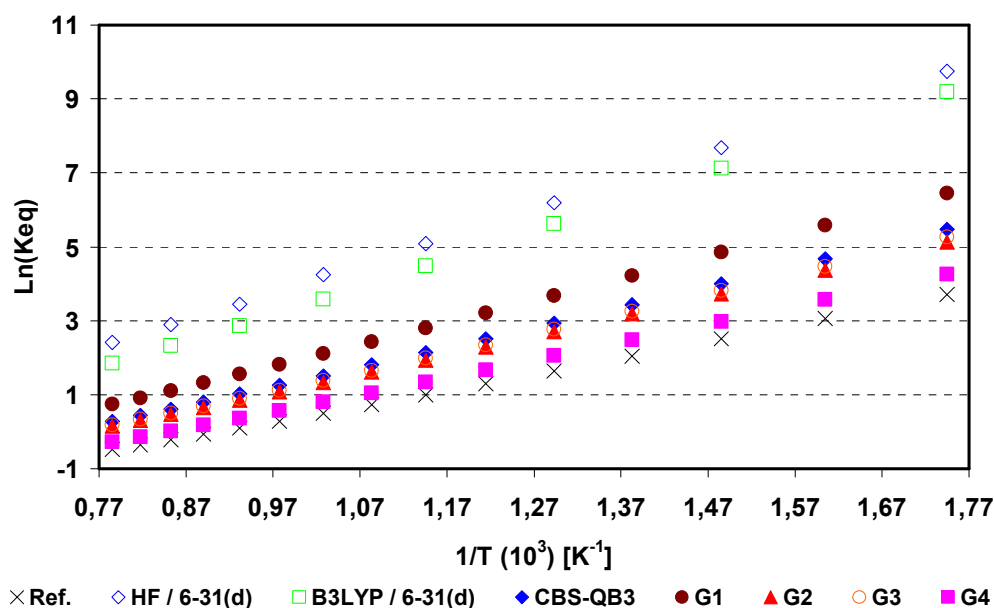


Figura 4.7 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K⁻¹) para o deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

De acordo com os dados experimentais e aqueles oriundos dos cálculos mecânico-quânticos, o aumento de temperatura leva ao deslocamento de equilíbrio no sentido de maior formação de CO e H₂O, conseqüentemente prejudicando a formação de H₂ neste meio reacional. Uma temperatura limite para assegurar maior concentração de produtos em relação aos reagentes estaria em torno de 1100 K. Uma vez que a análise da reação de reforma do metano (reação 3.1.1) indicou aumento na concentração de produtos a partir de 900 K, a faixa entre 900 K e 1100 K seria indicada para operação deste sistema. Isto favoreceria a reação 3.1.1 por deslocar o equilíbrio no sentido de formação de CO e H₂ e também por retirar CO do meio reacional, via reação 3.1.2, o que também traria, de acordo com a Lei de ação das massas, benefícios no deslocamento de equilíbrio da reação de reforma, no sentido de aumento da produção de hidrogênio. O método mecânico-quântico que mais se aproximou, neste caso, dos dados de ΔG_r^0 calculados via correção pela temperatura dos dados experimentais – conseqüentemente, para a constante de equilíbrio – foi o G4, cujo desvio médio para Ln(K_{eq}) foi de 0,40 (±0,23), enquanto o Hartree-Fock/6-31(d) foi o que mais se afastou, com desvio de 2,35 (±3,73).

Como anteriormente mencionado, a não representatividade do sistema eletrônico modelado para o carbono sólido presente na reação 3.1.3 refletiu-se nos resultados, como pode, uma vez mais, ser constatado na Figura 4.8. O fato de ser esta reação favorecida a altas temperaturas foi previsto pelos métodos mecânico-quânticos empregados, embora demonstrando uma dependência entre K_{eq} e T – matematicamente representada pela inclinação da curva $\ln(K_{eq})$ versus T^{-1} – fortemente mais acentuada do que aquela apresentada pelos dados experimentais corrigidos pela temperatura. Porém, os desvios para a variação de energia livre de Gibbs da reação, em kJ/mol, alcançam a ordem das centenas – 716,46 kJ/mol ($\pm 40,55$) para o método G1, por exemplo.

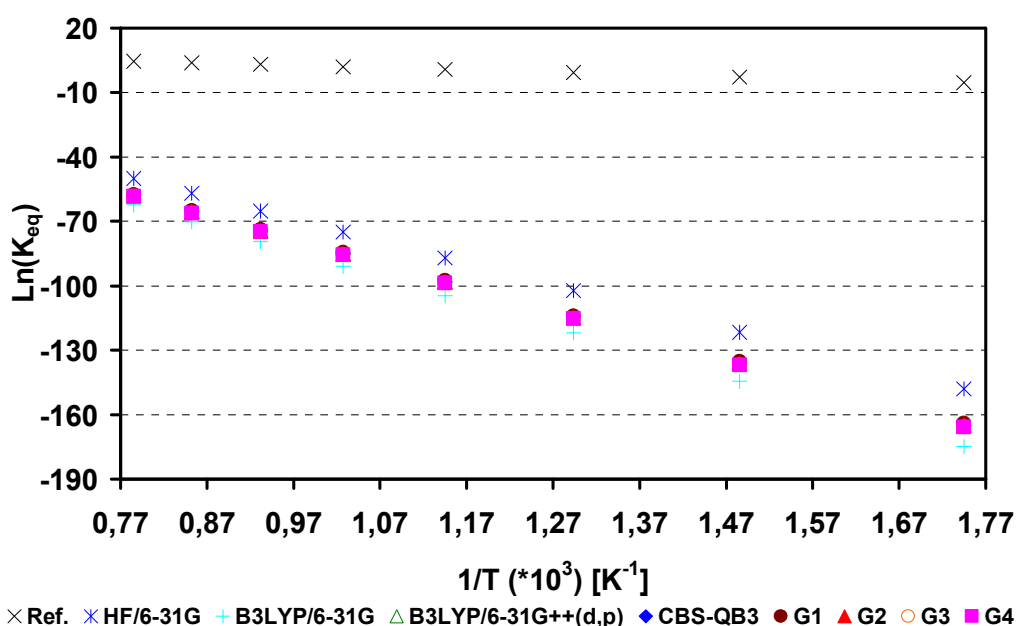


Figura 4.8 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a decomposição do metano: $CH_4 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2$

Apenas no sentido de reforçar a origem dos desvios no modelo da estrutura eletrônica do carbono apresentada como entrada para os cálculos utilizando o programa Gaussian® e não na metodologia empregada, testes de hipótese para as médias dos desvios foram realizados. Encontrou-se, com intervalo de confiança de 95%, não haver diferenças estatisticamente relevantes entre os resultados fornecidos pelos métodos utilizados para simular esta reação ($p=0,99$). Longe de incapacitar os métodos mecânico-quânticos como preditores aceitáveis para grandezas termodinâmicas de sistemas reacionais em equilíbrio, esta discrepância demonstra a robustez da metodologia, uma vez que, para sistemas eletrônicos não representativos das estruturas moleculares reais, os dados demonstram

afastamento do comportamento esperado pelo sistema físico. Tal como em qualquer método computacional para simulações de sistemas reais, a qualidade dos resultados obtidos via métodos mecânico-quânticos é altamente dependente da representatividade dos sistemas eletrônicos alimentados como modelos das estruturas reais.

Uma vez que a inclusão de uma função de polarização do tipo d resultou em uma melhoria considerável na precisão do método HF e do funcional híbrido B3LYP para a reação de deslocamento gás-água – como mostrado nas Figuras 4.3 e 4.5, as reações foram uma vez mais simuladas utilizando funcional híbrido B3LYP e um conjunto de bases mais extensa: 6-31G++(d,p). O B3LYP foi escolhido devido ao baixo custo computacional apresentado. Variações reacionais de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs em função da temperatura, assim como o logaritmo natural da constante de equilíbrio em função do inverso da temperatura são mostrados nas Figuras 4.9 a 4.12. Nessas, para facilitar a comparação, são mostrados novamente os resultados presentes nas Figuras anteriores, além daqueles encontrados para o B3LYP/6-31G++(d,p).

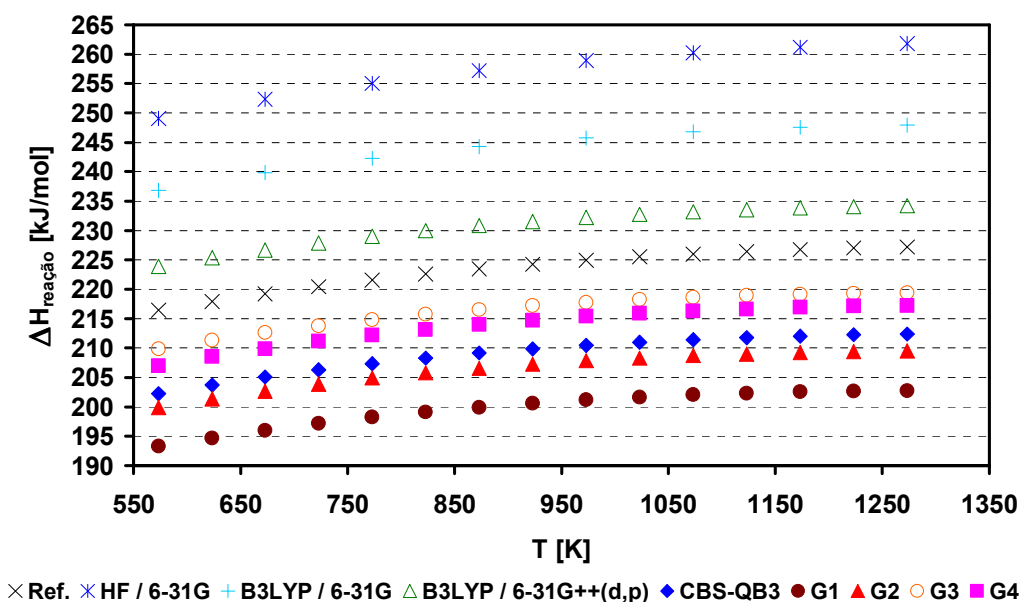


Figura 4.9 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de reforma do metano: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ com inclusão do funcional B3LYP/6-31G++(d,p)

Para a reação de reforma do metano – reação 3.1.1 – os desvios para a entalpia de reação reduziram-se de 9,31% ($\pm 0,14$) para 3,27% ($\pm 0,12$) ao substituir o conjunto de bases 6-31G sem funções de polarização por aquele com função dos tipos d e p, além das funções

difusas. Esta modificação tornou a previsão do B3LYP compatível com o método G3 e com custo computacional notavelmente mais baixo do que o apresentado pelo método composto.

A Figura 4.10 mostra os resultados para a variação de entalpia da reação de deslocamento gás-água – reação 3.1.2 – incluindo-se o funcional híbrido B3LYP com o conjunto de bases 6-31G++(d,p). Para melhor clareza na visualização, os resultados provenientes do HF/6-31G e B3LYP/6-31G – para os quais nenhuma função de polarização foi acrescida ao conjunto de bases – foram omitidos. Foram mostrados, desta forma, os resultados provenientes do método HF/6-31G(d), do funcional híbrido B3LYP/6-31G(d) e dos métodos compostos CBS-QB3, G1, G2, G3 e G4. A adição das funções difusas e de polarização d e p ao conjunto de bases com o funcional B3LYP levou à redução de 4,96% ($\pm 2,72$) para 2,84% ($\pm 1,38$). Para essa reação, a precisão do B3LYP/6-31G++(d,p) não superou a dos métodos compostos (CBS-QB3 e G_n), muito provavelmente por algum problema ainda na estrutura do dióxido de carbono, como discutido anteriormente. Ainda assim, tendo em vista o baixo custo computacional apresentado por esse representante da Teoria do Funcional da Densidade, considera-se como uma boa estimativa das propriedades analisadas.

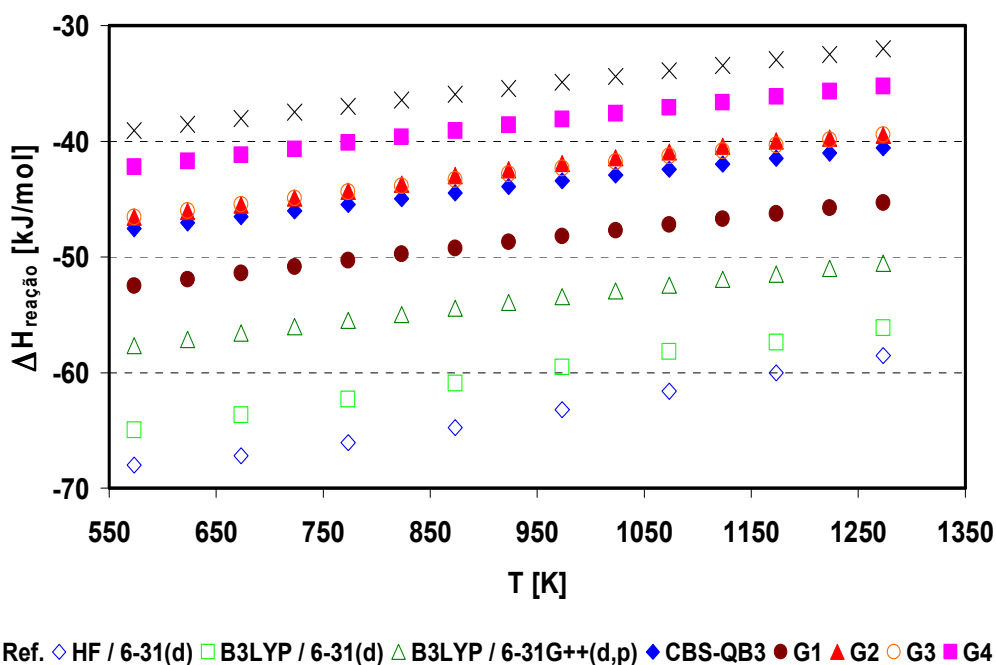


Figura 4.10 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de deslocamento gás-água: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ com inclusão do funcional B3LYP/6-31G++(d,p)

A reação de decomposição do metano, devido às limitações mencionadas antes para o modelo do carbono sólido, ainda apresentaram desvios muito altos, mesmo quando funções difusas e de polarização do tipo d e p foram adicionadas ao conjunto de bases 6-31G no funcional B3LYP. O desvio encontrado para o funcional B3LYP/6-31G++(d,p) foi ainda superior a 500%.

A inclusão das funções de polarização d e p no conjunto de bases 6-31G utilizado com o B3LYP também melhorou a aproximação entre os dados simulados e de referência em relação à entropia de reação. O desvio médio, em módulo, passou de 3,11% com o B3LYP/6-31G para 0,43% com o B3LYP/6-31G++(d,p), fazendo com que este se tornasse o melhor preditor para entropia dentre os métodos mecânico-quânticos utilizados para simular o sistema reacional de reforma a vapor do metano.

As mudanças na previsão da constante de equilíbrio ocasionadas pela inclusão das funções de polarização ao conjunto de bases 6-31G com o funcional híbrido B3LYP podem ser observadas nas Figuras 4.11 e 4.12, a seguir. Para a reação de reforma do metano (3.1.1), o desvio absoluto do funcional B3LYP/6-31G++(d,p) foi de 1,13 ($\pm 0,53$), enquanto que para a reação de deslocamento gás-água (3.1.2), o desvio foi de 2,84 ($\pm 1,38$). Uma vez mais, o maior desvio observado para a reação de deslocamento gás-água pode ter sido ocasionado pela estrutura eletrônica otimizada para o dióxido de carbono. Ainda assim, pode-se observar uma melhora ao comparar-se o funcional B3LYP com conjunto de bases 6-31G(d) e 6-31G++(d,p).

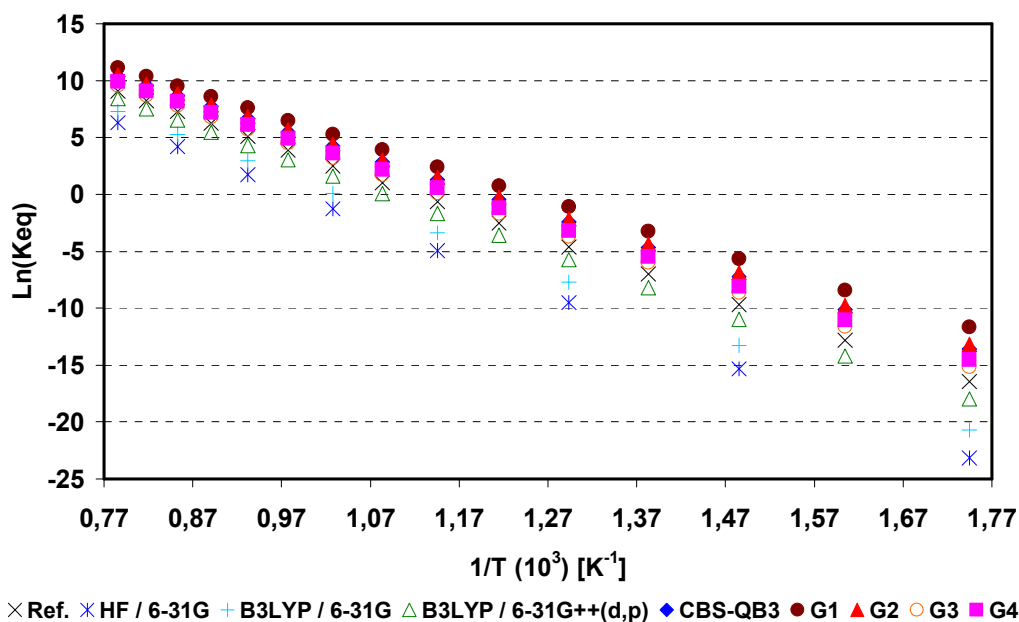


Figura 4.11 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reforma do metano: $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ com inclusão do funcional B3LYP/6-31G++(d,p)

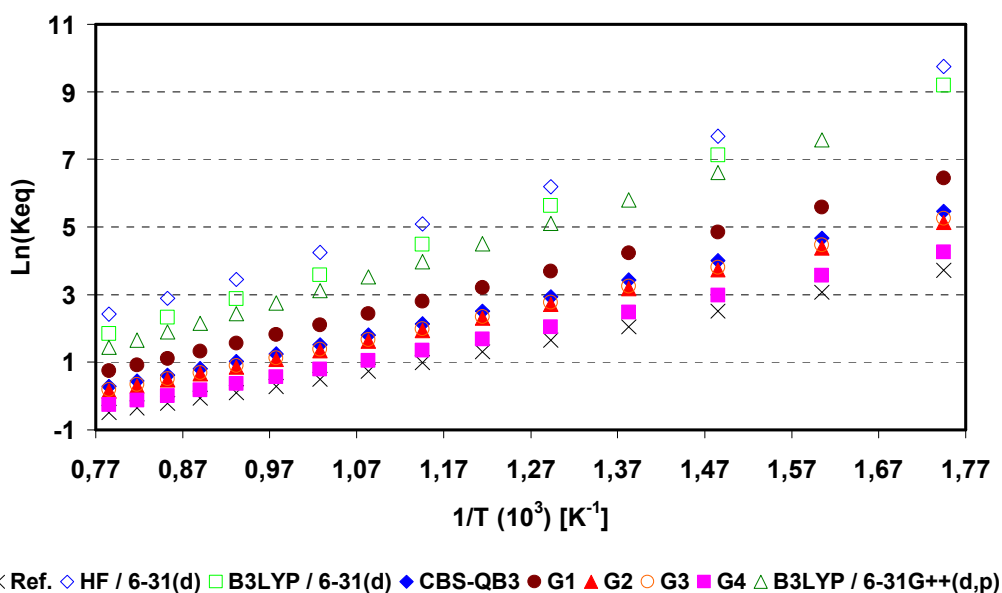


Figura 4.12 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para o deslocamento gás-água: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ com inclusão do funcional B3LYP/6-31G++(d,p)

Analisados globalmente para a reação de reforma a vapor do metano – como era previamente esperado – os maiores desvios entre os dados experimentais corrigidos pela temperatura e aqueles calculados via métodos mecânico-quânticos foram obtidos com o método Hartree-Fock. A suposição de que a função de onda do sistema molecular pode ser representada como um único determinante de Slater reduz sua precisão. Na realidade, uma função de onda antissimétrica deveria ser representada por um conjunto completo de determinantes. Em termos gerais, este método não considera a correlação eletrônica. Cada elétron na estrutura molecular sofre a influência de um campo médio, chamado potencial autoconsistente, criado por todos os outros elétrons da estrutura. Em especial, a parcela de interações eletrônicas proveniente do movimento de elétrons de spins opostos é negligenciada. Isso torna o método HF o de menor custo computacional, porém, com a maior imprecisão dentre aqueles utilizados no presente estudo. Tais características refletiram-se nos resultados apresentados. Porém, o emprego deste método no presente estudo possibilitou ilustrar a importância da inclusão de correlação eletrônica nos cálculos de geometrias de equilíbrio e as conseqüentes propriedades do sistema.

Para maior clareza na comparação, a Tabela 4.2 apresenta os desvios médios absolutos – média dos desvios para as reações 3.1.1 e 3.1.2 – e também para o tempo de CPU normalizado para o tempo de simulação via método Hartree-Fock.

Tabela 4.2 – Desvios absolutos para $\ln(K_{eq})$ e tempo normalizado (em relação ao HF) para os métodos mecânico-quânticos avaliados para a reforma a vapor do metano

Método	Desvio médio $\ln(K_{eq})$	Tempo CPU normalizado
HF/6-31G	9,61	1,0
B3LYP/6-31G	5,79	2,0
B3LYP/6-31G(d,p)	1,99	5,3
G1	2,75	13,9
G2	1,74	16,7
CBS-QB3	1,72	10,5
G3	1,01	13,5
G4	0,90	21,3

O funcional híbrido B3LYP/6-31G, amplamente difundido em trabalhos na última década, ao combinar termos de troca (E^X) da teoria Hartree-Fock com correlações eletrônicas apresentadas pela DFT, especialmente funcionais de troca local (E^X_{LDA}), apresentou melhor aproximação dos resultados para o sistema reacional analisado, quando comparados ao método HF/6-31G. No presente trabalho, observou-se – como mencionado por Foresman e Frisch (1996), Abreu (2004), Ramos (2009) – um baixo adicional ao custo computacional. O tempo médio de processamento utilizando o funcional B3LYP/6-31G para todas as espécies envolvidas no sistema reacional da reforma a vapor do metano foi cerca de duas vezes o tempo apresentado pelo método HF/6-31G, como pode ser visto na Tabela 4.2. Porém, os desvios foram ainda consideráveis em relação aos dados experimentais corrigidos pela temperatura. A simples inclusão de funções polarizadas (tipos p e d) e também difusas ao conjunto de bases 6-31G proporcionou ao funcional B3LYP uma sensível melhora em seu poder preditor, fazendo com que sua precisão, algumas vezes, fosse superior àquela apresentada pelos métodos compostos. Some-se a isto um custo computacional relativamente baixo, cerca de cinco vezes o apresentado pelo método HF/6-31G, tomado como referência. Isto torna a utilização dessa abordagem muito atraente para a extrapolação da metodologia utilizada no presente estudo para sistemas eletrônicos com maior número de elétrons e que não tenham as propriedades termodinâmicas reportadas.

Utilizar um grande conjunto de bases para os níveis mais baixos de teoria, conjuntos médios de bases para cálculos no nível MP2 e pequeno conjunto de bases para as teorias de alto nível é a idéia que permeia a criação dos métodos compostos. Neste grupo encontram-se os chamados métodos Gaussian (Gn) e o CBS-QB3. Os resultados obtidos neste estudo pelo

método G1 apresentaram-se insatisfatórios, uma vez que este método mostrou um alto custo computacional – o terceiro maior, como visto na Tabela 4.2 – e afastamento considerável das propriedades tomadas como base de comparação. Seu poder de predição foi superior apenas aos métodos HF/6-31G e B3LYP/6-31G. A proposta de melhoria apresentada por Pople e colaboradores (1991), chamada método G2, ao rever, entre outras, deficiências nas suposições anteriores de aditividade das contribuições das funções difusas e polarizadas, revelou, no presente trabalho, a terceira melhor aproximação em relação aos dados experimentais corrigidos pela temperatura. Menciona-se terceira melhor aproximação devido ao teste de médias ter revelado não haver significância estatística na diferença dos resultados apresentados pelos métodos G2 e CBS-QB3 ($p=0,31$). Esta última metodologia, ao utilizar geometrias otimizadas e frequências calculadas no nível B3LYP com funções de polarização e difusas, resulta em boa aproximação e menor demanda computacional. Em contrapartida, o método G2 apresentou alto custo computacional, não só em relação ao tempo de CPU como também no requerimento de memória para armazenamento de arquivos temporários. Isto dificulta o seu uso na extrapolação para sistemas eletrônicos maiores. Desta forma, pela equivalência estatística e menor requerimento computacional, o método CBS-QB3 mostrou-se superior na avaliação do sistema reacional de reforma a vapor do metano. O método G3, como também apresentado na Tabela 4.2, forneceu uma melhor aproximação dos dados simulados com aqueles utilizando dados experimentais para o sistema reacional em estudo. A inclusão de correções de energia baseadas em métodos de correlação MP4 aliada à redução do tamanho do conjunto de bases para 6-31G(d) é responsável, respectivamente, pela melhoria dos resultados e do custo computacional inferior ao encontrado para o método G2. O método G4 apresentou o menor desvio para os dados do logaritmo da constante de equilíbrio e boas aproximações para as demais propriedades termodinâmicas avaliadas. Porém, frente ao alto custo computacional apresentado, a diferença entre esse método e o G3 torna-se de pouca relevância quando se considera uma extrapolação da metodologia para sistemas eletrônicos mais complexos.

4.2 – Reforma a vapor do GLP

Comparações entre dados experimentais e dados simulados pelos métodos mecânico-quânticos de comprimentos de ligação (R), ângulos de ligação (A) e frequências vibracionais (ν) para as espécies químicas presentes no sistema reacional de reforma a vapor do GLP podem ser vistas na Tabela A2 do Anexo A. Nesta, foram suprimidas as espécies que fazem

parte também da reforma a vapor do metano, que são apresentadas na Tabela A1. Comportamento análogo àquele apresentado para o primeiro sistema reacional analisado no item anterior foi encontrado e uma verificação da Tabela A2 mostra que todos os sistemas eletrônicos simulados encontram-se nos mínimos globais da superfície de energia potencial – o que é ratificado pela ausência de frequências vibracionais negativas.

Como apresentado para a reforma a vapor do metano, variações de entalpia e constantes de equilíbrio químico envolvidas nas reações de reforma do GLP são mostradas nas figuras 4.13 a 4.25. Novamente, os métodos Hartree-Fock, B3LYP, CBS-QB3, G1, G2, G3 e G4 foram utilizados para simular as geometrias das espécies químicas e suas respectivas propriedades termodinâmicas: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A análise desse sistema foi realizada a 1 atmosfera, no intervalo de 873,15 K a 1173,15 K, uma vez que a literatura – como os trabalhos de LIU *et al.* (2001) e AVCI *et al.* (2004) – menciona médias e altas temperaturas em processos de reforma de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio. Resultados das simulações e seus respectivos desvios em relação aos cálculos a partir de grandezas termodinâmicas experimentais para a entropia e energia livre de Gibbs encontram-se nos Anexos B e C, Tabelas B2 e C2, respectivamente.

Os métodos mecânico-quânticos empregados na simulação da reação de reforma de GLP previram acertadamente a endotermicidade das reações de reforma do butano (reação 3.2.1), propano (reação 3.2.2) e etano (reação 3.2.3), como observado nas Figuras 4.13 a 4.15. Além disto, o comportamento aproximadamente constante da variação de entalpia dessas reações, no intervalo de temperatura considerado, também foi corretamente reproduzido. A Teoria Hartree-Fock/6-31G foi a que apresentou os maiores afastamentos, com desvio médio de 23,07% ($\pm 0,12$), 22,63% ($\pm 0,04$) e 22,13% ($\pm 0,03$), respectivamente, para as três reações consideradas. O funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p) foi o método com maior precisão, com desvios de 2,28% ($\pm 0,14$), 2,0% ($\pm 0,09$) e 0,43% ($\pm 0,27$). Uma vez que o método HF/6-31G e o funcional B3LYP/6-31G apresentaram desvios mais acentuados, estes dados foram omitidos das figuras para mais clara visualização das diferenças entre os métodos mecânico-quânticos.

As boas aproximações encontradas para as entalpias teóricas dessas três primeiras reações ao utilizar-se o funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p) são representativas, uma vez que a segunda melhor aproximação foi encontrada para o método composto G3, com desvios médios que superam 4% - praticamente o dobro do maior desvio observado para o B3LYP/6-31G++(d,p). Junte-se a isto o baixo custo computacional apresentado por essa metodologia e

tem-se uma abordagem promissora para a previsão de propriedades de compostos com estruturas eletrônicas maiores.

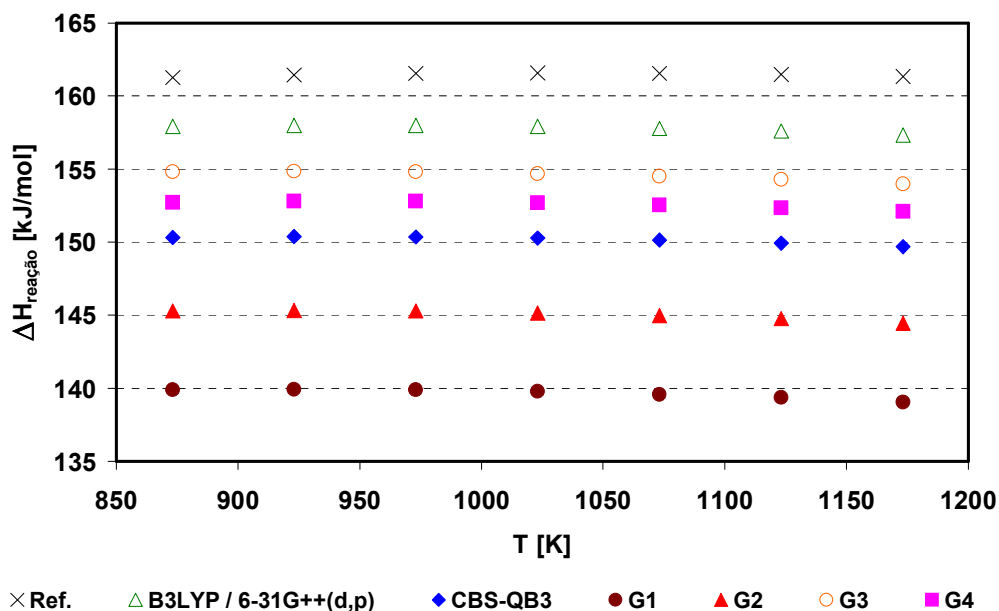


Figura 4.13 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de reforma de butano: $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO} + 2\text{H}_2$

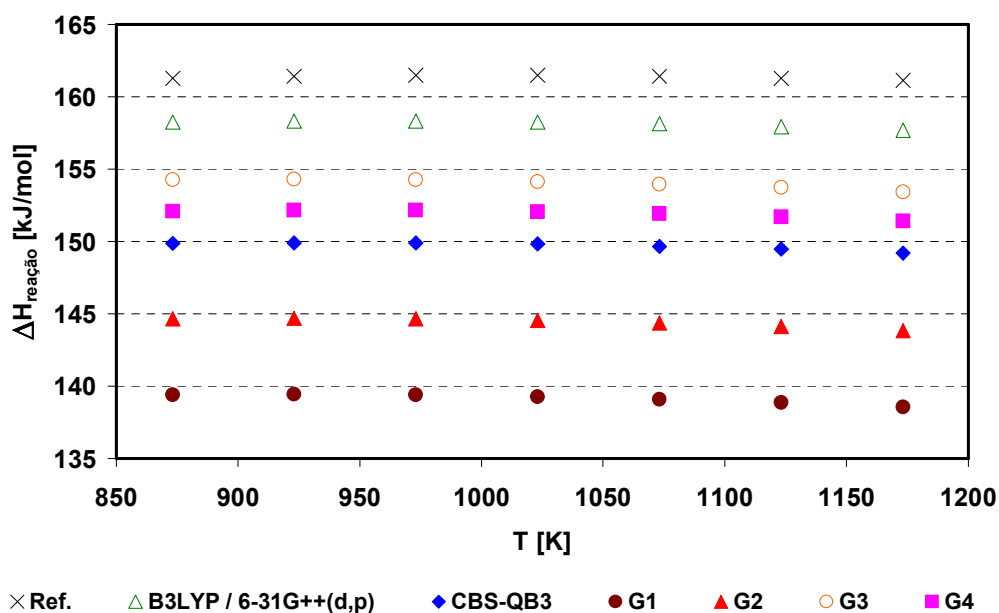


Figura 4.14 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de reforma de propano: $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + 2\text{H}_2$

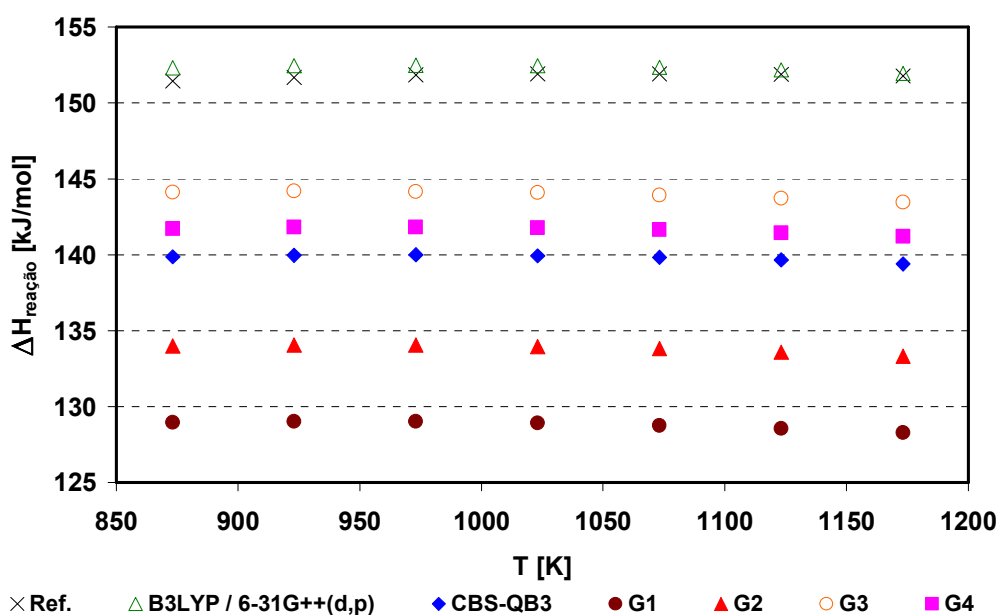


Figura 4.15 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de reforma de etano: $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 2\text{H}_2$

Ao analisar a variação de entalpia da reação entre eteno e água (reação 3.2.4), mostrada na Figura 4.16, tem-se novamente o comportamento endotérmico corretamente reproduzido pelos métodos mecânico-quânticos empregados. Porém, as simulações apresentaram desvios mais elevados, semelhantes àqueles encontrados para a reação de deslocamento gás-água, descrita na reforma a vapor do metano. Também se observou, para os métodos HF/6-31G e B3LYP/6-31G, uma inclinação contrária àquela apresentada pelos dados experimentais corrigidos pela temperatura e os resultados das simulações dos demais métodos mecânico-quânticos utilizados. Das estruturas eletrônicas representativas de eteno, água, metano, monóxido de carbono e hidrogênio, presentes nesta reação, somente a primeira não se encontra em alguma das outras reações simuladas. Possivelmente, como ocorrido para a estrutura eletrônica do dióxido de carbono, houve problemas na fase de otimização desta molécula. Uma vez mais, o desvio médio superior foi encontrado para a metodologia HF/6-31G, com média 152,53% ($\pm 10,29$) e o melhor preditor foi o método B3LYP/6-31G++(d,p), cujo desvio médio foi de 2,57% ($\pm 1,51$).

Os dados simulados pelos métodos HF/6-31G e B3LYP/6-31G são mostrados na Figura 4.16. Também são reportados os resultados encontrados para os dois métodos ao se incluir uma função de polarização do tipo d ao conjunto de bases 6-31G. Percebe-se que esta inclusão leva a menores desvios, indicando que funções de polarização melhoram o poder preditor para estruturas com duplas ligações, como é o caso do eteno. Este fato ainda é

corroborado pelo baixo desvio encontrado quando as funções de polarização e difusas foram adicionadas ao conjunto de base 6-31G no funcional híbrido B3LYP.

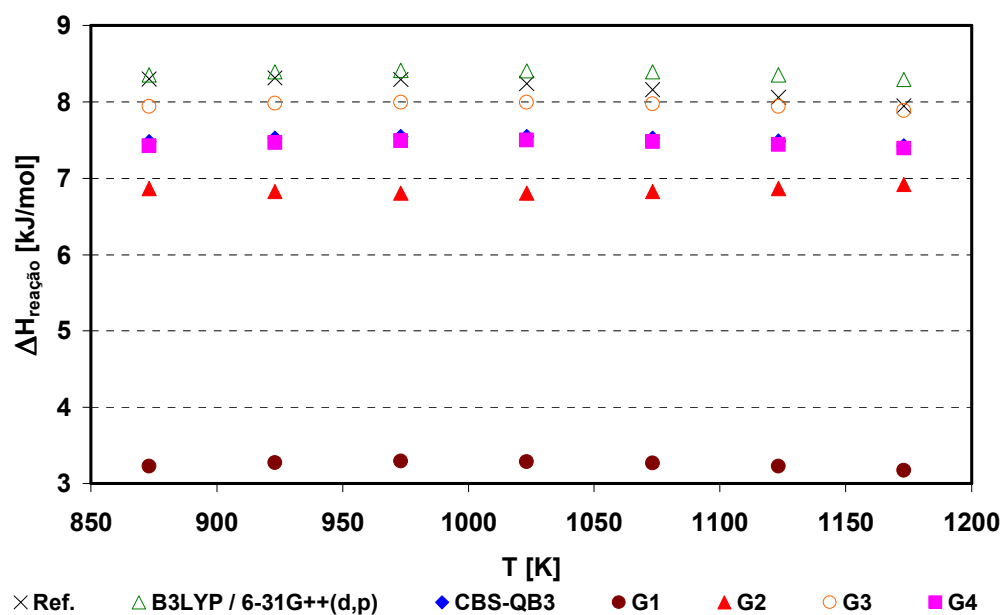


Figura 4.16 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação: $C_2H_4 + H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2$

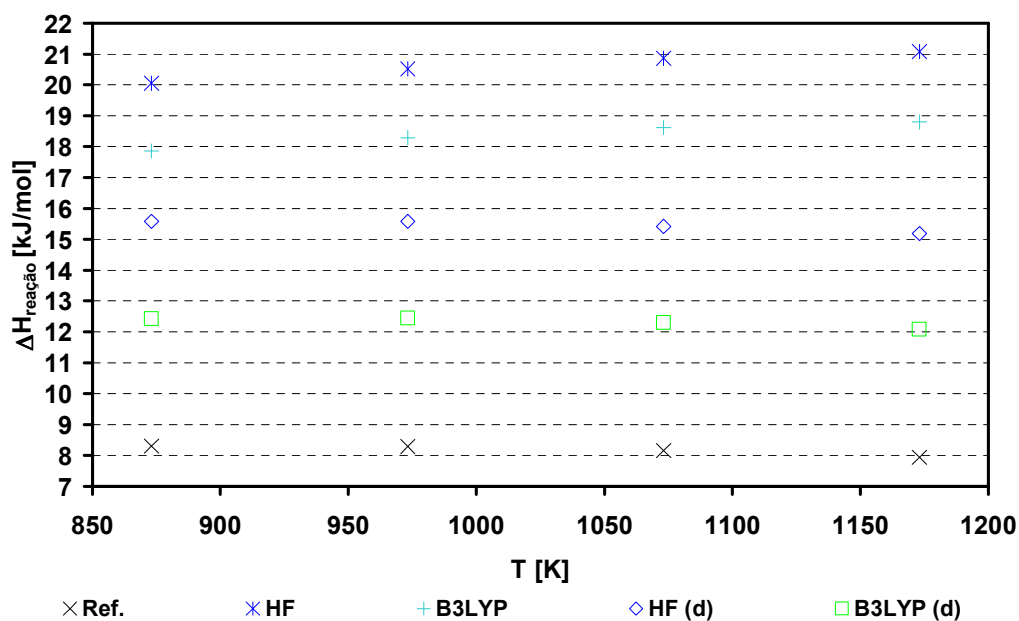


Figura 4.17 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação: $C_2H_4 + H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2$ para o método HF e o funcional B3LYP com e sem funções de polarização no conjunto de bases 6-31G

A reação de reforma do metano (reação 3.2.5) corresponde à Equação 3.1.1 do sistema reacional representativo da reforma a vapor do metano, cujas características podem

ser observadas na Figura 4.1. Entre os métodos mecânico-quânticos empregados, o funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p) e o método composto G3 mostraram-se estatisticamente equivalentes ($p=0,78$), apresentando desvios médios de 3,22% ($\pm 0,08$) e 3,23% ($\pm 0,09$), respectivamente, sendo os melhores preditores para a referida reação. Em contrapartida, o HF/6-31G foi o responsável pelo maior afastamento dos dados (15,13% ($\pm 0,03$)). A discordância no desvio-padrão reportado para o método HF ($\pm 0,03$ e $\pm 0,07$) deve-se à menor amplitude da faixa de temperatura considerada na análise da reforma de GLP.

Da mesma forma, a reação de deslocamento gás-água, aqui representada pela sexta equação do sistema reacional (3.2.6), também está presente na reforma a vapor do metano – reação 3.1.2 daquele sistema. Uma vez mais, há incoerência dos resultados obtidos via Hartree-Fock/6-31G, que previu esta reação como endotérmica e também um desvio acentuado para os dados provenientes da simulação via funcional híbrido B3LYP/6-31G. Novamente, a inclusão de funções difusa e de polarização ao conjunto de bases 6-31G resultou em maior precisão para o B3LYP/6-31G++(d,p), o que pode ser observado na Figura 4.18.

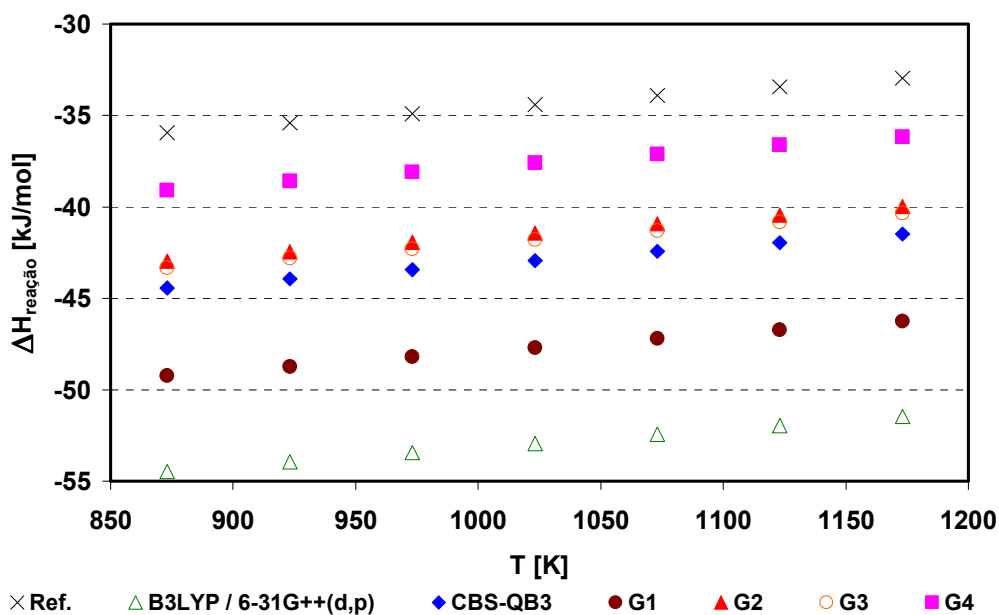


Figura 4.18 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Para a faixa de temperatura analisada, os menores e maiores desvios médios foram de 159,38% ($\pm 6,23$) e 9,01% ($\pm 0,77$), respectivamente, para HF/6-31G e G4. Uma vez que as simulações dos sistemas de reforma a vapor de metano e reforma de GLP foram realizadas separadamente e ainda assim mostraram desvios mais acentuados para a reação de

deslocamento gás-água, reforça-se a possibilidade de problemas na otimização da estrutura eletrônica do dióxido de carbono, como anteriormente comentado.

Devido à presença de carbono sólido na reação 3.2.7, que como discutido anteriormente foi modelado com base em um único átomo de carbono, os desvios entre grandezas termodinâmicas calculadas a partir da correção pela temperatura de dados experimentais e aquelas oriundas de cálculos baseados na Química Quântica atingiram valores elevados. Os métodos HF/6-31G e G2 apresentaram os desvios médios extremos de 535,46% ($\pm 0,82$) e 467,35% ($\pm 8,51$), respectivamente. Nem mesmo o caráter exotérmico dessa reação foi corretamente previsto pelas simulações, como pode ser observado na Figura 4.19.

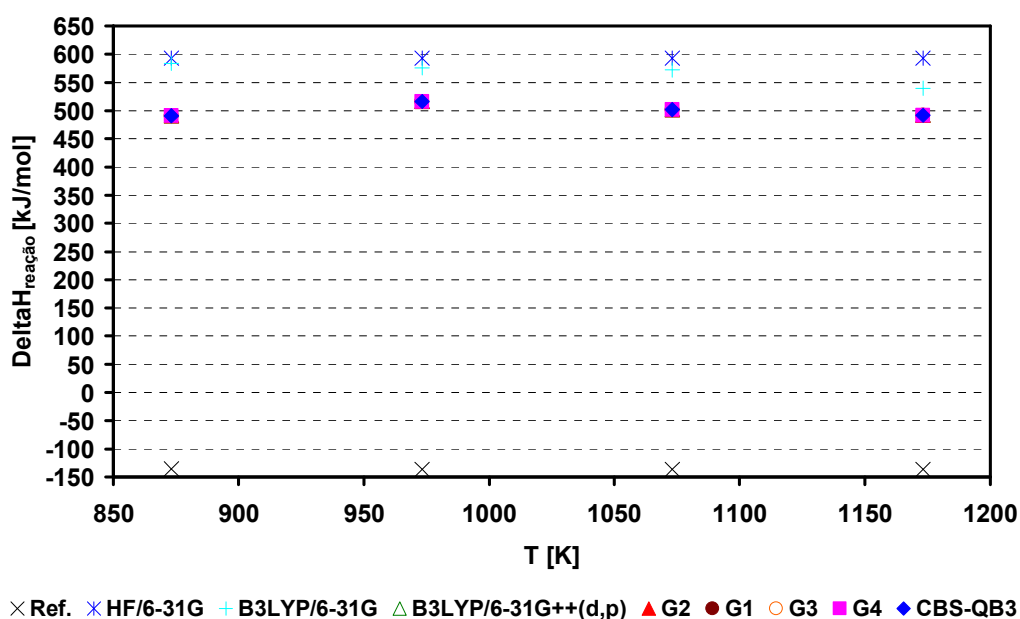


Figura 4.19 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação:
 $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$

Testes de hipóteses, com nível de significância de 5%, para as médias dos desvios percentuais, tomados em valores absolutos, da variação de entalpia das reações – com exceção da reação 3.2.7 – foram realizados e mostraram diferenças estatisticamente relevantes entre os resultados apresentados pelos métodos mecânico-quânticos ($p < 10^{-6}$), a não ser entre o método G3 e o funcional B3LYP/6-31G++(d,p) ao prever as entalpias da reação 3.2.5 – reforma a vapor do metano. Para a reação de reforma do eteno (3.2.4), os métodos CBS-QB3 e G4 apresentaram desvios médios com diferença estatisticamente relevante ($p = 0,04$), porém, uma vez que o valor p mostrou-se muito próximo do nível de significância do teste ($\alpha = 5\%$), um maior número de pontos para comparação seria necessário para uma inferência com maior confiabilidade.

A análise das variações de entropia das reações envolvendo a reforma de GLP mostrou, uma vez mais, pequenos afastamentos entre as grandezas calculadas a partir de dados experimentais e as simuladas. O comportamento desta variável para as reações ao longo do intervalo de temperatura avaliado pode ser observado mais detalhadamente no Anexo B, Tabela B2. Os desvios médios encontrados para cada um dos métodos mecânico-quânticos podem ser observados na Tabela 4.3, a seguir.

Tabela 4.3 – Desvio médio e desvio-padrão da variação de entropia de reação para o sistema de reforma a vapor do GLP

Reação	B3LYP / 6-31G++(d,p)		CBS-QB3		G1	
	Média (%)	DP	Média (%)	DP	Média	DP
3.2.1	3,60	0,09	-3,39	0,10	-2,42	0,15
3.2.2	2,67	0,13	2,92	0,10	3,45	0,09
3.2.3	-0,24	0,15	-0,04	0,18	0,74	0,31
3.2.4	-0,19	0,09	-0,15	0,09	0,11	0,09
3.2.5	-0,01	0,17	0,16	0,12	0,57	0,10
3.2.6	-0,71	0,22	-0,97	0,31	-0,83	0,23
3.2.7 ¹	-1,66	0,09	-1,65	0,08	-1,80	0,06
Reação	G2		G3		G4	
	Média (%)	DP	Média (%)	DP	Média	DP
3.2.1	-2,42	0,15	-2,42	0,15	-3,36	0,10
3.2.2	3,46	0,09	3,46	0,09	2,98	0,10
3.2.3	0,74	0,31	0,74	0,31	0,03	0,19
3.2.4	0,11	0,09	0,11	0,09	-0,18	0,11
3.2.5	0,57	0,10	0,57	0,10	0,20	0,12
3.2.6	-0,83	0,22	-0,82	0,23	-2,27	0,57
3.2.7 ¹	-1,80	0,06	-1,80	0,06	-1,67	0,08

¹ Os resultados referem-se à metodologia alternativa proposta mais à frente no texto.

Embora tenham apresentado desvios médios ligeiramente mais elevados que aqueles encontrados para o sistema reacional de reforma a vapor do metano, os métodos mecânico-quânticos ainda mostraram-se bons preditores para variações de entropia de reação. Para as seis primeiras reações, o comportamento da variação de entropia de reação no intervalo de temperatura considerado foi corretamente previsto pelos cálculos mecânico-quânticos. Na reação de reforma do butano – reação 3.2.1 – os métodos G1, G2 e G3 mostraram-se estatisticamente equivalentes ($p=0,99$), com os menores desvios percentuais (2,42% ($\pm 0,15$)). Também foi encontrada equivalência estatística para os métodos CBS-QB3 e G4 ($p=0,56$). Para a reação de reforma do propano, a abordagem B3LYP/6-31++(d,p) apresentou melhores aproximações que os demais métodos testados, com desvio médio, em módulo, de 2,67%

($\pm 0,13$). Da mesma forma que na reação anterior, os métodos CBS-QB3 e G4 foram estatisticamente equivalentes ($p=0,23$), assim como os métodos G1, G2 e G3 ($p=0,98$). Já para a reação de reforma do etano, a maior precisão entre os dados simulados e de referência foi encontrada para o método G4, com desvio médio de 0,03% ($\pm 0,19$), porém, esse método mostrou-se estatisticamente equivalente ao método CBS-QB3 ($p=0,79$), cujo desvio foi de 0,04% ($\pm 0,19$). Ao analisar-se a reação 3.2.5 (reforma do metano), o uso do funcional B3LYP/6-31G++(d,p) resultou em menores discrepâncias, com desvio médio de apenas 0,01% ($\pm 0,17$). Novamente, os métodos CBS-QB3 e G4 ($p=0,51$) e os métodos G1, G2 e G3 ($p=0,99$) mostraram equivalência estatística. As reações de reforma de eteno e de deslocamento gás-água (reações 3.2.4 e 3.2.6) mostraram uma inversão no comportamento preditor esperado para os métodos: o funcional B3LYP/6-31G apresentou piores resultados que a Teoria Hartree-Fock/6-31G. Embora não sejam mostrados na Tabela 4.3, para a reação de reforma do eteno, o método HF apresentou desvio médio de 2,12% ($\pm 0,01$) e o funcional híbrido B3LYP/6-31G, 4,57% ($\pm 0,02$), enquanto para a reação de deslocamento gás-água, os desvios foram de, respectivamente, 1,14% ($\pm 0,69$) e 5,92% ($\pm 1,21$). Tal inversão deve-se, provavelmente, a problemas na fase de otimização das estruturas eletrônicas representativas do dióxido de carbono e do eteno, como relatado anteriormente. Os métodos compostos G1, G2 e G3, estatisticamente equivalentes ($p=0,99$), mostraram os menos desvios médios para a reação 3.2.4. Ao analisar-se a reação 3.2.6, nota-se que o funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p) apresentou desvios mais reduzidos, porém, testes de hipóteses revelaram que o único método a apresentar desvios médios diferentes estatisticamente em relação aos demais foi o método composto G4. A reação 3.2.7, onde há formação de carbono sólido, pelas dificuldades enfrentadas na modelagem dessa espécie química, apresentou consideráveis afastamentos (média de, aproximadamente 98% ($\pm 0,1$) para os métodos empregados).

Com o intuito de manter maior uniformidade no tratamento dos dados, os desvios referentes ao logaritmo natural das constantes de equilíbrio calculados via métodos mecânico-quânticos e a partir de dados experimentais corrigidos pela temperatura foram discutidos em termos absolutos desta grandeza, tal como os resultados para o sistema de reforma a vapor do metano foram apresentados. Devido aos maiores desvios observados para o método HF/6-31G e o funcional híbrido B3LYP/6-31G, tais resultados foram omitidos nas figuras, para uma melhor clareza na visualização.

Tanto os cálculos derivados de grandezas termodinâmicas experimentais quanto aqueles resultantes de simulações com métodos embasados na Teoria Quântica mostraram que as reações 3.2.1 a 3.2.5 serão deslocadas para a direita com o aumento da temperatura, como

pode ser observado na Figuras 4.20 a 4.24. Desta forma, a produção de hidrogênio será favorecida. Tais resultados são coerentes com os resultados de variações de entalpia discutidas acima, que mostram tais reações com caráter endotérmico.

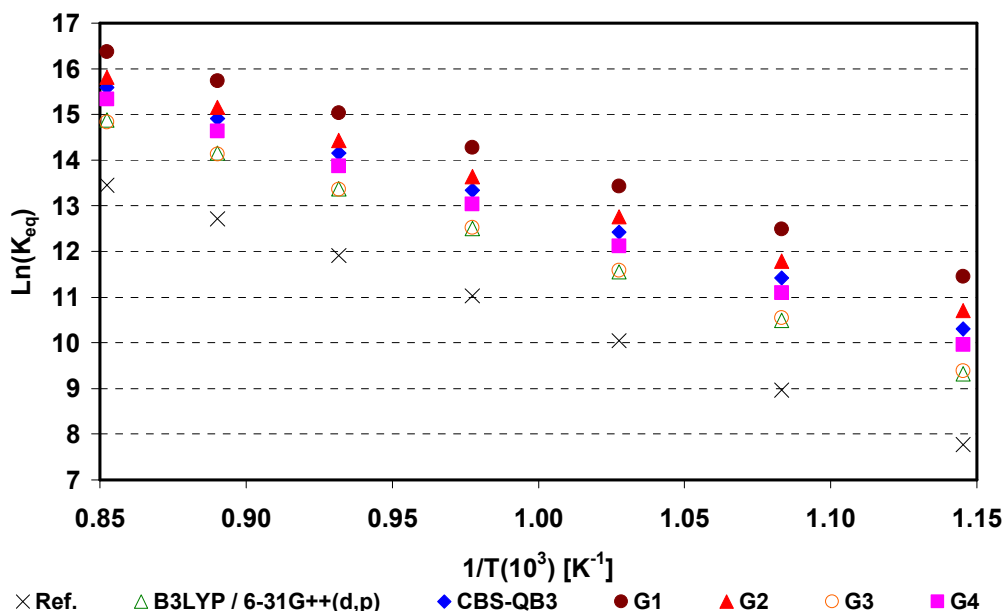


Figura 4.20 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $C_4H_{10} + H_2O \leftrightarrow C_3H_8 + CO + 2H_2$

As três primeiras reações do sistema de reforma de GLP mostram comportamentos muito semelhantes em relação às suas constantes de equilíbrio químico. Isso ocorre devido ao fato de suas variações de entalpia e entropia serem bastante próximas. Desvios entre os resultados das simulações mecânico-quânticas e calculados a partir de correções pela temperatura de dados experimentais reproduzem esse padrão. O método HF/6-31G apresentou desvios de, respectivamente 3,74 ($\pm 0,56$), 3,70 ($\pm 0,50$) e 3,42 ($\pm 0,50$) para tais reações.

O funcional B3LYP/6-31G++(d,p) novamente melhor reproduziu os resultados para a reação de reforma do butano, com desvio médio de 1,60 ($\pm 0,32$). Para essa reação, um teste de hipótese revelou serem as abordagens B3LYP/6-31G++(d,p) e G3 estatisticamente equivalentes ($p=0,29$), o que é facilmente perceptível através da análise da Figura 4.20.

A maior precisão encontrada para a simulação da reforma de propano – reação 3.2.2 – deveu-se ao método composto G3, com desvio médio de 0,04 ($\pm 0,68$), enquanto o método composto G1 foi o responsável pelo segundo maior desvio médio, com valor de 2,33 ($\pm 2,19$). Os métodos mecânico-quânticos utilizados mostraram, com nível de significância de 5%, diferenças estatisticamente relevantes ($p < 10^{-4}$) para os desvios médios, com exceção do funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p) e da abordagem G4 ($p=0,79$).

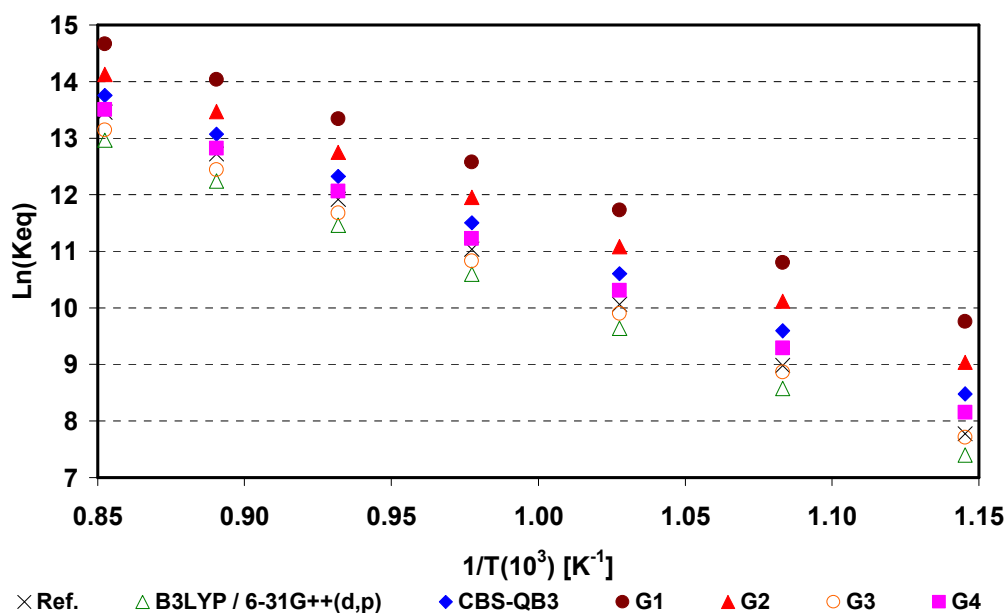


Figura 4.21 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $C_3H_8 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_6 + CO + 2H_2$

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), representada pelo funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p), apresentou também melhor poder preditivo para a reação de reforma do etano – reação 3.2.3 – para a qual o desvio médio foi de 0,09 ($\pm 0,16$). A maior discrepância foi encontrada uma vez mais ao utilizar-se o método composto G1, cujo desvio médio foi, em módulo, de 3,21 ($\pm 2,18$).

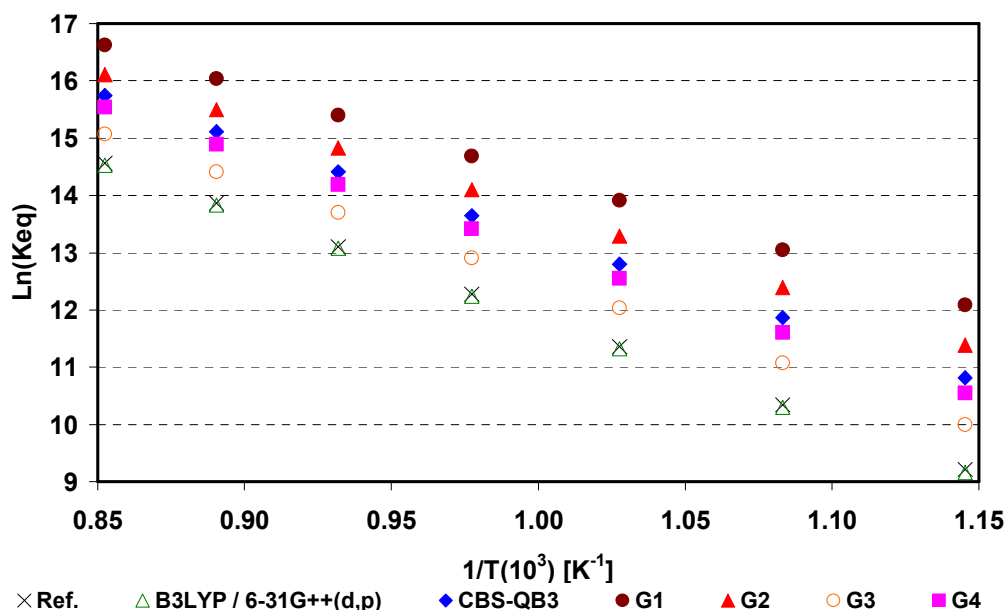


Figura 4.22 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $C_2H_6 + H_2O \rightleftharpoons CH_4 + CO + 2H_2$

Para a reação 3.2.4 – reforma do eteno – a dependência com a temperatura é menos acentuada, o que pode ser confirmado pela menor inclinação dos pontos na Figura 4.23. Como se observa, haverá igualmente deslocamento da reação direta, no sentido de produção de hidrogênio, para aumentos de temperatura, porém, menos significativo que os apresentados pelas três reações anteriormente analisadas ou ainda pela reação de reforma do metano (reação 3.2.5). Este comportamento foi representado acertadamente pelos métodos mecânico-quânticos empregados. Os menores desvios foram encontrados pela utilização do funcional B3LYP/6-31G++(d,p) (0,02 ($\pm 0,04$)) enquanto a proposta HF/6-31G apresentou novamente o maior afastamento (1,18 ($\pm 0,12$)). Embora a inspeção da Figura 4.23 possa levar à impressão de que os métodos CBS-QB3 e G4 apresentaram, do ponto de vista estatístico, resultados equivalentes, o teste de hipótese, com nível de significância de 5%, mostrou que existe diferença estatisticamente relevante entre seus resultados ($p=0,004$).

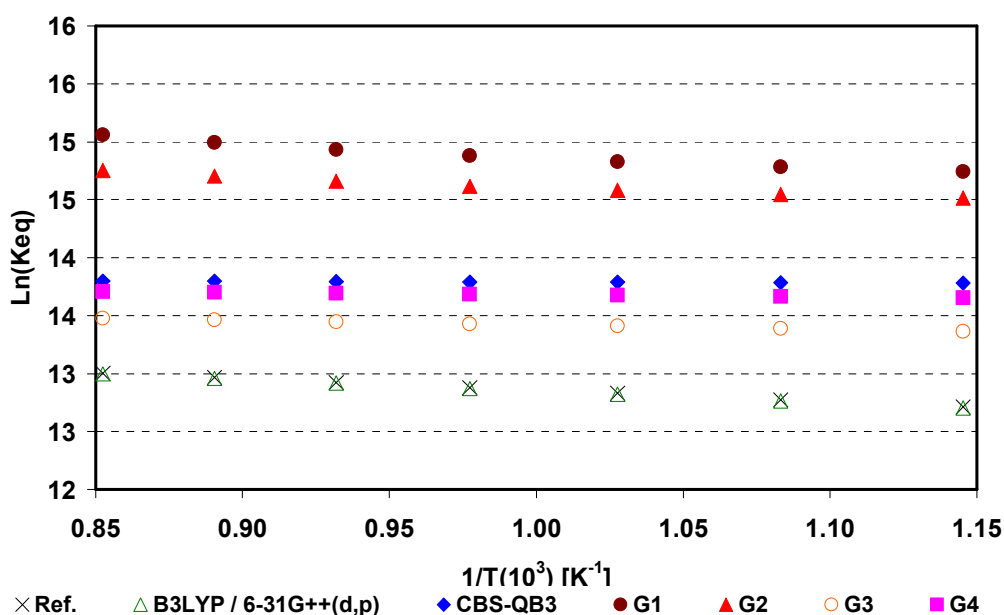


Figura 4.23 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_4 + CO + H_2$

O perfil apresentado pelo logaritmo natural da constante de equilíbrio químico da reação de reforma de metano (reação 3.2.5) pode ser observado na Figura 4.24. Como discutido no item para o sistema de reforma a vapor do metano, percebe-se que, para esta reação, a produção de hidrogênio será favorecida através da elevação da temperatura do meio reacional. Entretanto, diferentemente das quatro reações de reforma anteriores, no intervalo de temperatura considerado, esta reação apresenta uma temperatura limite para assegurar-se uma melhor seletividade em relação ao hidrogênio. Esta temperatura, como visto antes, encontra-

se em torno de 900 K. Temperaturas inferiores a esta, favorecerão o deslocamento da reação no sentido de formação de metano e água, de acordo com a inversa da reação 3.2.5. As melhores e piores aproximações entre os dados de referência corrigidos pela temperatura e simulados foram encontrados pelo uso dos métodos G3 (0,90 ($\pm 0,68$)) e HF/6-31G (3,63 ($\pm 0,52$)). Não há, entretanto, relevância estatística na diferença de desvios médios apresentados pelos métodos G3 e G4 ($p=0,25$), B3LYP/6-31G++(d,p) e G3 ($p=0,54$) ou mesmo CBS-QB3 e G2 ($p=0,74$).

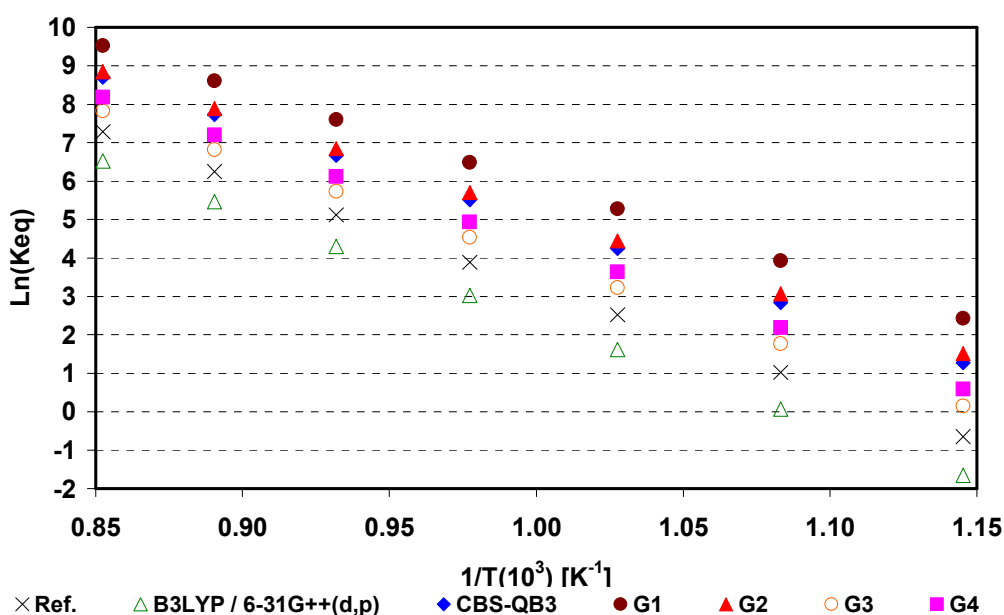


Figura 4.24 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$

A Figura 4.25 mostra que os métodos mecânico-quânticos empregados, com exceção do HF/6-31G, também previram corretamente o desfavorecimento da reação direta de deslocamento gás-água (reação 3.2.6) com o aumento da temperatura. A metodologia Hartree-Fock/6-31G, por ter previsto equivocadamente um caráter endotérmico para esta reação, como discutido antes, resultou em um perfil contrário àquele mostrado pelos outros dois métodos. Os resultados provenientes desta teoria apresentaram desvio médio de 6,46 ($\pm 0,83$) e testes de média mostraram não existir diferença estatisticamente relevante com o método B3LYP/6-31G (6,21 ($\pm 0,76$)). Estas duas metodologias, como citado antes, tiveram seus resultados omitidos na Figura 4.25 para melhor clareza em sua visualização. O método composto G4 apresentou os resultados mais satisfatórios, com desvio médio de 0,40 ($\pm 0,31$). Testes de hipóteses revelaram que, com nível de significância de 5%, os métodos CBS-QB3 e G3 ($p=0,68$), CBS-QB3 e G2 ($p=0,58$) e ainda G2 e G3 ($p=0,88$) não apresentam diferenças estatisticamente relevantes para seus desvios médios.

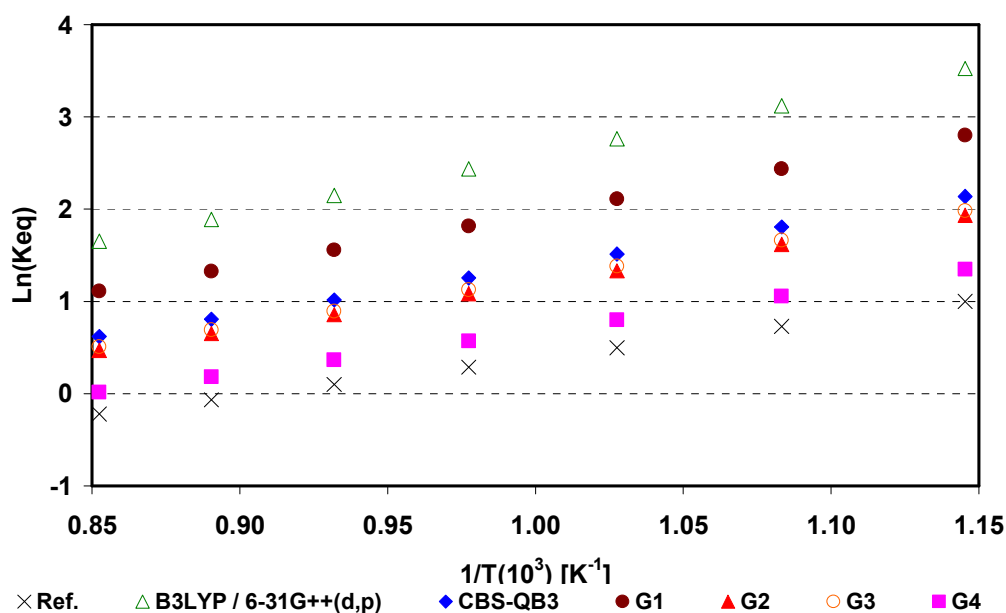


Figura 4.25 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

A elevada discrepância entre dados experimentais e teóricos, devido ao modelo eletrônico proposto para o carbono sólido, determinou o comportamento da constante de equilíbrio da reação 3.2.7. Esta grandeza mostrou não só altos desvios como também incoerência em relação à dependência com a temperatura. Desvios percentuais na variação de energia livre de Gibbs ultrapassam 5000% nos métodos compostos G3 e G4 ou ainda no funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p) que, de uma forma geral, foram os melhores preditores entre os métodos da modelagem molecular empregados na simulação do sistema reacional de reforma de GLP. Devido a tais constatações, decidiu-se que a representação gráfica destes resultados tinha pouca relevância para análise. Comportamento similar àquele observado na Figura 4.8, onde se representa a formação de carbono sólido a partir da decomposição do metano, seria observado para a formação de carbono sólido a partir da reação de redução do monóxido de carbono (3.2.7).

Seguindo a mesma tendência dos resultados apresentados no item 4.1, os maiores desvios entre dados provenientes de grandezas experimentais e teóricas para a reforma de GLP foram encontrados com a metodologia Hartree-Fock/6-31G. Dada a limitação desta teoria no que concerne à correlação eletrônica, discutida previamente, este maior afastamento já era esperado. A presença deste método no corrente estudo justifica-se apenas pelo seu caráter didático no entendimento da evolução dos métodos computacionais aplicados à Modelagem Molecular. Da mesma forma, ao incluir efeitos provenientes da correlação

eletrônica, o funcional B3LYP novamente reduziu os desvios entre as grandezas simuladas e dados experimentais corrigidos pela temperatura. Comportamento também semelhante ao encontrado na análise do sistema reacional de reforma de metano, a inclusão de funções difusas e de polarização ao funcional híbrido representante da Teoria do Funcional da Densidade mostraram notável melhoria na precisão entre dados de referência e simulados. Os métodos compostos G3 e G4, ainda em coerência com os resultados encontrados na análise da reforma do metano, também apresentaram boa precisão, embora o método G4 tenha alto custo computacional, o que o torna menos atraente para sistemas eletrônicos mais complexos.

Os desvios mais acentuados para as simulações das reações de reforma de eteno (reação 3.2.4) e deslocamento gás-água (reação 3.1.2 da reforma a vapor do metano e reação 3.2.6 da reforma de GLP) possivelmente se devem a problemas de otimização das moléculas de dióxido de carbono e eteno nos métodos HF/6-31G e B3LYP/6-31G. Uma vez que as duas estruturas eletrônicas possuem carbonos com hibridações do tipo sp^2 para o eteno e sp para o dióxido de carbono, uma das prováveis causas para os comportamentos anômalos observados, assim como maiores desvios, é a ausência de funções de polarização e difusas no conjunto de bases escolhido para os métodos HF/6-31G e B3LYP/6-31G. Tais funções, ao permitir a mudança na forma dos orbitais e em seus tamanhos, resultariam em uma melhor representação das ligações duplas presentes nas duas estruturas moleculares mencionadas. Reforço nesta hipótese constitui a melhor previsão apresentada pelos métodos compostos (CBS-QB3, G1, G2, G3 e G4) que, em suas respectivas etapas de otimização das estruturas, incluem conjuntos de bases com funções difusas e polarizadas, assim como os melhores resultados apresentados ao adicionar-se uma função de polarização do tipo d aos métodos HF e B3LYP (6-31G(d)) ou ainda funções de polarização e difusas ao funcional híbrido B3LYP (6-31G++(d,p)). Esta última inclusão resultou em aproximações, não raras vezes, melhores do que aquelas apresentadas pelos métodos compostos, notadamente mais dispendiosos do ponto de vista computacional, como pode ser visto na Tabela 4.4.

Analisando-se a Tabela A2 (Anexo A), nota-se que, para a molécula de eteno, mudanças mais significativas são perceptíveis para as frequências vibracionais referentes às ligações π (cujos rótulos são ν_6 a ν_8 , ν_{10} a ν_{12}) ao incluir-se a função de polarização do tipo d ao conjunto de bases 6-31G. Generalizadamente, a inclusão dessa função não exerceu influência significativa nos sistemas eletrônicos contendo apenas ligações simples ou cujos átomos não apresentavam algum tipo de hibridação, mas representou de forma mais eficiente as ligações duplas presentes nas estruturas do eteno ou ainda do dióxido de carbono.

Tabela 4.4 – Desvios absolutos para $\ln(K_{eq})$ e tempo normalizado de CPU (em relação ao B3LYP) para os métodos mecânico-quânticos avaliados para a reforma a vapor do GLP.

Método	Desvio médio $\ln(K_{eq})$	Tempo CPU normalizado
G3	0,81	4,1
B3LYP/6-31G++(d,p)	0,88	1,0
G4	1,09	13,3
CBS-QB3	1,52	2,7
G2	1,96	7,6
G1	2,68	5,4

O cálculo das variações de entalpia das reações de reforma de eteno (3.2.4) e de deslocamento gás-água (3.1.2 ou 3.2.6). cujos resultados podem ser observados nas Figuras 4.3 e 4.17, mostram:

- reduções dos desvios médios apresentados pelos métodos HF e B3LYP, que agora se apresentam, respectivamente, como 88,94% ($\pm 1,53$) e 50,66% ($\pm 1,02$) para a reação 3.2.4 e 86,14% ($\pm 3,46$) e 42,39% ($\pm 0,94$) para a reação 3.2.6. Os desvios originais eram, respectivamente, em torno de 150% e 125%, para a reação de reforma do eteno e 160% e 145% para a reação de deslocamento gás-água;
- o comportamento teórico da variável entalpia previsto pelos dois métodos mecânico-quânticos, ao longo do intervalo de temperatura considerado, é coincidente com o previsto pela extrapolação de dados experimentais. A pequena inclinação positiva percebida nos valores de entalpia de reação com o aumento da temperatura – tendência contrária à mostrada pelos dados provenientes de grandezas experimentais e também pelos simulados pelos outros métodos mecânico-quânticos empregados – foi corrigida;

4.3 – “Pseudo-simulação” para o carbono sólido

Devido aos altos desvios entre as grandezas termodinâmicas teóricas e experimentais para as reações contendo carbono sólido – reações de decomposição do metano (3.1.3) e redução do monóxido de carbono (3.2.7) – uma metodologia alternativa foi desenvolvida.

Nessa metodologia, para a reação de decomposição do metano (3.1.3), nas quais as espécies CH_4 , $\text{C}_{(s)}$ e H_2 estão presentes, tomou-se como referência a reação de reforma do metano – reação 3.1.1), uma vez que é a que apresenta a maior semelhança em termos das

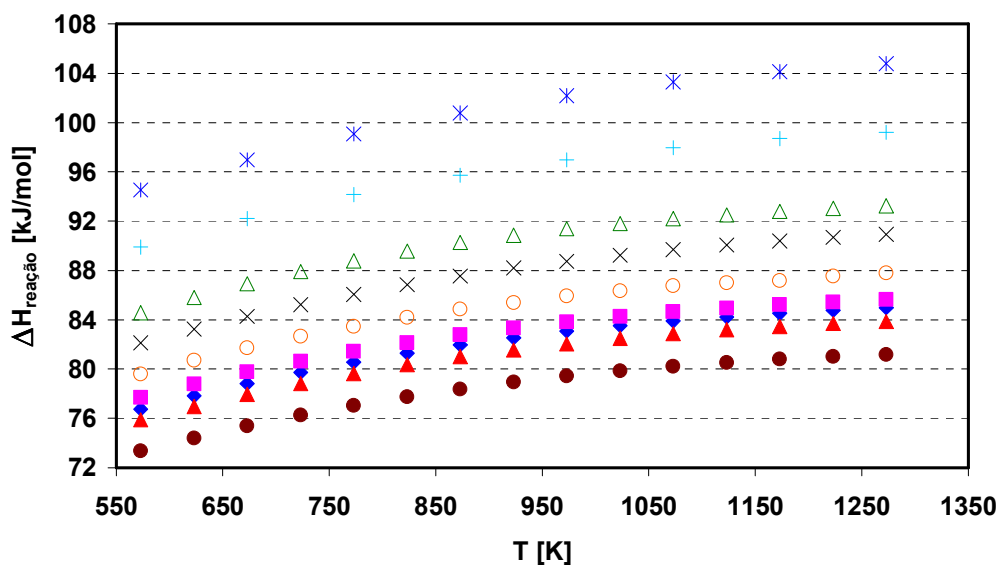
espécies químicas presentes. Já para a reação de redução do monóxido de carbono (3.2.7), nas quais se encontram o H_2 e H_2O , além do carbono sólido e do próprio CO , tomou-se como referência a reação de deslocamento gás-água, novamente por ser a reação com as espécies químicas mais semelhantes.

Os desvios entre grandezas teóricas e aquelas derivadas de grandezas experimentais para entalpia, entropia e energia livre de Gibbs das reações tomadas como referência foram usados para o cálculo de médias aritméticas e estas, por sua vez, foram admitidas como as respectivas discrepâncias das variações reacionais em que há formação de carbono sólido (3.1.3 e 3.2.7). Uma vez que todas as estruturas eletrônicas que aparecem nessas duas reações foram simuladas com boa aproximação pelos métodos mecânico-quânticos, com exceção do carbono sólido, valores de entalpia e energia livre de Gibbs somadas à energia eletrônica, assim como entropia, foram determinadas para o coque formado no meio reacional, de tal forma que se atingisse, para as variações reacionais das grandezas termodinâmicas, desvios iguais àqueles calculados como a média das reações 3.1.1 e 3.1.2.

Assim, a variação de entalpia reacional da decomposição de metano – reação 3.1.3 – calculada pelos métodos mecânico-quânticos e pela metodologia desenvolvida – aqui chamada de “pseudo-simulação do carbono sólido” – pode ser melhor representada e é mostrada na Figura 4.26. Novamente, o comportamento da variável entalpia reacional é corretamente representados pelos dados simulados, assim como a ordem de concordância entre dados teóricos e experimentais foi mantida para os métodos mecânico-quânticos empregados. O método baseado na Teoria Hartree-Fock/6-31G apresentou um desvio médio de 15,14% ($\pm 0,07$), enquanto aquele baseado no funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p) teve desvio médio de 3,07% ($\pm 0,65$), sendo, respectivamente, o melhor e pior preditores para a entalpia.

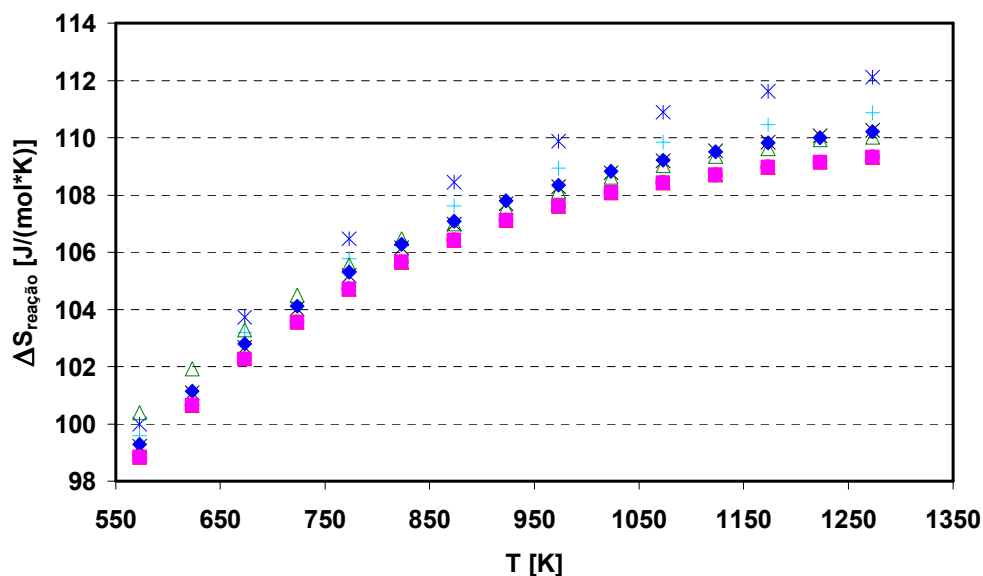
Para a variação de entropia reacional da decomposição do metano, os desvios médios ficaram, com exceção da metodologia baseada no HF/6-31G, abaixo de 1,0%, em coerência com a boa reprodutibilidade que os métodos mecânico-quânticos mostram para as entropias das espécies químicas. O método CBS-QB3 foi o que apresentou o menor desvio médio (0,02% ($\pm 0,45$)). O comportamento dessa variável pode ser observado na Figura 4.27

A Figura 4.28 mostra o logaritmo natural da constante de equilíbrio para a reação de decomposição do metano. Observa-se que o método baseado no funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p) é o que melhor aproxima dados teóricos e derivados de valores experimentais, com desvio absoluto médio de 0,41 ($\pm 0,29$) e aquele baseado no método HF/6-31G apresenta o maior afastamento, com desvio absoluto médio de 3,35 ($\pm 3,67$).



× Ref. * HF / 6-31G + B3LYP / 6-31G △ B3LYP / 6-31G++(d,p) ◆ CBS-QB3 ● G1 ▲ G2 ○ G3 ■ G4

Figura 4.26 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de decomposição do metano: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido



× Ref. * HF / 6-31G + B3LYP / 6-31G △ B3LYP / 6-31G++(d,p) ◆ CBS-QB3 ● G1 ▲ G2 ○ G3 ■ G4

Figura 4.27 – Variação de entropia (kJ/(mol*K)) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de decomposição do metano: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido

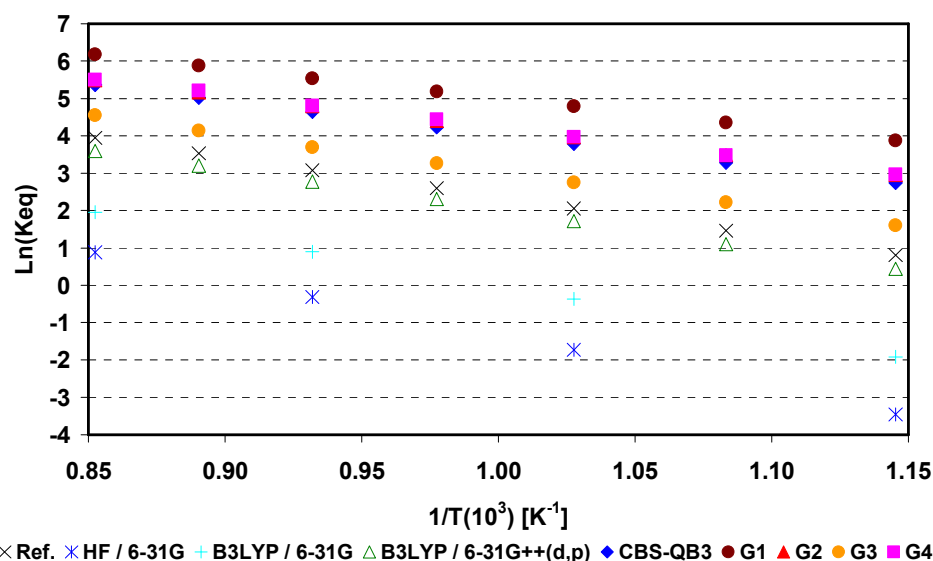


Figura 4.28 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a decomposição do metano: $CH_4 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido

Tratamento semelhante foi realizado para a reação de redução do monóxido de carbono (3.2.7), presente no sistema de reforma a vapor do GLP. A variação reacional de entalpia é mostrada na Figura 4.29, na qual se percebe adequada concordância no comportamento da grandeza termodinâmica simulada, quando comparada aos dados experimentais corrigidos pela temperatura. O menor desvio médio foi encontrado para a metodologia baseada no funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p) (1,98% ($\pm 0,08$)).

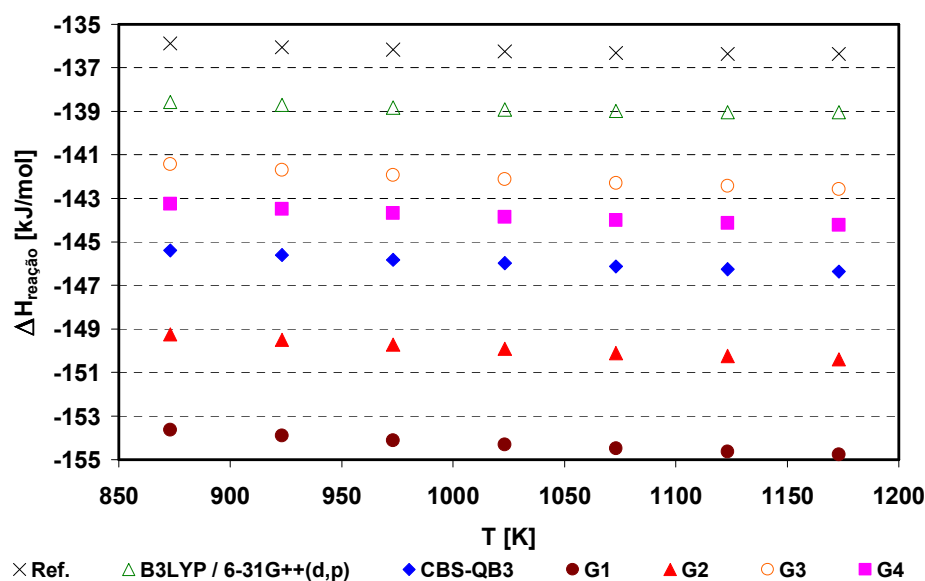


Figura 4.29 – Variação de entalpia (kJ/mol) em função da temperatura (Kelvin) para a reação: $CO + H_2 \leftrightarrow C_{(s)} + H_2O$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido

Para a variação de entropia da reação de redução do monóxido de carbono (3.2.7), os resultados provenientes das metodologias baseadas nos métodos CBS-QB3, G4 e no funcional B3LYP/6-31G++(d,p) mostraram-se estatisticamente equivalentes ($p=0,67$), com desvios médios, respectivamente, de 1,65% ($\pm 0,08$), 1,67% ($\pm 0,08$) e 1,66% ($\pm 0,09$). Tem-se também diferenças de médias estatisticamente não-relevantes nas metodologias baseadas nos métodos compostos G1, G2, G3 e G4 ($p=0,45$), com desvios médios de 1,80% ($\pm 0,06$). O comportamento dessa variável foi corretamente reproduzido pelos métodos numéricos empregados, como pode ser observado na Figura 4.30, porém, muito provavelmente devido à abordagem de cálculo, que considera desvios médios de reações de referência, há um maior afastamento entre os resultados provenientes dos métodos numéricos para as temperaturas mais altas do intervalo considerado.

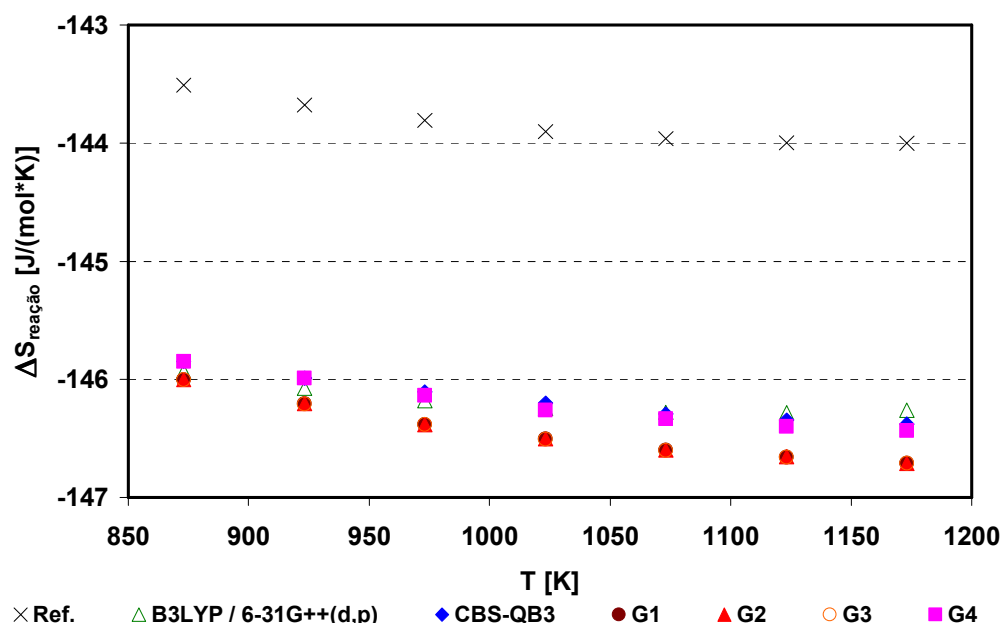


Figura 4.30 – Variação de entropia (kJ/(mol*K)) em função da temperatura (Kelvin) para a reação de redução do monóxido de carbono: $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido

O logaritmo natural da constante de equilíbrio em função do inverso da temperatura para a reação 3.2.7 (redução do monóxido de carbono) é mostrado na Figura 4.31. Embora seja de difícil visualização, o método baseado no funcional híbrido B3LYP/6-31G++(d,p) apresentou a melhor aproximação entre dados teóricos e derivados de grandezas experimentais – desvio médio, em módulo, de 0,18 ($\pm 0,67$). Porém, este desvio médio não apresenta diferença estatisticamente relevante com aquele apresentado pelo método G3 ($p=0,46$). Tampouco há relevância estatística nas diferenças entre os métodos CBS-QB3 e G2

($p=0,37$) ou G3 e G4 ($p=0,35$). A análise dos dados revela também uma mudança no sinal do desvio para todos os métodos empregados. Para as três primeiras temperaturas (873,15 K, 923,15 K e 973,15 K), os dados teóricos subestimam a constante de equilíbrio químico, já para as demais temperaturas do intervalo analisado, há uma superestimação dessa grandeza pelos métodos numéricos. Este comportamento, não observado nos cálculos que usavam exclusivamente resultados de métodos mecânico-quânticos, pode ser proveniente da metodologia, que considera uma média para os desvios das variações reacionais e, a partir destes, calcula as propriedades de interesse para o carbono sólido. Uma vez que essa média é baseada nos desvios de reações distintas – a reação de reforma do metano e de deslocamento gás-água – isto pode ter se refletido de forma mais pronunciada aqui do que o foi para a decomposição do metano, presente no sistema reacional de reforma a vapor do metano.

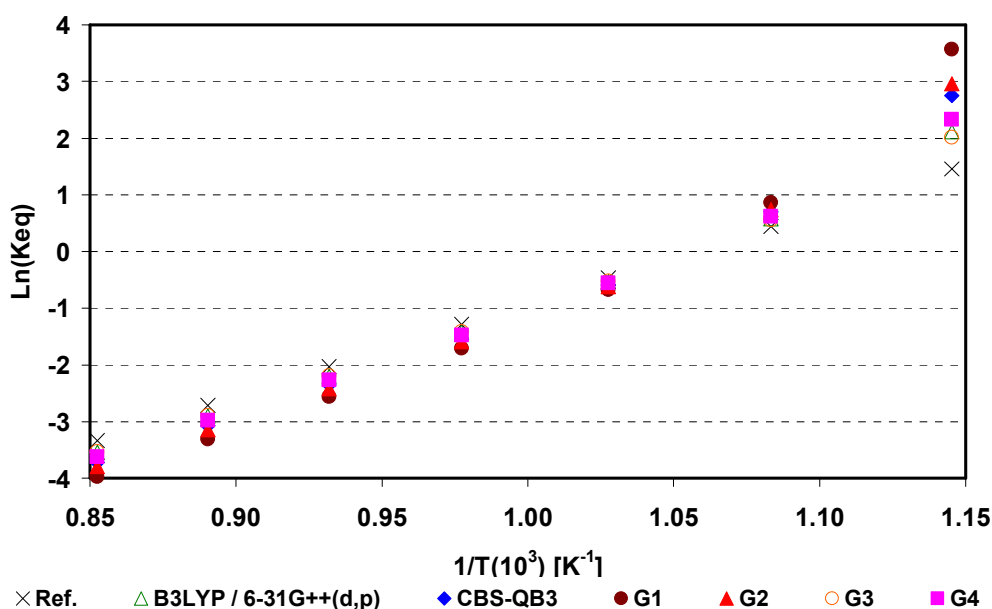


Figura 4.31 – Logaritmo natural da constante de equilíbrio em função da temperatura recíproca (K^{-1}) para a reação: $CO + H_2 \rightleftharpoons C_{(s)} + H_2O$ com o método da pseudo-simulação para o carbono sólido

4.4 – Calor específico a pressão constante

Assim como a entropia das espécies químicas presentes nos sistemas reacionais de reforma de metano e GLP, o calor específico resultante das simulações utilizando métodos mecânico-quânticos apresentou boa concordância com os dados experimentais corrigidos pela temperatura. Uma vez que o programa Gaussian® fornece, em seus arquivos de saída, o valor do calor específico a volume constante (cv^{gi}) da estrutura eletrônica otimizada, este foi utilizado para, a partir da equação 3.4, calcular o correspondente calor específico a pressão

constante (cp^{gi}). A Tabela 4.5, a seguir, mostra valores desta grandeza simulados pelos métodos Hartree-Fock, B3LYP e CBS-QB3 para as espécies hidrogênio, água, dióxido de carbono, metano, propano e butano. Com a finalidade de avaliar o poder preditor dos métodos, a despeito das recomendações da literatura, nenhum fator de escala foi utilizado para as frequências de vibração. Também são mostrados, para comparação, os valores experimentais corrigidos para o intervalo de 298,15 K a 1273,15 K, assim como os respectivos desvios médios percentuais.

Os maiores desvios percentuais entre dados experimentais e teóricos foram encontrados, uma vez mais, para os resultados obtidos pela Teoria Hartree-Fock/6-31G, com desvio médio de 3,88% ($\pm 2,21$). O método composto CBS-QB3 apresentou os menores desvios médios (1,38% ($\pm 0,50$)), porém, um teste de hipótese, com nível de significância de 5%, revelou não haver relevância estatística entre os resultados apresentados por esse método e o B3LYP/6-31G ($p=0,14$).

Curvas polinomiais de terceiro grau de cp [J/(mol*K)] em função da temperatura absoluta foram ajustadas a partir dos dados levantados e os respectivos coeficientes, para as espécies mostradas na Tabela 4.5, são apresentados na Tabela 4.6. A título de validação, dados experimentais do calor específico a pressão constante para o metano – retirados da página eletrônica do National Institute of Standards and Technology (www.nist.gov) – foram apresentados juntamente com resultados provenientes do cálculo a partir do polinômio ajustado, o que pode ser visto na Figura 4.32.

Tabela 4.5 – Calores específicos a pressão constante (cp) calculados pelos métodos HF, B3LYP, CBS-QB3 e a partir de parâmetros experimentais

T [K]	H ₂						
	Exp.	HF	Desvio (%)	B3LYP	Desvio (%)	CBS-QB3	Desvio (%)
298,15	28,83	29,11	-0,97	29,11	-0,97	29,11	-0,97
573,15	29,23	29,12	0,38	29,13	0,36	29,13	0,35
673,15	29,53	29,15	1,27	29,17	1,21	29,17	1,20
773,15	29,84	29,22	2,07	29,26	1,96	29,26	1,93
873,15	30,17	29,34	2,72	29,40	2,53	29,42	2,47
973,15	30,50	29,52	3,21	29,61	2,91	29,63	2,84
1073,15	30,84	29,75	3,52	29,87	3,13	29,90	3,05
1173,15	31,18	30,02	3,71	30,17	3,22	30,21	3,12
1273,15	31,52	30,33	3,79	30,50	3,24	30,54	3,12

(continua)

(continuação)

T [K]	H ₂ O						
	Exp.	HF	Desvio (%)	B3LYP	Desvio (%)	CBS-QB3	Desvio (%)
298,15	33,58	33,41	0,49	33,47	0,31	33,47	0,31
573,15	36,07	35,41	1,81	35,85	0,58	35,75	0,87
673,15	37,19	36,43	2,04	37,00	0,51	36,84	0,92
773,15	38,34	37,49	2,22	38,20	0,37	37,97	0,96
873,15	39,51	38,58	2,35	39,43	0,21	39,13	0,96
973,15	40,69	39,69	2,44	40,67	0,05	40,31	0,94
1073,15	41,87	40,81	2,54	41,89	-0,04	41,48	0,95
1173,15	43,07	41,92	2,67	43,08	-0,03	42,62	1,03
1273,15	44,26	42,99	2,86	44,21	0,12	43,72	1,22
T [K]	CO ₂						
	Exp.	HF	Desvio (%)	B3LYP	Desvio (%)	CBS-QB3	Desvio (%)
298,15	37,14	37,22	-0,21	36,89	0,66	37,09	0,12
573,15	47,42	46,43	2,08	47,88	-0,96	46,40	2,15
673,15	49,10	48,74	0,72	50,02	-1,88	48,69	0,82
773,15	50,48	50,67	-0,39	51,81	-2,63	50,60	-0,25
873,15	51,69	52,29	-1,15	53,29	-3,09	52,20	-0,99
973,15	52,81	53,63	-1,56	54,52	-3,24	53,54	-1,39
1073,15	53,86	54,76	-1,67	55,55	-3,13	54,67	-1,50
1173,15	54,86	55,70	-1,53	56,40	-2,81	55,61	-1,36
1273,15	55,84	56,50	-1,18	57,12	-2,30	56,40	-1,01
T [K]	CH ₄						
	Exp.	HF	Desvio (%)	B3LYP	Desvio (%)	CBS-QB3	Desvio (%)
298,15	35,06	34,46	1,71	35,03	0,09	35,40	-0,96
573,15	51,51	46,61	9,52	48,76	5,35	49,86	3,22
673,15	56,82	51,95	8,57	54,29	4,46	55,39	2,51
773,15	61,77	57,09	7,58	59,48	3,70	60,55	1,97
873,15	66,36	61,88	6,75	64,27	3,14	65,28	1,62
973,15	70,58	66,29	6,09	68,62	2,78	69,57	1,44
1073,15	74,45	70,29	5,59	72,54	2,56	73,42	1,39
1173,15	77,96	73,90	5,21	76,05	2,45	76,86	1,42
1273,15	81,11	77,12	4,92	79,16	2,41	79,90	1,49

(continua)

(continuação)

T [K]	C ₃ H ₈						
	Exp.	HF	Desvio (%)	B3LYP	Desvio (%)	CBS-QB3	Desvio (%)
298,15	74,92	65,59	12,46	69,09	7,78	70,40	6,02
573,15	123,15	113,49	7,85	120,10	2,48	122,41	0,60
673,15	137,94	129,03	6,46	135,71	1,62	137,95	-0,01
773,15	151,26	142,85	5,56	149,40	1,23	151,49	-0,15
873,15	163,11	155,09	4,92	161,39	1,06	163,33	-0,13
973,15	173,50	165,89	4,39	171,90	0,92	173,68	-0,10
1073,15	182,42	175,41	3,84	181,09	0,73	182,72	-0,16
1173,15	189,87	183,80	3,20	189,13	0,39	190,61	-0,39
1273,15	195,86	191,16	2,40	196,15	-0,15	197,50	-0,84

T [K]	C ₄ H ₁₀						
	Exp.	HF	Desvio (%)	B3LYP	Desvio (%)	CBS-QB3	Desvio (%)
298,15	99,17	84,35	14,94	88,92	10,33	90,60	8,64
573,15	160,85	148,06	7,96	156,73	2,56	159,62	0,76
673,15	179,73	168,39	6,31	177,12	1,45	179,90	-0,10
773,15	196,71	186,35	5,27	194,87	0,94	197,47	-0,39
873,15	211,80	202,16	4,55	210,34	0,69	212,73	-0,44
973,15	224,98	216,06	3,97	223,84	0,51	226,02	-0,46
1073,15	236,28	228,26	3,39	235,60	0,29	237,60	-0,56
1173,15	245,67	238,97	2,73	245,86	-0,07	247,67	-0,81
1273,15	253,18	248,36	1,90	254,80	-0,64	256,45	-1,29

Frequências vibracionais harmônicas calculadas a partir do método Hartree-Fock são reportadas como superestimadas em relação aos respectivos valores experimentais para sistemas eletrônicos (FORESMAN, 1996; SPEIS *et al.*, 2000). A partir da Equação 2.3.3, tal comportamento leva a uma subestimação da parcela vibracional do calor específico – e, conseqüentemente, do calor específico total da estrutura eletrônica sob investigação. Este fato pode ser observado na maioria dos resultados apresentados na Tabela 4.5 para este nível de teoria, onde os valores preditos de calor específico são inferiores àqueles calculados a partir de dados experimentais. A exceção mais expressiva ocorre para o dióxido de carbono, reforçando a hipótese sobre problemas na etapa de otimização de sua estrutura eletrônica e, ao menos parcialmente, verificada pela inclusão da função de polarização à base 6-31G.

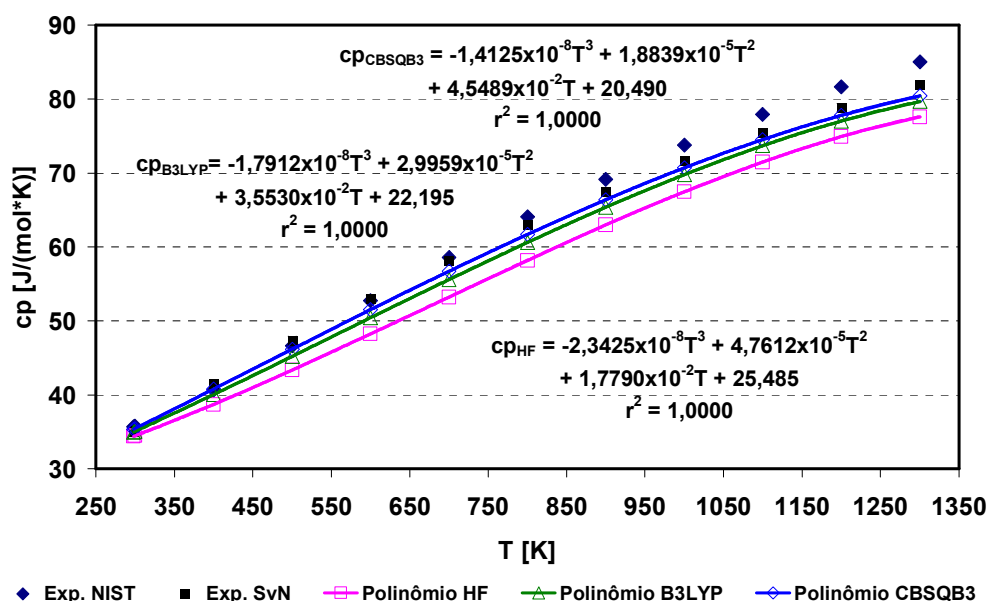


Figura 4.32 – Dados experimentais e curvas ajustadas para o calor específico do metano a partir de dados simulados pelos métodos mecânico-quânticos HF, B3LYP e CBS-QB3

Tabela 4.6 – Coeficientes dos polinômios $cp = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$ ajustados a partir de dados simulados pelos métodos mecânico-quânticos HF, B3LYP e CBSQB3

H₂				H₂O			
	HF	B3LYP	CBS-QB3		HF	B3LYP	CBS-QB3
A	29,271	29,374	29,387	A	32,736	32,532	32,442
10²B	-0,0620	-0,1185	-0,1264	10²B	-0,1215	-0,0672	0,0105
10⁶C	0,1149	0,9411	1,0664	10⁶C	12,9000	14,3290	12,5070
10⁸D	0,0810	0,0544	0,0506	10⁸D	-0,4418	-0,5188	-0,4428
r²	0,9993	0,9992	0,9992	r²	1,0000	1,0000	1,0000
CO₂				CH₄			
	HF	B3LYP	CBS-QB3		HF	B3LYP	CBS-QB3
A	21,678	16,283	21,26	A	25,4850	22,1950	20,4900
10²B	6,3765	8,8689	6,5281	10²B	1,7790	3,5530	4,5489
10⁶C	-42,1430	-71,4590	-44,0830	10⁶C	47,6120	29,9590	18,8390
10⁸D	1,0647	2,1253	1,1396	10⁸D	-2,3425	-1,7912	-1,4125
r²	1,0000	0,9996	1,0000	r²	0,9998	0,9999	0,9999
C₃H₈				C₄H₁₀			
	HF	B3LYP	CBS-QB3		HF	B3LYP	CBS-QB3
A	1,283	-3,851	-5,7697	A	-3,1139	-1,01E+01	-12,367
10²B	23,6220	27,7490	29,3410	10²B	32,5180	38,0330	40,0090
10⁶C	-70,1160	-115,3500	-134,3800	10⁶C	-110,0400	-171,0500	-194,7900
10⁸D	0,1272	1,6313	2,3011	10⁸D	0,7585	2,8012	3,6402
r²	1,0000	1,0000	1,0000	r²	1,0000	1,0000	1,0000

Considerando-se que, mesmo entre dados experimentais reportados em diferentes fontes há discrepâncias de até, aproximadamente, 3,5%, os métodos mecânico-quânticos empregados mostraram-se bons preditores para esta grandeza. Além disto, constatou-se, como também observado na Tabela 4.5, não haver variações consideráveis nos desvios com o aumento da cadeia carbônica para alcanos. Desta forma, uma possível maneira de avaliar-se a entalpia de reação pelos métodos HF e B3LYP pode ser o uso da equação 2.2.6, sem a necessidade da hipótese de anulação da energia eletrônica que tais métodos reportam juntamente com a entalpia e a energia livre de Gibbs da estrutura eletrônica. Esta avaliação, juntamente com as boas previsões de entropia apresentadas pelos métodos pode, possivelmente, levar a uma boa predição da energia livre de Gibbs. O adequado tratamento, então, produziria previsões de constantes de equilíbrio com boa concordância com os dados experimentais. Estas avaliações devem ser desenvolvidas nos próximos meses e, uma vez constatadas, poderão ser usadas para sistemas reacionais contendo espécies cujos dados termodinâmicos experimentais não estejam ainda disponíveis na literatura.

CAPÍTULO 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

No intuito de avaliar a eficiência de métodos mecânico-quânticos implementados no programa Gaussian 09W na predição de grandezas termodinâmicas importantes para o entendimento do equilíbrio químico de reações em que há produção de hidrogênio, analisou-se os resultados das simulações dos sistemas de reforma a vapor do metano e do gás liquefeito de petróleo (GLP). Esta avaliação, então, arbitrou a possibilidade de extrapolação do uso da técnica para a predição de equilíbrios cujas espécies químicas não possuam dados experimentais para energias de formação disponíveis na literatura especializada. Para isto, métodos pertencentes às classes *ab-initio*, DFT e métodos compostos foram empregados.

Como previamente esperado, o método baseado na Teoria Hartree-Fock apresentou, dentre todos os métodos mecânico-quânticos empregados, os maiores desvios em módulo entre grandezas termodinâmicas experimentais e teóricas. Constatou-se também que este método tende a superestimar variações de entalpia e entropia para as reações. Aceitáveis aproximações foram encontradas para os valores de variação de entropia de reação (ΔS_r^0) e calores específicos a pressão constante (cp) das espécies químicas presentes nos sistemas reacionais estudados.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), representada no presente estudo pelo funcional híbrido B3LYP, aliado ao conjunto de bases 6-31G, ao incluir os efeitos de correlação eletrônica, produziram, de forma generalizada, melhores aproximações do que o método HF sem, contudo, aumentar relevantemente o custo computacional. Este comportamento foi seguido também para os relativamente baixos desvios de ΔS_r^0 e cp. A superestimação das grandezas entalpia e entropia foram, uma vez mais, observadas, ainda que de forma menos acentuada do que na teoria Hartree-Fock. Porém, ao incluir-se funções difusas e polarizadas ao conjunto de bases 6-31G, os resultados apresentaram considerável concordância com os dados tomados como referência. Em muitos casos, os valores preditos pelo funcional B3LYP/6-31G++(d,p) mostraram maior concordância que aqueles provenientes de métodos compostos, com finalidade específica de predição de propriedades termodinâmicas. Isto torna a abordagem DFT bastante atraente para a extrapolação da metodologia para moléculas mais complexas, uma vez que tem-se baixos desvios e custo computacional relativamente baixo, quando comparado aos métodos compostos, como o CBS-QB3 ou Gaussian-*n*.

O método composto Gaussian-1 (G1) mostrou-se, na análise global, insatisfatório para os sistemas reacionais analisados, uma vez que apresentou discreta melhoria em relação ao funcional B3LYP/6-31G e um aumento considerável – cerca de sete vezes – no requerimento de tempo de processamento.

Para as propostas Gaussian-2 (G2) e CBS-QB3, a eficácia dos métodos, de uma forma geral, revelou-se estatisticamente equivalente. Os dois métodos apresentaram significativas melhorias na predição das grandezas analisadas, porém, dois fatos apontam a metodologia CBS-QB3 como mais eficiente para os sistemas reacionais considerados:

- (i) o menor requerimento de memória e tempo computacional para as simulações das estruturas eletrônicas – o método G2, além de exigir considerável quantidade de memória para armazenamento de seus arquivos temporários, apresentou tempo de CPU cerca de 60% superior;
- (ii) a não consistência em tamanho apresentada pelo método G2.

As características apontadas acima levam à necessidade de uma avaliação mais criteriosa na extrapolação de uso do método G2 para estruturas eletrônicas mais robustas, uma vez que tais cálculos podem não ser factíveis – devido ao número de elétrons presentes na estrutura – ou, quando o sejam, não apresentarem representatividade.

A chamada teoria Gaussian-3 (G3) está entre os três melhores métodos para simulação das grandezas estudadas. Além de uma consistente melhora na redução destes desvios, o tempo computacional foi o menor, quando comparada aos outros três métodos da mesma família (G1, G2 e G4). Ainda assim, a requisição de tempo de processamento e memória deste método é bastante elevada – cerca de treze vezes maior que o tempo de processamento HF/6-31G, tomado como padrão. Isto levanta a possibilidade de melhor sondagem comparativa entre os métodos CBS-QB3 e G3 para avaliação mais detalhada de seus custos/benefícios.

O método G4, embora tenha apresentado, de forma geral, boa robustez preditora das propriedades termodinâmicas avaliadas – reflexo da melhor aproximação das frequências vibracionais, como pode ser constatado no Anexo A – requer um alto tempo de CPU, o que o torna menos atraente para simulações de estruturas eletrônicas com maior número de elétrons. Ao comparar-se a redução nos desvios médios entre as grandezas preditas e provenientes de valores experimentais alcançada pelo método G4 em relação ao G3 e também o aumento de custo computacional, quase impossível se torna não abrir mão do relativo melhor poder preditor da proposta Gaussian-4.

Especificamente para as grandezas variação de entropia da reação e calor específico a pressão constante, as metodologias mecânico-quânticas empregadas mostraram-se boas preditoras. Uma vez que testes de hipótese para as médias dos desvios mostraram os métodos B3LYP/6-31G e CBS-QB3 como estatisticamente equivalentes na predição de c_p , nova metodologia de cálculo, a partir do funcional híbrido, pode ser desenvolvida, a baixo custo computacional.

Devido aos desvios sistematicamente superiores apresentados pelas grandezas termodinâmicas referentes às reações de deslocamento gás-água (equação 3.1.2 ou 3.2.6) e de reforma do eteno (equação 3.2.4), levantou-se a alta probabilidade de não adequabilidade do modelo para a otimização das estruturas eletrônicas do dióxido de carbono e do eteno. A partir da constatação de que tal comportamento envolve a presença de sistemas moleculares possuindo átomos de carbono com hibridação, a causa mais provável foi aventada como a ausência de funções de polarização e/ou difusas no conjunto de bases utilizado. A adição da função de polarização do tipo “d” ao conjunto de bases 6-31G no método Hartree-Fock e no funcional híbrido B3LYP apresentou sensível melhora na predição das grandezas avaliadas e desvios muito baixos foram observados ao incluir-se funções de polarização e difusas no funcional B3LYP. A abordagem B3LYP/6-31G++(d,p) mostrou, de forma geral, os menores desvios entre propriedades termodinâmicas experimentais corrigidas pela temperatura e teóricas.

De forma similar, porém muito mais acentuados, desvios entre os resultados obtidos para as reações onde houve formação de carbono no estado sólido mostraram, uma vez mais, possíveis problemas na etapa de otimização de geometria de equilíbrio. A limitação do modelo proposto para representar o coque foi apontada como a mais provável causa da discrepância. Isto reforça a já conhecida regra da área de simulações computacionais que fortemente relaciona a qualidade dos resultados obtidos por esta via à representatividade dos modelos apresentados para alimentação dos programas. Desta forma, utilizando-se as médias de reações com espécies químicas similares, desenvolveu-se uma metodologia de cálculo para as propriedades termodinâmicas do carbono sólido presente no meio reacional. Esta abordagem mostrou bons resultados e, até que uma estrutura eletrônica representativa para o carbono sólido não esteja disponível, pode ser usada sem maiores prejuízos para a análise do comportamento de sistemas reacionais.

Avaliadas em conjunto, as observações pontuadas permitem validar, desde que as estruturas eletrônicas tenham boa representatividade quando comparadas às espécies químicas presentes no sistema reacional, a utilização de métodos mecânico-quânticos na predição de

propriedades termodinâmicas importantes para a caracterização do equilíbrio químico de sistemas reacionais visando a produção de hidrogênio. Em especial os métodos compostos CBS-QB3 e G e ainda o funcional híbrido B3LYP, fundamentado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com um conjunto de bases adequado, podem ser citados. Ainda que os resultados desta ferramenta apresentem desvios, o comportamento qualitativo de tais sistemas pode ser reproduzido com qualidade. Isto leva não só a um melhor planejamento experimental, como a escolha de condições operacionais, variáveis de controle etc. que otimizem o processo, como também permite a análise de sistemas envolvendo espécies químicas que não têm suas propriedades termodinâmicas disponibilizadas nos compêndios especializados.

Durante o desenvolvimento do presente estudo, algumas oportunidades foram se delineando:

- Avaliação da inclusão de diferentes funções de polarização e/ou difusas em diferentes conjuntos de bases para simular as espécies presentes nos sistemas de reforma analisados a partir do funcional híbrido B3LYP;
- Teste de metodologia de cálculo para a grandeza variação de entalpia de reação com a temperatura a partir dos calores específicos a pressão constante das espécies químicas fornecidos pelos métodos mecânico-quânticos. Juntamente com os resultados de variação de entropia – que mostraram-se muito satisfatórios – calcular a variação de energia livre de Gibbs reacional e, conseqüentemente, sua constante de equilíbrio químico. Mais uma vez esta metodologia seria avaliada para o funcional B3LYP, devido a seu baixo custo computacional e boa concordância entre dados preditos e aqueles tomados como referência;
- Tentativa de modelar o carbono em estado sólido a partir de uma estrutura considerando vários átomos, com camadas superpostas, cuja região central represente melhor a estrutura de grafite. Por limitações de memória das máquinas do Laboratório de Energias Renováveis para tarefa de tal porte, esta seria feita uma vez mais em parceria com o Laboratório de Fotoquímica do Instituto de Química/UFU.

ANEXO A

Tabela A.1 – Comprimentos de ligação R (Angstrom), ângulos de ligação A (grau) e frequências vibracionais ν (cm^{-1}) para as espécies químicas presentes no equilíbrio do sistema reacional de reforma a vapor do metano

H₂	Exp.¹	HF	B3LYP	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
R[H-H] [Å]	0,741	0,730	0,743	0,744	0,737	0,737	0,737	0,743
ν_1 [cm^{-1}]	4401	4646	4453	4423	4646	4646	4650	4470
CO	Exp.¹	HF	B3LYP	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
R[C-O] [Å]	1,128	1,131	1,125	1,127	1,150	1,150	1,150	1,131
ν_1 [cm^{-1}]	2170	2286	2217	2220	2439	2439	2439	2205
H₂O	Exp.¹	HF	B3LYP	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
R[O-H] [Å]	0,958	0,950	0,961	0,962	0,969	0,969	0,969	0,962
A[HOH] [°]	104,5	111,5	105,2	103,8	105,0	105,0	104,0	103,7
ν_1 [cm^{-1}]	3756	4145	3926	3909	4188	4188	4190	3909
ν_2 [cm^{-1}]	3657	3988	3823	3812	4069	4069	4071	3805
ν_3 [cm^{-1}]	1595	1737	1627	1638	1826	1826	1826	1671
CO₂	Exp.¹	HF	B3LYP	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
R[C-O] [Å]	1,162	1,161	1,159	1,161	1,179	1,179	1,179	1,163
A[OCO] [°]	180	180	180	180	180	180	180	180
ν_1 [cm^{-1}]	2349	2374	2414	2435	2585	2585	2585	2436
ν_2 [cm^{-1}]	1333	1407	1374	1375	1518	1518	1518	1379
ν_3 [cm^{-1}]	667	657	679	667	746	746	746	688
CH₄	Exp.¹	HF	B3LYP	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
R[C-H] [Å]	1,087	1,082	1,093	1,091	1,089	1,089	1,090	1,092
A[HCH] [°]	109,5	109,5	109,5	109,5	109,5	109,5	109,5	109,5
ν_1 [cm^{-1}]	3019	3296	3174	3132	3302	3302	3302	3152
ν_2 [cm^{-1}]	2917	3182	3050	3026	3197	3197	3197	3038
ν_3 [cm^{-1}]	1533	1709	1602	1561	1703	1703	1703	1564
ν_4 [cm^{-1}]	1306	1517	1403	1342	1488	1488	1488	1342
C₂H₄	Exp.¹	HF	B3LYP	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
R[C-C] [Å]	1,339	1,322	1,336	1,327	1,335	1,335	1,335	1,327
R[C-H] [Å]	1,086	1,074	1,087	1,085	1,085	1,085	1,087	1,086
A[HCH] [°]	117,6	116,0	116,0	116,4	116,6	116,6	116,6	116,1
A[HCC] [°]	121,2	122,0	122,0	121,8	121,7	121,7	121,7	121,9
ν_1 [cm^{-1}]	3105	3420	3257	3221	3420	3420	3420	3237
ν_2 [cm^{-1}]	3086	3391	3227	3192	3394	3394	3394	3209
ν_3 [cm^{-1}]	3026	3339	3171	3136	3344	3344	3344	3154
ν_4 [cm^{-1}]	2989	3314	3152	3121	3320	3320	3320	3137
ν_5 [cm^{-1}]	1623	1847	1714	1692	1856	1856	1856	1699
ν_6 [cm^{-1}]	1444	1632	1519	1472	1610	1610	1610	1473
ν_7 [cm^{-1}]	1342	1513	1415	1380	1497	1497	1497	1386

(continua)

(continuação)

v8 [cm⁻¹]	1217	1378	1269	1238	1353	1353	1353	1237
v9 [cm⁻¹]	1023	1157	1073	1067	1155	1155	1155	1072
v10 [cm⁻¹]	949	1154	1003	974	1100	1100	1100	982
v11 [cm⁻¹]	940	1120	1000	973	1095	1095	1095	969
v12 [cm⁻¹]	826	927	860	835	897	897	897	824
C₂H₆	Exp.¹	HF	B3LYP	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
R[C-C] [Å]	1,536	1,530	1,536	1,531	1,524	1,524	1,524	1,531
R[C-H] [Å]	1,091	1,085	1,097	1,094	1,093	1,093	1,092	1,095
A[HCH] [°]	108,0	107,7	107,6	107,5	108,0	108,0	107,7	107,5
A[HCC] [°]	110,9	111,2	111,3	111,3	111,2	111,2	111,1	111,3
v1 [cm⁻¹]	2974	3264	3127	3098	3274	3274	3274	3113
v2 [cm⁻¹]	2969	3238	3099	3072	3249	3249	3249	3088
v3 [cm⁻¹]	2915	3190	3043	3026	3205	3205	3205	3036
v4 [cm⁻¹]	2896	3182	3041	3026	3199	3199	3199	3035
v5 [cm⁻¹]	1468	1663	1552	1508	1650	1650	1650	1507
v6 [cm⁻¹]	1460	1660	1548	1508	1644	1644	1644	1502
v7 [cm⁻¹]	1388	1583	1464	1424	1580	1580	1580	1420
v8 [cm⁻¹]	1370	1582	1462	1409	1548	1548	1548	1407
v9 [cm⁻¹]	1190	1357	1253	1219	1338	1338	1338	1221
v10 [cm⁻¹]	995	1064	1013	996	1062	1062	1062	1002
v11 [cm⁻¹]	822	921	856	827	890	890	890	822
v12 [cm⁻¹]	289	315	304	307	328	328	328	312
C₃H₈	Exp.¹	HF	B3LYP	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
R[C-C] [Å]	1,526	1,531	1,538	1,532	1,524	1,524	1,524	1,532
R[C-H] [Å]	1,096	1,087	1,098	1,094	1,096	1,096	1,096	1,097
R[C-H] [Å]	1,094	1,086	1,096	1,092	1,094	1,094	1,094	1,096
R[C-H] [Å]	1,089	1,085	1,096	1,092	1,094	1,094	1,094	1,094
A[CCC] [°]	112,4	112,7	112,7	112,7	112,4	112,4	112,4	112,9
A[HCH] [°]	108,1	107,7	109,4	107,7	107,9	107,9	107,9	107,7
A[HCH] [°]	107,3	107,8	107,6	107,8	107,7	107,7	107,7	107,5
A[HCH] [°]	106,1	106,3	106,2	106,2	106,3	106,3	106,3	106,1
A[HCC] [°]	111,8	111,4	111,5	111,1	111,6	111,6	111,6	111,6
A[HCC] [°]	110,6	111,0	111,0	110,9	110,8	110,8	110,8	111,1
A[HCC] [°]	109,5	109,4	109,4	109,4	109,5	109,5	109,5	109,4
v1 [cm⁻¹]	2977	3255	3114	3086	3265	3265	3265	3101
v2 [cm⁻¹]	2973	3251	3114	3085	3263	3263	3263	3099
v3 [cm⁻¹]	2968	3247	3110	3083	3259	3259	3259	3098
v4 [cm⁻¹]	2968	3240	3110	3073	3250	3250	3250	3089
v5 [cm⁻¹]	2967	3203	3058	3036	3218	3218	3218	3049
v6 [cm⁻¹]	2962	3184	3037	3020	3201	3201	3201	3029
v7 [cm⁻¹]	2887	3176	3033	3016	3195	3195	3195	3026
v8 [cm⁻¹]	2887	3176	3030	3015	3194	3194	3194	3023
v9 [cm⁻¹]	1476	1670	1558	1515	1658	1658	1658	1515
v10 [cm⁻¹]	1472	1665	1551	1509	1652	1652	1652	1508
v11 [cm⁻¹]	1464	1654	1542	1499	1642	1642	1642	1498
v12 [cm⁻¹]	1462	1654	1540	1494	1636	1636	1636	1490

(continua)

(continuação)

v13 [cm⁻¹]	1451	1649	1536	1491	1635	1635	1635	1490
v14 [cm⁻¹]	1392	1587	1467	1422	1571	1571	1571	1421
v15 [cm⁻¹]	1378	1569	1450	1406	1561	1561	1561	1403
v16 [cm⁻¹]	1338	1521	1403	1369	1503	1503	1503	1368
v17 [cm⁻¹]	1278	1447	1342	1319	1435	1435	1435	1317
v18 [cm⁻¹]	1192	1352	1248	1213	1331	1331	1331	1217
v19 [cm⁻¹]	1158	1303	1205	1175	1286	1286	1286	1177
v20 [cm⁻¹]	1054	1141	1078	1056	1127	1127	1127	1060
v21 [cm⁻¹]	940	1036	959	932	1014	1014	1014	929
v22 [cm⁻¹]	922	1014	944	914	985	985	985	910
v23 [cm⁻¹]	869	931	882	870	930	930	930	874
v24 [cm⁻¹]	748	833	778	755	808	808	808	751
v25 [cm⁻¹]	369	404	375	366	392	392	392	362
v26 [cm⁻¹]	268	286	266	268	292	292	292	269
v27 [cm⁻¹]	216	230	217	217	232	232	232	220
C₄H₁₀	Exp.^{1,2}	HF	B3LYP	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
R[C-C] [Å]	1,531	1,531	1,537	1,532	1,529	1,529	1,529	1,532
R[C-H] [Å]	1,117	1,086	1,100	1,097	1,087	1,087	1,087	1,098
A[CCC] [°]	113,8	113,0	113,1	113,3	113,1	113,1	113,1	113,2
A[HCC] [°]	111,0	111,1	111,0	111,2	111,2	111,2	111,2	111,2
v1 [cm⁻¹]	2968	3252	3113	3085	3262	3262	3262	3100
v2 [cm⁻¹]	2968	3249	3112	3084	3260	3260	3260	3099
v3 [cm⁻¹]	2965	3248	3111	3082	3259	3259	3259	3096
v4 [cm⁻¹]	2965	3244	3106	3078	3255	3255	3255	3093
v5 [cm⁻¹]	2930	3209	3064	3042	3222	3222	3222	3053
v6 [cm⁻¹]	2912	3187	3039	3019	3202	3202	3202	3030
v7 [cm⁻¹]	2872	3182	3036	3019	3199	3199	3199	3028
v8 [cm⁻¹]	2870	3178	3035	3018	3195	3195	3195	3028
v9 [cm⁻¹]	2853	3173	3023	3008	3190	3190	3190	3016
v10 [cm⁻¹]	2853	3166	3015	3000	3183	3183	3183	3008
v11 [cm⁻¹]	1461	1671	1558	1513	1657	1657	1657	1513
v12 [cm⁻¹]	1461	1661	1550	1507	1650	1650	1650	1506
v13 [cm⁻¹]	1461	1658	1546	1503	1645	1645	1645	1502
v14 [cm⁻¹]	1460	1657	1545	1502	1644	1644	1644	1500
v15 [cm⁻¹]	1460	1652	1538	1493	1637	1637	1637	1490
v16 [cm⁻¹]	1442	1652	1534	1488	1635	1635	1635	1484
v17 [cm⁻¹]	1382	1579	1460	1415	1567	1567	1567	1414
v18 [cm⁻¹]	1379	1579	1459	1413	1566	1566	1566	1412
v19 [cm⁻¹]	1361	1538	1413	1394	1545	1545	1545	1394
v20 [cm⁻¹]	1300	1481	1365	1394	1454	1454	1454	1332
v21 [cm⁻¹]	1290	1462	1353	1325	1452	1452	1452	1324
v22 [cm⁻¹]	1257	1424	1319	1292	1410	1410	1410	1291
v23 [cm⁻¹]	1180	1346	1244	1209	1326	1326	1326	1213
v24 [cm⁻¹]	1151	1289	1196	1168	1273	1273	1273	1170
v25 [cm⁻¹]	1059	1146	1081	1062	1137	1137	1137	1067
v26 [cm⁻¹]	1009	1111	1034	1015	1097	1097	1097	1018
v27 [cm⁻¹]	964	1070	1008	981	1055	1055	1055	980

(continua)

(continuação)								
v28 [cm⁻¹]	948	1070	993	965	1042	1042	1042	960
v29 [cm⁻¹]	837	907	853	841	903	903	903	842
v30 [cm⁻¹]	803	905	842	815	877	877	877	810
v31 [cm⁻¹]	731	811	759	737	789	789	789	734
v32 [cm⁻¹]	425	462	434	425	453	453	453	424
v33 [cm⁻¹]	271	286	267	264	279	279	279	267
v34 [cm⁻¹]	225	270	263	261	278	278	278	258
v35 [cm⁻¹]	194	236	230	231	242	242	242	232
v36 [cm⁻¹]	102	124	120	120	127	127	127	122

¹ Dados de referência disponibilizados em www.nist.gov.

² Excepcionalmente para o butano, comprimentos e ângulos de ligação experimentais disponibilizados como médias. Desta forma, calculou-se a média dos valores provenientes da modelagem empregando os métodos mecânico-quântico.

Tabela A2 – Comprimentos de ligação (em Angstroms), ângulos de ligação (em graus) e frequências vibracionais (em cm^{-1}) para as espécies químicas presentes nas reações de deslocamento gás-água e reforma de eteno, utilizando os métodos HF e B3LYP com o conjunto de bases 6-31G(d)

H₂	Exp¹.	HF (6-31G(d))	B3LYP (6-31G(d))
R[H-H] [Å]	0,741	0,730	0,743
v1 [cm⁻¹]	4401	4650	4455
CO	Exp¹.	HF (6-31G(d))	B3LYP (6-31G(d))
R[C-O] [Å]	1,128	1,114	1,138
v1 [cm⁻¹]	2170	2439	2209
H₂O	Exp¹.	HF (6-31G(d))	B3LYP (6-31G(d))
R[O-H] [Å]	0,958	0,947	0,969
A[HOH] [°]	104,5	105,5	103,6
v1 [cm⁻¹]	3756	4189	3852
v2 [cm⁻¹]	3657	4070	3730
v3 [cm⁻¹]	1595	1827	1713
CO₂	Exp¹.	HF (6-31G(d))	B3LYP (6-31G(d))
R[C-O] [Å]	1,162	1,143	1,159
A[OCO] [°]	180	180	180
v1 [cm⁻¹]	2349	2585	2436
v2 [cm⁻¹]	1333	1519	1372
v3 [cm⁻¹]	667	746	740
CH₄	Exp¹.	HF (6-31G(d))	B3LYP (6-31G(d))
R[C-H] [Å]	1,087	1,084	1,094
A[HCH] [°]	109,5	109,5	109,5
v1 [cm⁻¹]	3019	3300	3161
v2 [cm⁻¹]	2917	3196	3051
v3 [cm⁻¹]	1533	1703	1594
v4 [cm⁻¹]	1306	1488	1374
C₂H₄	Exp.	HF (6-31G(d))	B3LYP (6-31G(d))
R[C-C] [Å]	1,339	1,317	1,3307
R[C-H] [Å]	1,086	1,0758	1,0873
A[HCH] [°]	117,6	116,3	116,2
A[HCC] [°]	121,2	121,9	121,9
v1 [cm⁻¹]	3105	3422	3250
v2 [cm⁻¹]	3086	3396	3224

(continua)

(continuação)

v3 [cm⁻¹]	3026	3346	3170
v4 [cm⁻¹]	2989	3323	3154
v5 [cm⁻¹]	1623	1856	1721
v6 [cm⁻¹]	1444	1611	1495
v7 [cm⁻¹]	1342	1497	1396
v8 [cm⁻¹]	1217	1352	1247
v9 [cm⁻¹]	1023	1154	1069
v10 [cm⁻¹]	949	1099	976
v11 [cm⁻¹]	940	1095	956
v12 [cm⁻¹]	826	895	833

1. Dados de referência disponibilizados em www.nist.gov.

ANEXO B

Tabela B.1 – Variações de entropia de reação [J/(mol*K)] para o sistema reacional de reforma a vapor do metano*

Reação: CH₄ + H₂O ↔ CO + 3H₂									
T [K]	Ref.	HF / 6-31G	B3LYP / 6-31G	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	214,6	213,9	213,7	213,8	213,7	213,1	213,1	213,1	213,6
573,15	241,3	242,3	241,3	242,0	241,5	240,9	240,8	240,8	241,1
623,15	243,4	-	-	244,0	243,6	242,9	242,9	242,8	243,3
673,15	245,2	247,5	246,2	245,8	245,4	244,6	244,6	244,6	245,1
723,15	246,8	-	-	247,3	246,9	246,1	246,1	246,1	246,8
773,15	248,2	251,2	249,6	248,7	248,3	247,4	247,4	247,4	248,1
823,15	249,5	-	-	249,8	249,4	248,5	248,5	248,5	249,3
873,15	250,5	253,9	252,0	250,8	250,4	249,4	249,4	249,4	250,3
923,15	251,4	-	-	251,6	251,2	250,2	250,2	250,2	251,1
973,15	252,1	255,8	253,6	252,3	251,9	250,8	250,8	250,8	251,8
1023,15	252,7	-	-	252,9	252,4	251,3	251,3	251,3	252,3
1073,15	253,2	257,1	254,6	253,3	252,8	251,7	251,7	251,7	252,7
1123,15	253,5	-	-	253,6	253,1	251,9	251,9	251,9	253,0
1173,15	253,8	257,9	255,3	253,9	253,3	252,1	252,1	252,1	253,2
1223,15	254,1	-	-	254,1	253,5	252,3	252,3	252,3	253,4
1273,15	254,3	258,5	255,6	254,2	253,6	252,3	252,4	252,3	253,6

(continua)

(continuação)

Reação: CO + H ₂ O \leftrightarrow CO ₂ + H ₂									
T [K]	Ref.	HF / 6-31	B3LYP / 6-31	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	-42,1	-41,9	-40,6	-42,1	-42,2	-42,2	-42,2	-42,2	-42,4
573,15	-37,0	-37,1	-35,4	-37,3	-37,4	-37,7	-37,6	-37,4	-38,0
623,15	-36,2	-	-	-36,5	-36,6	-36,8	-36,7	-36,6	-37,1
673,15	-35,5	-35,4	-33,6	-35,8	-35,8	-35,9	-35,9	-35,8	-36,3
723,15	-34,8	-	-	-35,0	-35,1	-35,2	-35,1	-35,1	-35,6
773,15	-34,1	-33,9	-32,1	-34,4	-34,4	-34,4	-34,4	-34,4	-34,9
823,15	-33,4	-	-	-33,7	-33,8	-33,8	-33,8	-33,8	-34,2
873,15	-32,8	-32,5	-30,8	-33,1	-33,2	-33,2	-33,2	-33,1	-33,6
923,15	-32,3	-	-	-32,5	-32,6	-32,6	-32,6	-32,6	-33,0
973,15	-31,7	-31,3	-29,7	-32,0	-32,1	-32,0	-32,0	-32,0	-32,5
1023,15	-31,2	-	-	-31,5	-31,6	-31,5	-31,5	-31,5	-32,0
1073,15	-30,8	-30,3	-28,7	-31,0	-31,1	-31,1	-31,1	-31,1	-31,5
1123,15	-30,3	-	-	-30,6	-30,7	-30,6	-30,6	-30,6	-31,1
1173,15	-29,9	-29,3	-27,8	-30,2	-30,3	-30,2	-30,2	-30,2	-30,7
1223,15	-29,5	-	-	-29,8	-29,9	-29,8	-29,8	-29,8	-30,3
1273,15	-29,2	-28,5	-27,1	-29,4	-29,5	-29,4	-29,4	-29,4	-29,9

(continua)

(continuação)

Reação: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2$									
T [K]	Ref.	HF / 6-31G	B3LYP / 6-31G	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	80,8	80,6	80,5	80,5	80,5	80,2	80,2	80,2	80,2
573,15	99,2	100,0	99,6	100,4	99,3	98,8	98,8	98,8	98,8
623,15	101,1	-	-	101,9	101,2	100,7	100,7	100,7	100,7
673,15	102,7	103,7	103,2	103,3	102,8	102,3	102,3	102,3	102,3
723,15	104,0	-	-	104,5	104,1	103,6	103,6	103,6	103,6
773,15	105,2	106,5	105,8	105,6	105,3	104,7	104,7	104,7	104,7
823,15	106,2	-	-	106,5	106,3	105,7	105,7	105,7	105,7
873,15	107,0	108,4	107,6	107,0	107,1	106,4	106,4	106,4	106,4
923,15	107,7	-	-	107,6	107,8	107,1	107,1	107,1	107,1
973,15	108,3	109,9	108,9	108,1	108,3	107,6	107,6	107,6	107,6
1023,15	108,8	-	-	108,6	108,8	108,1	108,1	108,1	108,1
1073,15	109,2	110,9	109,8	109,0	109,2	108,4	108,4	108,4	108,4
1123,15	109,6	-	-	109,3	109,5	108,7	108,7	108,7	108,7
1173,15	109,8	111,6	110,5	109,6	109,8	109,0	109,0	109,0	109,0
1223,15	110,1	-	-	109,9	110,0	109,1	109,1	109,1	109,1
1273,15	110,3	112,1	110,9	110,0	110,2	109,3	109,3	109,3	109,3

* Dados de referência retirados da página eletrônica do National Institute of Standards and Technology (www.nist.gov)

Tabela B.2 – Variações de entropia de reação [J/(mol*K)] para o sistema reacional de reforma a vapor do GLP^{1,2}

Reação: C₄H₁₀ + H₂O ↔ C₃H₈ + CO + 2H₂							
T [K]	Ref.	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	230,3	238,5	238,2	236,4	236,4	236,4	238,1
873,15	249,2	258,6	258,0	255,6	255,6	255,6	258,0
923,15	249,4	258,7	258,1	255,7	255,7	255,7	258,0
973,15	249,5	258,7	258,1	255,6	255,6	255,6	258,0
1023,15	249,6	258,6	258,0	255,5	255,5	255,5	257,9
1073,15	249,6	258,5	257,9	255,4	255,4	255,4	257,8
1123,15	249,5	258,3	257,7	255,1	255,1	255,1	257,6
1173,15	249,4	258,1	257,5	254,9	254,9	254,9	257,4
Reação: C₃H₈ + H₂O ↔ C₂H₆ + CO + 2H₂							
T [K]	Ref.	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	229,6	222,8	222,5	221,7	221,7	221,7	222,4
873,15	249,3	243,0	242,4	241,0	241,0	241,0	242,2
923,15	249,5	243,1	242,4	241,1	241,1	241,1	242,3
973,15	249,6	243,1	242,4	241,0	241,0	241,0	242,3
1023,15	249,6	243,0	242,3	240,9	240,9	240,9	242,2
1073,15	249,5	242,9	242,2	240,8	240,8	240,8	242,0
1123,15	249,4	242,7	242,0	240,5	240,5	240,5	241,8
1173,15	249,2	242,5	241,8	240,3	240,3	240,3	241,6

(continua)

(continuação)

Reação: $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 2\text{H}_2$							
T [K]	Ref.	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	226,9	228,1	227,8	226,8	226,8	226,8	227,7
873,15	250,0	250,9	250,4	248,4	248,4	248,4	250,2
923,15	250,3	251,0	250,5	248,5	248,5	248,5	250,3
973,15	250,4	251,1	250,5	248,5	248,5	248,5	250,4
1023,15	250,5	251,0	250,5	248,4	248,4	248,4	250,3
1073,15	250,5	250,9	250,4	248,3	248,3	248,3	250,2
1123,15	250,5	250,8	250,2	248,1	248,1	248,1	250,0
1173,15	250,4	250,6	250,0	247,8	247,8	247,8	249,8
Reação: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$							
T [K]	Ref.	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	106,2	106,4	106,3	106,2	106,2	106,2	106,3
873,15	115,2	115,3	115,2	114,9	114,9	114,9	115,3
923,15	115,2	115,3	115,3	115,0	115,0	115,0	115,3
973,15	115,2	115,4	115,3	115,0	115,0	115,0	115,4
1023,15	115,1	115,3	115,3	115,0	115,0	115,0	115,4
1073,15	115,1	115,3	115,3	115,0	115,0	115,0	115,3
1123,15	115,0	115,3	115,3	114,9	114,9	114,9	115,3
1173,15	114,9	115,2	115,2	114,9	114,9	114,9	115,3

(continua)

(continuação)

CO + H₂ ↔ C_(s) + H₂O							
T [K]	Ref.	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	-133,8	-136,3	-136,2	-136,1	-136,1	-136,1	-136,3
873,15	-143,5	-145,9	-145,8	-146,0	-146,0	-146,0	-145,8
923,15	-143,7	-146,1	-146,0	-146,2	-146,2	-146,2	-146,0
973,15	-143,8	-146,2	-146,1	-146,4	-146,4	-146,4	-146,1
1023,15	-143,9	-146,2	-146,2	-146,5	-146,5	-146,5	-146,3
1073,15	-144,0	-146,3	-146,3	-146,6	-146,6	-146,6	-146,3
1123,15	-144,0	-146,3	-146,3	-146,7	-146,7	-146,7	-146,4
1173,15	-144,0	-146,3	-146,4	-146,7	-146,7	-146,7	-146,4

¹ Dados de referência retirados da página eletrônica do National Institute of Standards and Technology (www.nist.gov).

² As reações de reforma do metano e do deslocamento gás-água foram omitidas por estarem presentes no sistema reacional de reforma a vapor do metano, cujos dados são reportados na Tabela B1.

ANEXO C

Tabela C.1 – Variações de energia livre de Gibbs de reação [kJ/mol] para o sistema reacional de reforma a vapor do metano*

Reação: CH₄ + H₂O ↔ CO + 3H₂									
T [K]	Ref.	HF / 6-31G	B3LYP / 6-31G	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	141,9	173,5	164,5	149,0	127,6	118,9	125,6	135,5	132,5
573,15	78,3	110,3	98,7	85,6	64,7	55,6	62,9	72,2	69,1
623,15	66,3	-	-	73,6	52,6	43,6	50,7	60,2	57,1
673,15	54,2	85,9	74,3	61,5	40,3	31,5	38,5	48,1	45,0
723,15	41,9	-	-	49,2	28,0	19,3	26,2	36,0	32,8
773,15	29,6	60,9	49,5	36,9	15,6	7,1	13,8	23,7	20,5
823,15	17,2	-	-	24,5	3,2	-5,3	1,4	11,4	8,1
873,15	4,7	35,7	24,5	12,0	-9,3	-17,7	-11,0	-1,1	-4,3
923,15	-7,8	-	-	-0,5	-21,8	-30,2	-23,5	-13,5	-16,8
973,15	-20,4	10,2	-0,8	-13,1	-34,4	-42,7	-36,0	-26,0	-29,4
1023,15	-33,0	-	-	-25,7	-47,0	-55,2	-48,5	-38,6	-42,0
1073,15	-45,7	-15,4	-26,2	-38,3	-59,6	-67,8	-61,1	-51,1	-54,6
1123,15	-58,3	-	-	-51,0	-72,2	-80,3	-73,7	-63,7	-67,2
1173,15	-71,0	-41,1	-51,6	-63,7	-84,9	-92,9	-86,3	-76,3	-79,9
1223,15	-83,7	-	-	-76,3	-97,5	-105,5	-98,9	-88,9	-92,5
1273,15	-96,3	-66,9	-77,1	-89,0	-110,2	-118,0	-111,4	-101,4	-105,1

(continua)

(continuação)

Reação: CO + H ₂ O \leftrightarrow CO ₂ + H ₂									
T [K]	Ref.	HF / 6-31	B3LYP / 6-31	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	-28,6	-57,7	-45,3	-47,1	-37,0	-41,8	-35,6	-35,9	-31,5
573,15	-17,7	-46,4	-43,8	-36,1	-26,1	-30,7	-24,5	-25,1	-20,3
623,15	-15,9	-	-	-34,3	-24,2	-28,9	-22,7	-23,2	-18,5
673,15	-14,1	-43,0	-39,9	-32,5	-22,4	-27,2	-20,9	-21,4	-16,7
723,15	-12,3	-	-	-30,7	-20,6	-25,4	-19,1	-19,6	-14,9
773,15	-10,6	-39,8	-36,2	-29,0	-18,9	-23,7	-17,4	-17,8	-13,2
823,15	-8,9	-	-	-27,3	-17,2	-22,0	-15,7	-16,1	-11,5
873,15	-7,2	-36,9	-32,5	-25,6	-15,5	-20,3	-14,0	-14,4	-9,8
923,15	-5,6	-	-	-23,9	-13,9	-18,7	-12,4	-12,8	-8,1
973,15	-4,0	-34,4	-29,0	-22,3	-12,2	-17,1	-10,8	-11,2	-6,5
1023,15	-2,4	-	-	-20,7	-10,7	-15,5	-9,2	-9,6	-4,9
1073,15	-0,9	-30,8	-25,6	-19,2	-9,1	-13,9	-7,6	-8,0	-3,3
1123,15	0,6	-	-	-17,7	-7,5	-12,4	-6,1	-6,5	-1,7
1173,15	2,1	-28,3	-22,8	-16,1	-6,0	-10,9	-4,6	-4,9	-0,2
1223,15	3,6	-	-	-14,6	-4,5	-9,4	-3,1	-3,4	1,3
1273,15	5,1	-25,7	-19,6	-13,2	-3,0	-7,9	-1,6	-2,0	2,8

(continua)

(continuação)

Reação: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2$									
T [K]	Ref.	HF / 6-31G	B3LYP / 6-31G	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	50,5	82,1	72,5	54,2	36,2	27,4	34,1	44,1	37,0
573,15	25,3	57,0	45,3	27,0	11,2	2,7	9,4	19,2	12,3
623,15	20,3	-	-	22,3	6,2	-2,3	4,4	14,2	7,3
673,15	15,2	46,7	35,1	17,4	1,1	-7,3	-0,7	9,1	3,8
723,15	10,0	-	-	12,3	-4,1	-12,5	-5,8	4,1	-4,1
773,15	4,8	36,0	24,6	7,2	-9,3	-17,6	-11,0	-1,2	-11,1
823,15	-0,5	-	-	1,9	-14,5	-22,8	-16,2	-6,3	-15,4
873,15	-5,9	25,1	13,9	-3,2	-19,8	-28,1	-21,4	-11,6	-21,5
923,15	-11,2	-	-	-8,4	-25,2	-33,4	-26,7	-17,0	-26,7
973,15	-16,6	14,0	3,0	-13,9	-30,6	-38,7	-32,1	-22,3	-32,2
1023,15	-22,1	-	-	-19,6	-36,0	-44,1	-37,4	-27,8	-37,8
1073,15	-27,5	2,8	-8,0	-24,7	-41,4	-49,4	-42,8	-33,0	-42,9
1123,15	-33,0	-	-	-29,9	-46,8	-54,8	-48,2	-38,6	-48,6
1173,15	-38,5	-8,5	-19,1	-35,1	-52,3	-60,2	-53,5	-44,4	-53,6
1223,15	-44,0	-	-	-41,4	-57,7	-65,6	-58,9	-49,4	-59,1
1273,15	-49,5	-19,9	-30,2	-46,8	-63,2	-71,0	-64,3	-54,6	-64,4

* Dados de referência retirados da página eletrônica do National Institute of Standards and Technology (www.nist.gov).

Tabela C.2 – Variações de energia livre de Gibbs de reação [kJ/mol] para o sistema reacional de reforma a vapor do GLP^{1,2}

Reação: C₄H₁₀ + H₂O \leftrightarrow C₃H₈ + CO + 2H₂							
T [K]	Ref.	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	83,7	77,8	70,4	60,8	66,2	75,8	72,8
873,15	-56,4	-67,6	-74,8	-83,1	-77,7	-68,2	-72,3
923,15	-68,8	-80,6	-87,7	-95,9	-90,5	-81,0	-85,2
973,15	-81,3	-93,5	-100,6	-108,7	-103,2	-93,7	-98,1
1023,15	-93,8	-106,4	-113,4	-121,4	-116,0	-106,5	-110,9
1073,15	-106,3	-119,3	-126,3	-134,2	-128,8	-119,2	-123,8
1123,15	-118,7	-132,2	-139,2	-146,9	-141,5	-132,0	-136,7
1173,15	-131,2	-145,1	-152,1	-159,7	-154,3	-144,7	-149,6
Reação: C₃H₈ + H₂O \leftrightarrow C₂H₆ + CO + 2H₂							
T [K]	Ref.	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	83,8	82,8	74,6	64,7	70,0	79,6	76,9
873,15	-56,4	-53,7	-61,6	-70,9	-65,6	-56,0	-59,2
923,15	-68,9	-65,8	-73,7	-82,9	-77,6	-68,0	-71,3
973,15	-81,4	-78,0	-85,8	-94,9	-89,7	-80,1	-83,4
1023,15	-93,9	-90,1	-97,9	-107,0	-101,7	-92,1	-95,5
1073,15	-106,3	-102,2	-110,0	-119,0	-113,7	-104,1	-107,6
1123,15	-118,8	-114,4	-122,1	-131,0	-125,8	-116,2	-119,7
1173,15	-131,3	-126,5	-134,2	-143,0	-137,8	-128,2	-131,7

(continua)

(continuação)

Reação: C ₂ H ₆ + H ₂ O \leftrightarrow CH ₄ + CO + 2H ₂							
T [K]	Ref.	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	72,8	74,0	61,8	51,6	56,6	66,7	63,7
873,15	-66,9	-66,5	-78,5	-87,7	-82,7	-72,6	-76,6
923,15	-79,4	-79,0	-91,0	-100,1	-95,1	-85,0	-89,1
973,15	-91,9	-91,6	-103,6	-112,6	-107,5	-97,4	-101,6
1023,15	-104,4	-104,1	-116,1	-125,0	-119,9	-109,8	-114,1
1073,15	-116,9	-116,7	-128,6	-137,4	-132,3	-122,2	-126,6
1123,15	-129,5	-129,2	-141,1	-149,8	-144,7	-134,6	-139,1
1173,15	-142,0	-141,7	-153,6	-162,1	-157,1	-147,0	-151,5
Reação: C ₂ H ₄ + H ₂ O \leftrightarrow CH ₄ + CO + H ₂							
T [K]	Ref.	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	-27,5	-27,2	-35,1	-44,6	-42,4	-32,3	-34,2
873,15	-92,3	-92,2	-100,0	-109,3	-107,1	-97,0	-99,1
923,15	-98,0	-98,0	-105,8	-115,1	-112,8	-102,8	-104,9
973,15	-103,8	-103,7	-111,6	-120,8	-118,6	-108,5	-110,6
1023,15	-109,6	-109,5	-117,3	-126,6	-124,3	-114,2	-116,4
1073,15	-115,3	-115,2	-123,1	-132,3	-130,1	-120,0	-122,2
1123,15	-121,1	-121,0	-128,8	-138,0	-135,8	-125,7	-127,9
1173,15	-126,8	-126,8	-134,6	-143,8	-141,6	-131,5	-133,7

(continua)

(continuação)

CO + H₂ ↔ C_(s) + H₂O							
T [K]	Ref.	B3LYP / 6-31G++(d,p)	CBS-QB3	G1	G2	G3	G4
298,15	-91,4	-94,8	-103,3	-113,2	-107,6	-97,6	-100,6
873,15	-10,6	-15,4	-20,0	-25,9	-21,5	-14,6	-16,9
923,15	-3,4	-4,4	-5,4	-6,6	-5,7	-4,3	-4,7
973,15	3,8	4,3	4,8	5,5	5,0	4,2	4,5
1023,15	11,0	12,1	13,1	14,5	13,5	12,0	12,5
1073,15	18,2	19,6	21,0	22,9	21,6	19,6	20,2
1123,15	25,4	27,1	28,7	30,9	29,4	27,0	27,8
1173,15	32,6	34,6	36,3	38,7	37,0	34,5	35,3

¹ Dados de referência retirados da página eletrônica do National Institute of Standards and Technology (www.nist.gov).

² As reações de reforma do metano e do deslocamento gás-água foram omitidas por estarem presentes no sistema reacional de reforma a vapor do metano, cujos dados são reportados na Tabela C1.

Referências bibliográficas

- ATKINS, P., JONES, L. *Princípios de Química*. Vol. 2. Bookman: Porto Alegre, 2002.
- ABREU, H. A., *Estudo de Sistemas Químicos Aplicando-se a Teoria do Funcional de Densidade*. Belo Horizonte, UFMG. 2004. 163p.
- ARMOR, J. N. *Catalysis and the hydrogen economy*. Catalysis letter, 101, 131-135, 2005.
- AVCI, K. A., TRIMM, D. L., AKSOYLU, A. E., ONSAN, Z. I. *Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and PT-Ni catalysts*. Applied Catalysis A: General, 235-240, 2004.
- ÁVILA-NETO, C. N. *Análise Termodinâmica das Reformas do Metano (Oxidativa e Autotérmica), do etanol e da nafta*. Uberlândia, UFU. 2009. 154p.
- ÁVILA-NETO, C. N., DANTAS, S. C., FRANCO, T. V., ROMANIELO, L. L., HORI, C. E. *Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 1, 205-215, 2009.
- BOCK, S., BICH, E., VOGEL, E. *A new intermolecular potential energy surface for carbon dioxide from ab-initio calculations*. Chemical Physics, 257, 147-156, 2000.
- CHAKRABORTY, A. *Molecular Modelling in Chemical Engineering*. Advances in Chemical Engineering, 28, 12-14, 2001.
- CHANG, J. S., HONG, D. Y., LI, X., PARK, S. E. *Thermogravimetric analyses and catalytic behaviors of zirconia-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane*. Catalysis Today, 115, 186-190, 2006.
- CHEN, Z., GRACE, J. R., LIM, C. J., LI, A. *Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2359-2366, 2007.
- CHONG, D. P. *Recent advances in Density Functional Methods*. Word Scientific: Singapore, 1997.
- CORBO, P., MIGLIARDINI, F. *Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 32, 55-66, 2007.
- COBOS, C. J. *DFT study of the thermochemistry of gas-phase 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (β -HMX)*. Journal of Molecular Structure, 714, 147-152, 2005.
- CODATA. <http://www.codata.org>. Acesso em 22 de novembro de 2010.
- CRUZ, L. R., SOUZA, E. *Estudo e determinação teórica de propriedades físico-químicas de fármacos anti-hipertensivos inibidores da Enzima Conversora de Angiotensina*. Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences, 3, 203-207, 2010.
- CURTISS, L. A., JONES, C., TRUCKS, G. W., RAGHAVACHARI, K., POPLE, J. A. *Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds*. Journal of Chemical Physics, 4, 2537-2545, 1990.

- CURTISS, L. A., RAGHAVACHARI, K., TRUCKS, G. W., POPLE, J. A. Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. *Journal of Chemical Physics*, 94, 7221-7230, 1991.
- CURTISS, L. A., CARPENTER, J. E., RAGHAVACHARI, K., POPLE, J. A. *Validity of additivity approximations used in Gaussian-2 theory*. *Journal of Chemical Physics*, 12, 9030-9034, 1992.
- CURTISS, L. A., RACHAVACHARI, K., REDFERN, P. C., RASSOLOV, V., POPLE, J. A. *Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms*. *Journal of Chemical Physics*, 18, 7764-7776, 1998.
- CURTISS, L. A., REDFERN, P. C., RASSOLOV, V., KEDZIORA, G., POPLE, J. A. *Extension of Gaussian-3 theory to molecules containing third-row atoms K, Ca, Ga-Kr*. *Journal of Chemical Physics*, 21, 9287-9295, 2001.
- CURTISS, L. A., REDFERN, P. C., RACHAVACHARI, K. *Gaussian-4 theory*. *Journal of Chemical Physics*, 126, 084108/1-084108/12, 2007.
- DANTAS, S. C. *Produção de hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol em catalisadores de níquel com suportes a base de CeO₂ CeZrO₂*. Uberlândia, UFU, 2011.
- DIAS, J. J. C. T. *Química Quântica: Fundamentos e Métodos*. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1982.
- DOROFEEVA, O. V., YUNGMAN, V. S. *Enthalpies of formation of biphenyl, 2,2'- and 4,4'-dichlorobiphenyls: density functional calculations*. *Fluid Phase Equilibria*, 199, 147-151, 2002.
- DUNLAP, B. I., CONOLLY, J. W. D., SABIN, J. R. *On first-row diatomic molecules and local density models*. *Journal of Chemical Physics*, 71, 4993-4999, 1979.
- EL-TAHER, S. *Ab-initio and DFT investigation of fluorinated methyl hydroperoxides: Structures, rotational barriers, and thermochemical properties*. *Journal of Fluorine Chemistry*, 127, 54-62, 2006.
- FORESMAN, J. B., FRISCH, E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Pittsburg: Gaussian, Inc. 1996. 302p.
- FRANCO, T. V. *Análise Termodinâmica das Reações de Reforma do Metano e do GLP para a Produção de Hidrogênio*. Uberlândia, UFU, 2008. 142p.
- FRANCO, T. V., Ávila-Neto, C. N., Ramanielo, L. L., Hori, C. E., Assis, A. J. *Hydrogen production from methane reforming: thermodynamic assessment*. 10th International Chemical and Biological Engineering Conference – CHEMPOR 2008, Braga, Portugal, Setembro, 2008.
- FREITAS, L.C.G. *Prêmio Nobel de Química 1999*. *Química Nova*, 8, 3-6, 1998.
- FRINGANT, C., TVAROSKA, I., MAZEAU, K.; RINALDO, M., DESBRIERES, J. *Hydration of α -maltose and amylase: molecular modeling and thermodynamics study*. *Carbohydrate Research*, 278, 27-41, 1995.
- GALLUCCI, F., TOSTI, S., BASILE, A. *Pd-Ag tubular membrane reactor for methane dry reforming: A reactive method of CO₂ consumption and H₂ production*. *Journal of Membrane Science*, 317, 96-105, 2008.
- Gaussian 09, Revision B.01,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M.

- Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- GOKALILER, F., ÇAGLAYAN, B. S., ONSAN, Z. I., AKSOYLU, A. E. *Hydrogen production by autothermal reforming of LPG for PEM fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 1383-1391, 2008.
- GOTWALS JR., R. R., SENDLINGER, S. C., *A Chemistry Educator's Guide to Molecular Modeling*. 2007. Disponível em: <http://chemistry.ncssm.edu/book>. Acesso em 21 de agosto de 2011.
- HIMMELBLAU, D. M., RIGGS, J. B. *Engenharia Química: Princípios e Cálculos*. 7ªed. LTC: São Paulo, 2006
- HOANG, D. L., SHAN, S. H., DING, O. L. *Kinetic and modeling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support*. Chemical Engineering Journal, 112, 1-11, 2005.
- HOHENBERG, P., KOHN, W. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 136, 864-871, 1964.
- KLEIN, E., LUKES, V. *Study of gas-phase O-H bond dissociation enthalpies and ionization potentials of substituted phenols – Applicability of ab-initio and DFT/B3LYP methods*. Chemical Physics, 330, 515-525, 2006.
- KOHN, W., SHAM, L. J. *Self-Consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, 14, 1133-1138, 1965.
- KOK, R., KAZANTZIS, N. K., MA, Y. H. *A process dynamic modeling and control framework for performance assessment of Pd/alloy-based membrane reactors used in hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy. 36, 4934-4951, 2011.
- LAOSIROPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S. *Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria*. Journal of Power Sources, 158, 1348-1357, 2006.
- LAOSIROPOJANA, SUTTHISRIPOK, W., CHAROJROCHKUL, S., N, ASSABUMRUNGRAT, S. *Steam reforming of LPG over Ni and Rh supported on Gd-CeO₂ and Al₂O₃:Effect of support and feed composition*. Fuel, 90, 136-141, 2011.
- LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 5 ed. New Jersey. Prentice Hall, 2000.
- LIMA, A. M. Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio. Uberlândia, UFU, 2010.
- LIMA, J. C. B., MORGON, N. H. *Comparação entre métodos compostos no cálculo de afinidades por próton e elétron em sistemas moleculares*. Química Nova, 33, 195-202, 2010.

- LIU, S., XU, L., XIE, S., WANG, Q. *Partial oxidation of propane to syngas over nickel supported catalysts modified by alkali metal oxides and rare-earth metal oxides*. Applied Catalysis A, 211, 145-152, 2001.
- LUTZ, A. E., BRADSHAW, R. W., KELLER, J. O., WITMER, D. E. *Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 28, 159-167, 2003.
- MARSTOKK, K-M., MOLLENDAL, H., SAMDAL, S. *Microwave spectrum, conformational equilibrium, ^{14}N quadrupole coupling constants, dipole moment, vibrational frequencies and quantum chemical calculations for acrylamide*. Journal of Molecular Structure, 524, 69-85, 2000.
- MCDOWELL, R. S., KRUSE, F. H. *Thermodynamic Functions of Methane*. Journal of Chemical and Engineering Data, 8, 547-548, 1963.
- MELLE-FRANCO, M., PACCHIONI, G., CHADWICK, A. V. *Cluster and periodic ab-initio calculation on adsorption of CO_2 on the $\text{SnO}_2(0\ 1\ 1)$ surface*. Surface Science, 478, 25-34, 2001.
- MORGON, N. H. *Computação em Química Teórica: Informações Técnicas*. Química Nova, 5, 676-682, 2001.
- MORGON, N. H., COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física: São Paulo, 2007.
- NAJAFI, M., NAZARPARVAR, E., MOOD, K. H., ZAHEDI, M., KLEIN, E. *DFT/B3LYP study of the substituent effects on O-H bond dissociation enthalpies of chroman derivatives in the gas-phase and solvent environment*. Computational and Theoretical Chemistry, 965, 114-122, 2011.
- NEIVA, L. S., ANDRADE, H. M. C., KIMINAMI, R. H. G. A., COSTA, A. C. F. M., GAMA, L. *Produção de gás de síntese sobre catalisadores $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados por F_2O_3* . Revista eletrônica de Materiais e Processos, 2, 12-23, 2010.
- OCHTERSKI, J. W., PETERSSON, G. A., JR, J. A. M. *A complete basis set model chemistry. Extension to six or more heavy atoms*. Journal of Chemical Physics, 15, 2598-2607, 1996.
- PEDERNERA, M. N., PIÑA, J., BORIO, D. O. *Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming*. Chemical Engineering Journal, 134, 138-144, 2007.
- POPLE, J. A., HEAD-GORDON, M., FOX, D. J., RAGHAVACHARI, K., CURTISS, L. A. *Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies*. Journal of Chemical Physics, 90, 5622-5629, 1989.
- RAMOS, B. *Aplicações de modelagem molecular em Engenharia Química: investigação do mecanismo de degradação do fenol em processos oxidativos avançados*. São Paulo, Escola Politécnica USP. 2009. 171p.
- RIBEIRO, A., GRECA, I. M. *Computer simulations and modeling tools in chemical education: a review of published literature*. Química Nova, 26, 542-549, 2003.
- SABADINI, E., BIANCHI, J. C. A. *Ensino do conceito de equilíbrio químico: uma breve reflexão*. Química Nova na Escola, 25, 10-13, 2007.

- SEO, Y. S., SHIRLEY, A., KOLACZBOWSKI, S. T. *Evaluation of thermodynamically favorable operation conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies*. Journal of Power Sources, 108, 213-225, 2002.
- SILVA, L. T. *Estudo teórico de propriedades moleculares e termodinâmicas do tetrahidrofurano e do tetrahidropirano*. Brasília, UnB, 2007. 127p.
- SILVA, P. S., SOUSA, J. A., REIS, M. H. M., ROMANIELO, L. L., HORI, C. E. *Produção de hidrogênio a partir de GLP: um estudo termodinâmico*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE, 16, Campos do Jordão, 2011. p.758-763.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. V., ABBOTT, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. 6 ed. McGraw Hill: Singapore, 2001.
- SPEIS, M., DELFS, U., LUCAS, K. *Quantum mechanical calculations of molecular properties and ideal gas heat capacity of difluoromethane*. Fluid Phase Equilibria, 2, 285-296, 2000.
- TORRES, L. A., HOVELL, I. *Análise das constantes de velocidade de reação de compostos bromomercuriais utilizando cálculos ab-initio e a teoria do estado de transição*. XIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM. Rio de Janeiro, 2006.
- TRISIC, M., PINTO, M. F. S. *Química Quântica: Fundamentos e Aplicações*. Manole: Campinas, 2009.
- VASCONCELOS, N. *Reforma a vapor do metano em catalisadores a base de níquel promovidos com nióbia*. Niterói, Universidade Federal Fluminense. 2006. 94p.
- VENTURA, O. N., SEGOVIA, M. *Density functional computational thermochemistry: Accurate determination of the enthalpy of formation of perfluoropropane from DFT and ab-initio calculations on isodesmic reactions*. Chemical Physics Letters, 403, 378,384, 2005.
- VESSECCHI, R., GALEMBECK, S. E., LOPES, N. P., NASCIMENTO, P. G. B. D., CROTTI, A. E. M. *Aplicação da Química Quântica Computacional no estudo de processos químicos envolvidos em espectrometria de massas*. Química Nova, 4, 840-853, 2008.
- VIANNA, J. D. M., FAZZIO, A., CANNUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos*. Editora Livraria da Física: São Paulo, 2004.
- XU, J., FROMENT, G. F. *Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: Intrinsic kinetics*. AIChE Journal, 35, 88-96, 1989.
- YOUN, M. H., SEO, J. G., PARK, S., PARK, D. R., JUNG, J. C., KIM, P., SONG, I. K. *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni-Ti-Zr metal oxide catalysts*. Renewable Energy, 34, 731-735, 2009.
- ZHENG, W-R., XU, J-L., HUANG, T., CHEN, Z-C., YANG, Q. *P=O bond dissociation enthalpies: High level ab-initio and DFT study*. Computational and Theoretical Chemistry, 968, 1-7, 2011.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DO USO DE MÉTODOS MECÂNICO-QUÂNTICOS
NA OBTENÇÃO DE DADOS TERMODINÂMICOS DE SISTEMAS
REACIONAIS VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

José Alberto de Sousa

Uberlândia - MG - Brasil

2012