



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

Paulo McMiller Crisostomo de Oliveira

**Estudo da Adsorção de Tiofeno e Propanotiol em
Zeólitas MY ($M = H^+, Na^+, Ag^+, Cu^+$ e Zn^{2+}) com
Métodos Híbridos de Química Computacional.**

Recife
2013

Paulo McMiller Crisostomo de Oliveira

**Estudo da Adsorção de Tiofeno e Propanotiol em
Zeólitas MY (M = H⁺, Na⁺, Ag⁺, Cu⁺ e Zn²⁺) com
Métodos Híbridos de Química Computacional.**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Pernambuco,
como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Química.

Orientador:
Prof. Dr Ricardo Luiz Longo

Recife
2013

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

O48e Oliveira, Paulo Mcmiller Crisostomo de.
 Estudo da adsorção de tiofeno e propanotiol em zeólitas MY (M=H⁺, Na⁺, Ag⁺, Cu⁺ e Zn²⁺) com métodos híbridos de química computacional / Paulo Mcmiller Crisostomo de Oliveira. – 2013.
 113 f.: fig., tab.

 Orientador: Ricardo Luiz Longo.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2013.
 Inclui referências.

 1. Físico-química. 2. Dessulfurização. 3. Adsorção . 4. Zeólitos . I. Longo, Ricardo Luiz (Orientador). II. Título.

541.3

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2016-37

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Prof. Ricardo Luiz Longo (Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. João Bosco Paraíso da Silva
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Silmar Andrade do Monte
Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba

**Estudo da Adsorção de Tiofeno e Propanotiol em Zeólitas
MY ($M=H^+, Na^+, Ag^+, Cu^+$, e Zn^{2+}) com Métodos Híbridos de
Química Computacional**

Por

Paulo McMiller Crisóstomo de Oliveira

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
23 de Agosto de 2013

Agradecimentos

Neste espaço especial dedico meus sinceros agradecimentos ao Professor Ricardo Longo, pela orientação, suporte, apoio e confiança em mim depositada nesse período de trabalho. Agradeço ao amigo Diego de Paula pela enorme colaboração neste trabalho e boa vontade com que sempre me atendeu. Meus agradecimentos também aos colegas e amigos do Laboratório de Química Teórica e Computacional e Biomat, pelos grandes momentos de descontração no café e pela amistosa recepção. Ao DQF, professores e funcionários da pós-graduação, pela fundamental contribuição nessa formação. À FACEPE, pelo suporte financeiro ao projeto. Aos meus familiares e amigos distantes, pelo incentivo e compreensão.

"You never gave up. You knew the precious thing you had, and you scraped and clawed and fought to the last drop of blood for life-
- And I think I owe you something, mate."

John Constantine
from Hellblazer #71

Resumo

A adsorção de compostos organossulfurados está se tornando um processo importante na remoção de enxofre de combustíveis derivados de petróleo. Neste contexto, realizamos modelagem molecular com método de química computacional da adsorção de compostos orgânicos sulfurados alifáticos (propanotiol) e aromáticos (tiofeno) em zeólita Y com os cátions de compensação de carga H^+ , Na^+ , Ag^+ , Cu^+ e Zn^{2+} . As estruturas e as energias de adsorção foram obtidas com cálculos de química quântica empregando o método ONIOM com três (PBE1PBE:HF:UFF=QE) e duas (PBE1PBE:UFF=QE) camadas, respectivamente, para simular a contribuição do ambiente químico da estrutura cristalina com um modelo extenso contendo 1473 átomos, denominado, Z40-nT, com $n = 3, 5, 6, 7$ e 12 sendo o número de tetraedros SiO_4 e AlO_4 utilizados nas vizinhanças da adsorção. Constatou-se que as estruturas obtidas possuem boa concordância entre si e que fornecem os modos de interação entre o composto sulfurado e a zeólita. No caso do tiofeno, o modo de coordenação η^1S , apesar de ser menos estável, em que o enxofre do anel interage diretamente com o cátion foi aquele que forneceu os melhores resultados com relação aos valores das energias de adsorção. Disso advém a suposição de que há uma preferência maior por esse modo de adsorção num sistema real. As zeólitas estudadas demonstraram alta capacidade de interação com os compostos sulfurados, justificando assim a potencialidade do uso desses materiais no processo de dessulfurização adsorptiva de combustíveis derivados do petróleo. Para a adsorção do tiofeno os valores da energia de adsorção crescem em função do cátion na ordem: $H^+ < Na^+ < Ag^+ < Cu^+ < Zn^{2+}$, para o sítio de adsorção SIII. No sítio SII as interações com os cátions dos metais de transição são similares. Estes resultados estão de acordo com o que é observado dos dados experimentais disponíveis. Para adsorção de propanotiol obtivemos a ordem $Na^+ < H^+ < Ag^+ < Cu^+ < Zn^{2+}$ e esses resultados são inéditos na literatura.

Palavras Chave: Dessulfurização. Adsorção. Zeólitas. Tiofeno. Propanotiol. ONIOM.

Abstract

The adsorption of organosulfur compounds is becoming an important process in desulfurization of fossil fuels. In this context, we performed molecular modeling, through computational chemistry method, the adsorption of aliphatic (propanethiol) and aromatic (thiophene) organosulfur compounds in faujasites zeolites (Y) with four compensation charges: H^+ , Na^+ , Ag^+ , Cu^+ and Zn^{2+} . The structures and adsorption energies were obtained by quantum chemical calculations employing ONIOM with three (PBE1PBE:HF:UFF=QEQ) and two (PBE1PBE:UFF=QEQ) layers, respectively, to simulate the chemical environment contribution of the crystalline structure with a model containing 1473 atoms called Z40-nT, where $n = 3, 5, 6, 7$ and 12 is the number of tetrahedral SiO_4 and AlO_4 used in the site of adsorption. It was found that the structures obtained showed good agreement between themselves and provide the modes of interaction between the sulfur compound and the zeolite. For the thiophene, the coordination mode η^1S , although less stable, wherein the sulfur ring interacts directly with the cation, was that which gave the best results for the values of the adsorption energies. Thus it comes the assumption of that coordination mode has a higher preference for adsorption in a real system. Zeolites studied showed a high capacity for interaction with sulfur compounds, thus justifying the potential use of these materials in the adsorptive desulfurization of petroleum fuels. For thiophene, the adsorption energy values, according to the cation, grow in order: $H^+ < Na^+ < Ag^+ < Cu^+ < Zn^{2+}$ for the adsorption site SIII. On the site SII, interactions with cations of transition metals are similar. These results are consistent in good quantitative agreement with the available experimental data. For adsorption of propanethiol we obtained the order $Na^+ < H^+ < Ag^+ < Cu^+ < Zn^{2+}$ and these results are unpublished in the literature.

Keywords: Desulfurization. Adsorption. Zeolites. Thiophene. Propanethiol. ONIOM.

Lista de Siglas e Abreviaturas

AM1 - Austin Model 1

ANP - Agência Nacional do Petróleo

BDS - Biodesulfurization

CHB - Cyclohexylbenzene

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBT - Dibenzothiophene

DDS - Direct Desulfurization

DFT - Density Functional Theory

DMDBT - Dimethyl-dibenzothiophene

EPA - U.S. Environmental Protection Agency

FAU - Faujasite

GC-FPD - Gas Chromatography-Flame Photometric Detector

HDS - Hydrodesulfurization

HSAB - Hard/Soft Acid/Base Theory

HYD - Hydrogenation

MCGC - Monte Carlo Grã-Canônico

MDBT – Methyl-dibenzothiophene

MOF - Metal-Organic Framework

MOPAC - Molecular Orbital PACkage

MP2 – Møller-Plesset Perturbation Theory of Second Order

ODS - Oxidative Desulfurization

ONIOM - Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics

PBE - Perdew, Burke and Ernzerhof

PROCONVE - Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores

QM/MM - Quantum Mechanics/Molecular Mechanics

SARS - Selective Adsorption for Removing Sulfur

UFF - Universal Force Field

Sumário

Capítulo 1	11
1. Introdução	12
1.1 Regulamentação, combustíveis fósseis e sua composição de organossulfurados	12
1.2 Métodos de dessulfurização	19
1.2.1 Hidrodessulfurização	20
1.2.2 Dessulfurização Oxidativa (ODS)	22
1.2.3 Biodessulfurização (BDS)	23
1.2.4 Dessulfurização Adsorbtiva	24
Capítulo 2	34
2. Objetivos, Estratégias e Procedimentos Computacionais	34
2.1 Objetivos e Estratégias	34
2.2 Procedimentos Computacionais	35
2.2.1 Características dos cálculos	35
2.2.2 Modelo	37
2.2.3 Método	39
Capítulo 3	45
3. Resultados	45
3.1 Zeólita HY	45
3.2 Zeólita NaY	67
3.3 Zeólita AgY	76
3.4 Zeólita Cu(I)Y	84
3.5 Zeólita Zn(II)Y	95
4. Conclusões	103
5. Perspectivas	105
Referências	106

Capítulo 1

Uma preocupação importante na indústria petrolífera gira em torno de maneiras eficientes de remover compostos sulfurados dos combustíveis fósseis, principalmente da gasolina, óleo diesel e do combustível para aviação. Esse esforço se justifica pelo impacto ambiental e na saúde do ser humano, uma vez que o crescente uso de meios de transporte que empregam energias não renováveis gera gases poluentes que implicam em problemas ambientais tais como a chuva ácida. Moléculas como o dióxido de enxofre SO_2 e óxidos de nitrogênio NO_x são os principais agentes provocadores da chuva ácida. A presença de compostos sulfurados em combustíveis contribui significativamente para a produção e agravamento da chuva ácida, por exemplo. Em vista dessa preocupação, somando-se à inerente atenção com a saúde da população e do meio ambiente, nesse capítulo de introdução abordaremos o assunto sob a vista dos principais componentes de interesse do trabalho, os combustíveis fósseis, sua composição em termos de organossulfurados, os métodos empregados na dessulfurização, com enfoque na adsorção e zeólitas. No Capítulo 2 apresentaremos os objetivos e o procedimento computacional empregado no trabalho. Por fim apresentaremos e discutiremos os resultados no Capítulo 3, seguido das Conclusões.

1. Introdução

1.1 Regulamentação, combustíveis fósseis e sua composição de organossulfurados

A poluição é um tema muito importante e discutido nos últimos anos. Essa preocupação se justifica porque os níveis de resíduos sólidos, líquidos e gasosos nocivos na biosfera se elevaram numa proporção superior à capacidade do meio ambiente de retê-los em tempo suficiente para assegurar a composição não prejudicial aos seres vivos. Esse distúrbio, promovido pelas emissões humanas em demasiado teor, trazem problemas sérios ao reino animal e vegetal, interferindo na cadeia alimentar, no clima, e na saúde dos seres vivos.

A emissão antropogênica de dióxidos de enxofre na atmosfera gera problemas indesejáveis ao meio ambiente e à saúde de seres humanos e animais. Esses gases reagem com gotículas de água no ar formando sulfatos que precipitam levando à chuva ácida, que deterioram as construções urbanas e acidificam o solo. Na vegetação, o órgão de controle ambiental norte-americano (EPA - *U.S. Environmental Protection Agency*) diz que a exposição ao gás SO₂ por 3 horas, em média, numa concentração de pelo menos 0,50 ppm pode levar a problemas que causam danos às folhas das plantas, afetam sua capacidade fotossintética e conseqüentemente o seu crescimento. Na saúde, as emissões de enxofre também podem desencadear doenças respiratórias, bronquite, afetar a vitalidade de pessoas asmáticas e agravar problemas cardíacos (EPA, 2012).

As principais fontes de emissão de enxofre são aquelas provindas da combustão do carvão e dos combustíveis derivados do petróleo (Figura 1.1). É perceptível que a partir de 1985 as emissões provindas da queima do petróleo vêm diminuindo significativamente. Isso é fruto das pesquisas em dessulfurização e das legislações impostas principalmente nos países do hemisfério norte.

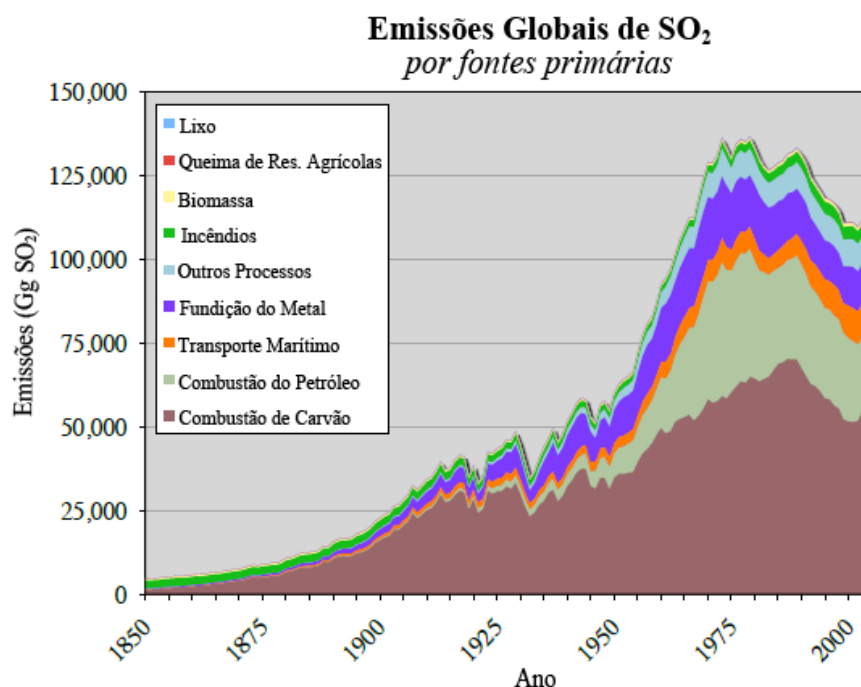


Figura 1.1: Emissões globais de dióxido de enxofre por fontes primárias (SMITH *et al.*, 2011).

Aprofundando mais nesse tema, o perfil de emissões separado por regiões do planeta mostra que os países em desenvolvimento são aqueles que precisam se atentar mais ao controle das emissões de enxofre na atmosfera. A prosperidade na economia desses países reflete diretamente no poder aquisitivo da população, resultando, por exemplo, num crescente número de automóveis vendidos nesses países. Contudo, a grande disparidade no aumento contínuo de emissões de dióxido de enxofre pelo perfil da Figura 1.2 para os países que compõem o leste da Ásia é um destaque preocupante. A China, nesse sentido, aparece como o maior poluidor do planeta. Por outro lado, as ações tomadas pelas agências ambientais dos Estados Unidos e da União Europeia foram fundamentais para a diminuição drástica nos níveis de emissões dessas duas regiões a partir da década de 1980 até hoje.

Emissões Antropogênicas Globais de SO₂

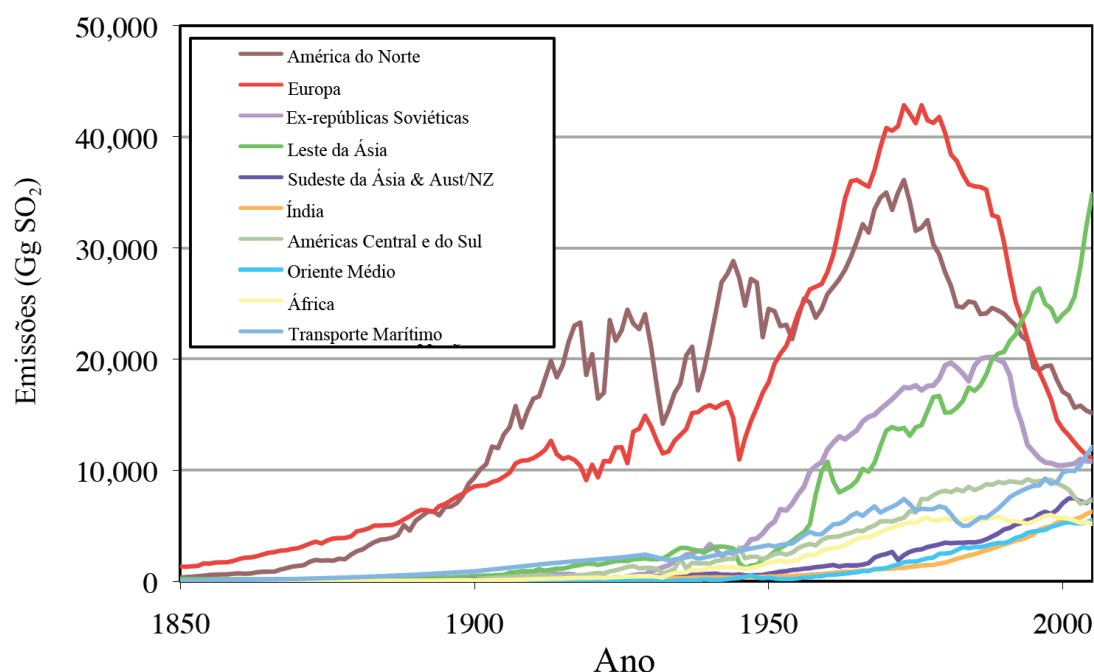


Figura 1.2: Emissões globais de enxofre por região. América do Norte = EUA e Canadá; leste da Ásia = Japão, China e Coreia do Sul (SMITH *et al.*, 2011).

No que se diz respeito aos automóveis, a presença desses compostos nos combustíveis também é indesejável, devido aos transtornos que eles podem causar sobre a eficácia dos conversores catalíticos que reduzem as emissões de material particulado e gases NO_x. Esses conversores são passíveis de envenenamento pela presença de enxofre no combustível. O problema de envenenamento também é recorrente no desenvolvimento das células combustíveis, uma nova tecnologia estudada na indústria automotiva (SONG, 2002a). Já nas refinarias a presença de enxofre no petróleo causa corrosões internas nos tanques de armazenamento e nas tubulações. Isso acontece devido à formação de oxiácidos de enxofre a partir dos produtos de combustão. Outro fator indesejável da presença de enxofre é que esses compostos tendem a desativar alguns catalisadores utilizados na reforma dos hidrocarbonetos (CHANDRA SRIVASTAVA, 2012).

A composição de derivados do enxofre em combustíveis pode ser obtida por espectroscopia de fluorescência de raios-X ou por cromatografia gasosa equipado com uma coluna capilar e um detector fotométrico de chama (FPD) (BRODY; CHANEY, 1966)(MCGAUGHEY; GANGWAL, 1980). A Figura 1.3 mostra cromatogramas obtidos do GC-FPD de amostras comerciais de gasolina,

diesel e combustível para aviação. Neles podemos visualizar os componentes sulfurados presentes majoritariamente. Para a gasolina, os componentes sulfurados dominantes foram o tiofeno, seus derivados substituídos e o benzotiofeno. Para o combustível de aviação, os derivados substituídos do benzotiofeno predominam. No diesel, os mais preponderantes foram os derivados do benzotiofeno e do dibenzotiofeno.

Em se tratando da reatividade de tais compostos sulfurados, seu tamanho e dificuldade de ser extraída pela HDS, a Figura 1.4 representa muito bem tal configuração. Nela podemos observar que somente mercaptanas conseguem ser extraídas do combustível de forma apropriada. Compostos estabilizados por ressonância ou aromaticidade (parcial), são menos reativos e, portanto, mais difíceis de serem retirados do combustível. Dessa forma o processo de dessulfurização via HDS convencional não é suficientemente adequado visto que diversos fatores têm exigido uma diminuição substancial da composição de enxofre nos combustíveis.

Juntamente com os interesses da indústria petrolífera sobre a melhor eficiência do produto, diminuição de gastos com reposição de peças e equipamentos de refino, o apelo ambiental, tão evidenciado no final do século passado, trouxe um incentivo a mais para o desenvolvimento de processos mais eficazes de dessulfurização. Agências ambientais de muitos países, como o EPA nos Estados Unidos, se movimentaram intensamente no início da última década na regulamentação e imposição de metas para a diminuição da emissão de espécies de enxofre oriundas da queima de combustíveis fósseis. Para a gasolina no caso do EPA, por exemplo, no chamado Tier2, foi estabelecida uma meta de redução de 350 ppm para 30 ppm nas emissões de compostos sulfurados até 2006, com ela sendo mantida pelos anos subsequentes (EPA, 2000). Em relação ao óleo diesel, o objetivo estabelecido foi de reduzir de 500 ppm para 15 ppm. Antes disso, em 1998, a União Europeia havia também estipulado especificações para a composição de enxofre no diesel de no máximo 350 ppm a partir do ano 2000 e de 50 ppm em 2005 (KNUDSEN; COOPER; TOPSØE, 1999).

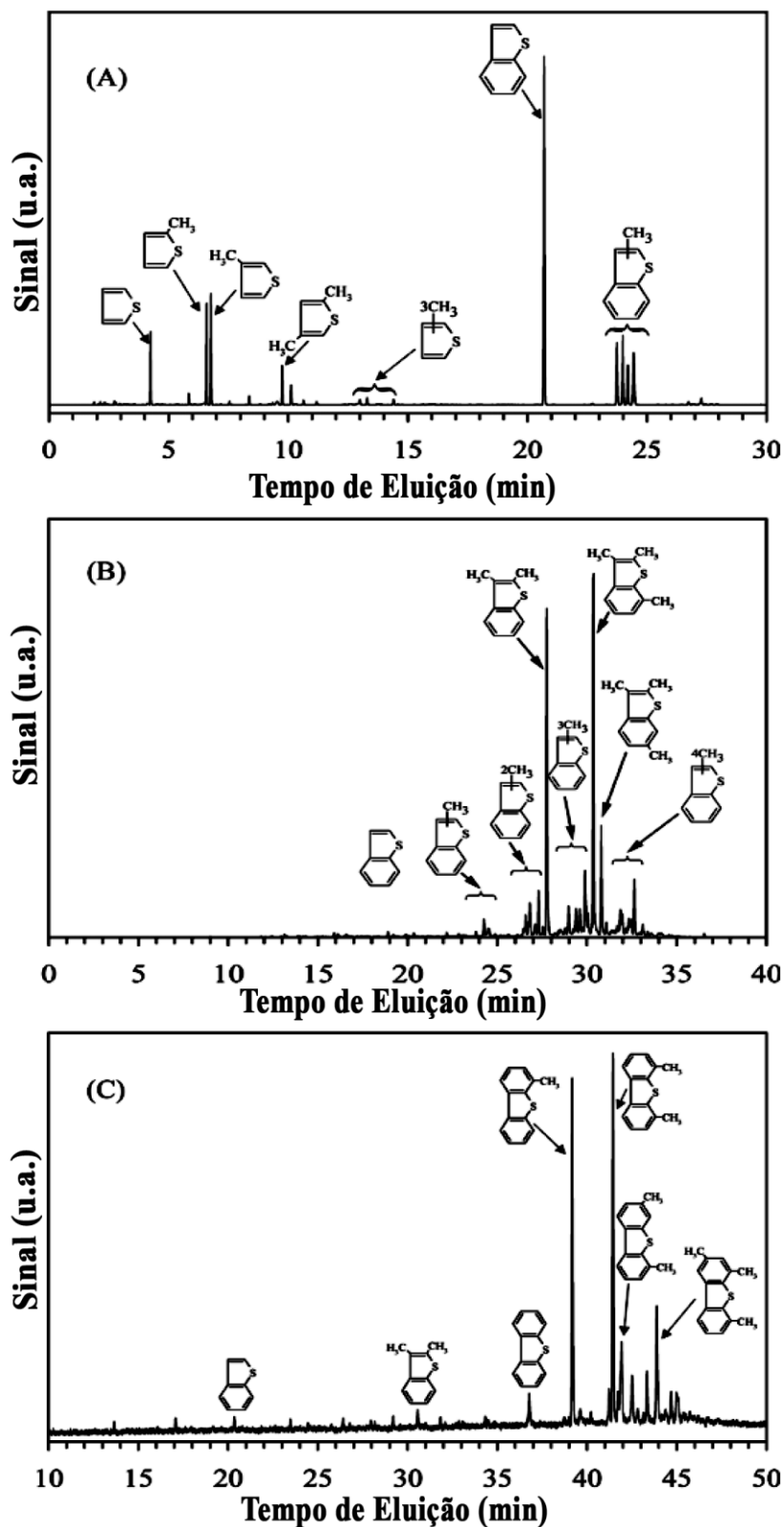


Figura 1.3: Cromatogramas GC-FPD de gasolina comercial (A), combustível para aviação (B) e diesel (C). Adaptado de (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003a).

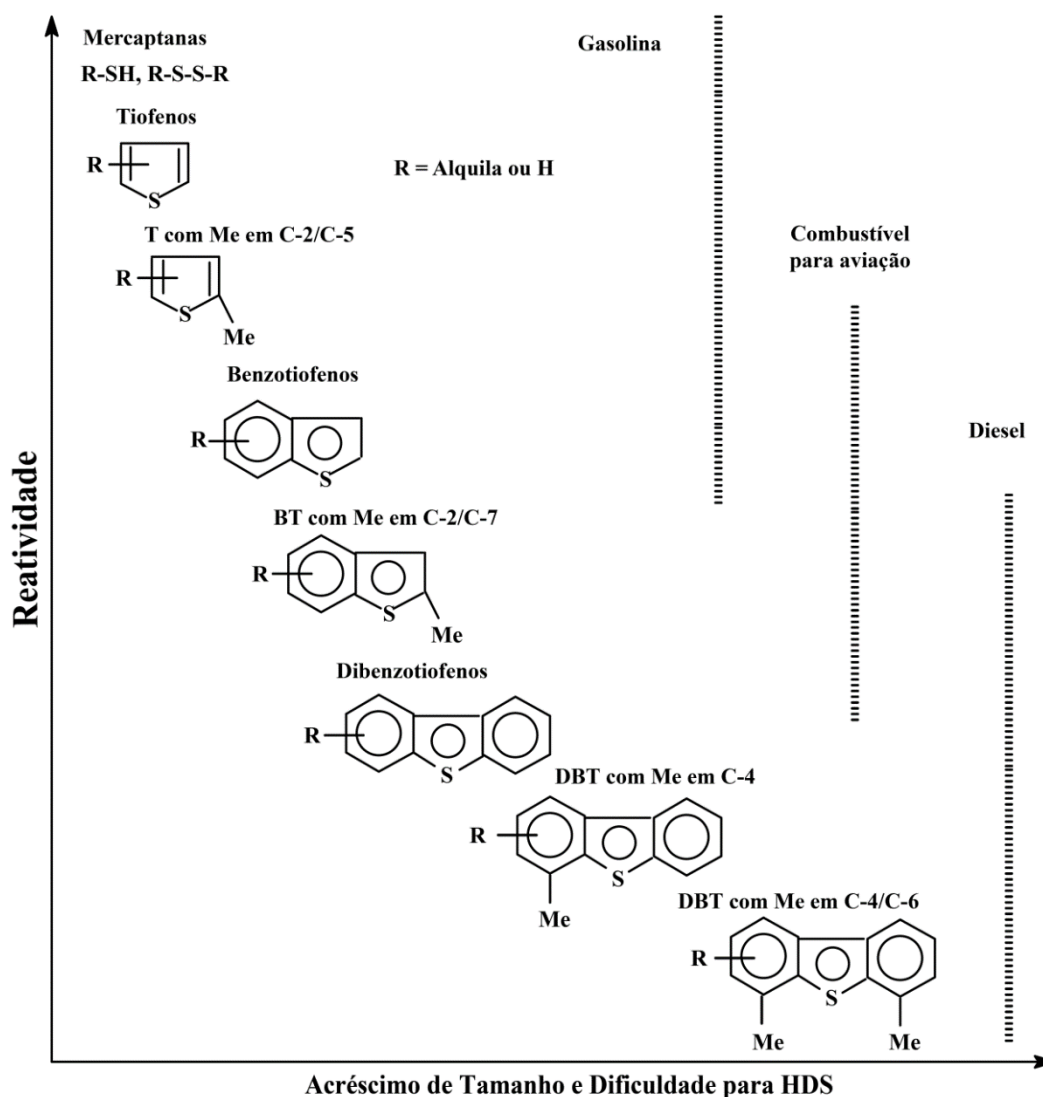


Figura 1.4: Reatividade de vários compostos sulfurados em HDS versus seu acréscimo de tamanho e dificuldade para dessulfurização. Adaptado de (SONG, 2002b).

No Brasil, em vistas da crescente poluição das grandes metrópoles do final da década de 1970 e início da década 1980, foi instituído um programa de controle dos gases poluentes emitidos a partir da queima de combustíveis fósseis por veículos automotivos. O chamado PROCONVE, Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores, foi lançado em 1986 pela resolução do CONAMA nº 18/1986. Com o objetivo de reduzir os níveis de emissão de poluentes dos automóveis, resoluções complementares foram instituídas posteriormente com novas metas para diminuição dessas emissões, foram elas, CONAMA 8/1993, CONAMA 315/2002, CONAMA 354/2004, CONAMA 403/2008 e CONAMA 415/2009. Essas duas últimas estabeleceram os valores máximos de emissão de poluentes, provenientes do escapamento de

veículos automotores leves e pesados, para as novas fases do PROCONVE, L6 e P7, respectivamente. Esses poluentes seriam, principalmente, o monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e material particulado, onde aqui há presença do enxofre (CONAMA, 2009).

Em congruência com o PROCONVE, para o teor de enxofre nos combustíveis, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) regulamentou em dezembro de 2001 por meio da portaria ANP nº 309, a especificação de um teor máximo de 1000 ppm de enxofre na gasolina (ANP, 2001). Recentemente, essa portaria foi revogada pela resolução ANP nº 57 de 2011 na qual atualiza o teor máximo de enxofre para 800 ppm na gasolina (ANP, 2011a). Para o diesel, em 2001 a resolução 310/2001 da ANP definiu especificações para dois tipos de combustíveis diesel, um para ser comercializado em cidades populosas com mais de 200.000 habitantes, e outra no interior. O diesel metropolitano deveria ser composto de no máximo 2000 ppm de enxofre, enquanto o do interior deveria ser composto de no máximo 3500 ppm. Em sequência, a resolução da ANP 12/2005 introduziu um terceiro tipo de diesel, o S500, com teor máximo de 500 ppm de enxofre, para ser comercializado em algumas cidades brasileiras como Rio de Janeiro, São Paulo e Belo Horizonte. Em 2006, na resolução 15/2006, novos limites foram implementados, assim o diesel metropolitano pode conter no máximo 500 ppm e o do interior, 1800 ppm. Na época, o objetivo era de diminuir esses valores para 50 e 500 ppm, respectivamente, até 2009, a qual não foi atingido devido aos problemas técnicos nas refinarias e na indústria automotiva. Entretanto, publicada no fim de 2009, a resolução da ANP, 42/2009 que posteriormente foi revogada pela 65/2011, abandonou a classificação de diesel metropolitano e interior para aderir às nomenclaturas, S50, S500 e S1800 para classificar os combustíveis conforme seu teor de enxofre, de 50, 500 e 1800 ppm. Assim foram exigidos que em algumas cidades dos estados do Pará, Pernambuco e Ceará, a comercialização exclusiva de diesel S50. Para inúmeras cidades populosas como, por exemplo, Rio de Janeiro, São Paulo, Curitiba, Belo Horizonte e Salvador a resolução estipulou o uso de diesel S50 em toda frota urbana de ônibus. Cidades de médio porte e algumas capitais foram atribuídas a comercializar o diesel S500, e em todo restante do país o S1800 (ANP, 2011b). Este último já está previsto para ser extinto de comercialização em janeiro de 2014, quando entrará em seu lugar o S500. Em paralelo, já existem propostas

para a inclusão do diesel S10 nos padrões de limite máximo permitido a serem comercializados, principalmente nas grandes cidades que hoje comercializam o S50 (DIESELNET, [S.d.]). Fica evidente que tais ações das agências ambientais durante o percorrer dos anos alavancaram de maneira intensa e com sucesso, a pesquisa de meios viáveis de dessulfurização dos combustíveis para atender suas regulamentações. Vejamos então que metodologias podem ser utilizadas na dessulfurização dos combustíveis.

1.2 Métodos de dessulfurização

O procedimento padrão/clássico para dessulfurização de combustíveis adotado nas refinarias é a hidrodessulfurização (HDS) empregando-se catalisadores como $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ para remover compostos sulfurados da fase líquida do combustível. Entretanto, a técnica possui limitações devido às severas condições experimentais requeridas, tais como altas temperaturas e pressões. Outro problema encontra-se no fato desse procedimento apenas remover compostos reativos, tais como, tióis, sulfetos e dissulfetos. A realidade é que os derivados de enxofre refratários que coexistem com hidrocarbonetos aromáticos e tiofênicos constituem o maior problema em torno da abordagem de dessulfurização dos combustíveis para níveis abaixo de 10 ppm. Uma possível solução seria o aumento do tamanho dos reatores, o uso de catalisadores mais eficientes, mas também mais caros, e condições de operação mais severas de pressão e temperatura. Entretanto, esses são caminhos que se deve evitar, já que isso elevaria bastante o custo de produção e problemas com a segurança do trabalho (VELU; MA; SONG, 2003). Para dessulfurização da gasolina a valores menores que 5 ppm na composição de enxofre, há preocupação também com a diminuição do número de octanagem do combustível após ser submetido ao processo. Isso ocorre devido à saturação dos compostos olefínicos que causam uma perda em torno de 10 no número de octanagem (DASTANIAN; SEYEDEYN-AZAD, 2010).

Alternativas para a dessulfurização de combustíveis que rivalizem ou até mesmo que se complementem à hidrodessulfurização vêm sendo pesquisadas nos últimos anos. Dentre elas, principalmente, tecnologias que adotam adsorção, formação de complexos de transferência de carga, tratamento biocatalítico, extração com líquidos iônicos, comumente têm sido reportados na

literatura. Daremos agora uma breve visão das quatro principais linhas que constituem as formas que hoje estão sendo mais desenvolvidas para o objetivo de dessulfurização de combustíveis fósseis: Hidrodessulfurização, Dessulfurização Oxidativa, Biodessulfurização e Dessulfurização Adsorbtiva.

1.2.1 Hidrodessulfurização

Sendo o método mais tradicional utilizado nas refinarias, a hidrodessulfurização (HDS), é um processo que envolve o tratamento catalítico com hidrogênio para converter vários compostos sulfurados em moléculas de H_2S e compostos orgânicos livres de enxofre. Isso tudo em alta temperatura e elevada pressão parcial do hidrogênio. O desenvolvimento dessa técnica originalmente remete às pesquisas sobre liquefação de carvão em combustíveis realizadas na Alemanha entre as décadas de 1920 e 1930 (DONATH, 1977). Nesses estudos, foram utilizados pela primeira vez os catalisadores baseados em tungstênio e molibdênio com níquel ou cobalto, catalisadores esses, que foram cruciais para formular o que conhecemos hoje sobre o moderno hidroprocessamento catalítico empregado vastamente nas refinarias.

A HDS é realizada em reatores de leito de gotejamento, com o uso comum dos catalisadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, onde essas reações são operadas em temperaturas típicas de 300-350 °C e pressões de H_2 entre 50 e 100 atm (SHAFI; HUTCHINGS, 2000). Existem algumas observações sobre as condições severas desse tratamento, como, por exemplo, a hidrogenação de olefinas que levam à perda no número de octanagem e ao excesso de consumo de hidrogênio. Porém, em condições mais amenas, o H_2S pode reagir com as olefinas dentro do reator criando mercaptanas, que são tióis lineares ou ramificados de 5-12 carbonos, geralmente. A formação dessas mercaptanas faz com que o enxofre ainda fique retido no produto, o que limita a eficiência do processo HDS.

O mecanismo de HDS para o dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquílicos é descrito por dois tipos distintos de reação, a hidrogenação (HYD) e a dessulfurização direta (DDS). No primeiro, os anéis aromáticos do dibenzotiofeno são preferencialmente hidrogenados aos intermediários 4H-DBT ou 6H-DBT, que posteriormente são dessulfurizados. Na DDS, o enxofre é removido via hidrogenólise direta da ligação C-S formando bifenil que também

sofre hidrogenação. Ilustrado na Figura 1.5, temos ambos os caminhos desses mecanismos. As duas rotas levam à formação do ciclohexilbenzeno (CHB) como produto secundário que posteriormente pode levar à formação de biciclohexil em pequena quantidade.

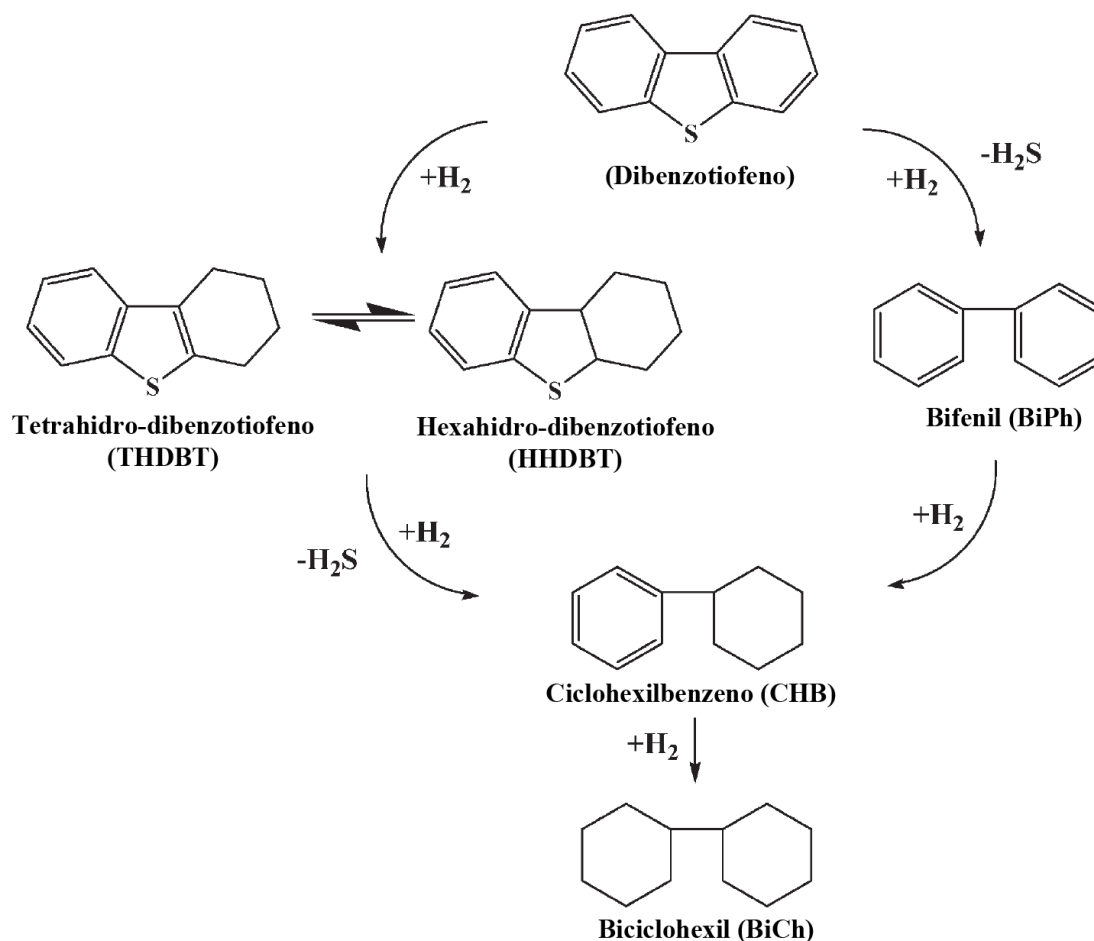


Figura 1.5: Caminhos de reação da HDS do dibenzotiofeno em 300 °C e 102 atm na presença de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CHANDRA SRIVASTAVA, 2012).

Em termos de velocidade, a DDS é mais rápida que a HYD. Entretanto, a HYD pode ser mais rápida com o acréscimo na concentração de H_2S e/ou H_2 na reação, com a inclusão de grupos metila nas posições 4 ou 4 e 6, ou também com a utilização de um catalisador de atividade mais elevada para hidrogenação. De fato, se tomarmos em comparação os catalisadores mais comuns $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, de acordo com o trabalho de Houalla e colaboradores, a atividade do primeiro foi maior em até duas vezes comparada à do segundo. Quanto ao rendimento obtido de CHB, os resultados para o catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram até três vezes maiores do que com o $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Isso indicou que a rota via

de que o processo de separação do enxofre da fase orgânica pode ser por meio de uma extração líquido-líquido, por destilação ou até mesmo por adsorção. Na indústria petrolífera optam-se mais pelos processos de extração líquida, uma vez que o solvente utilizado é recuperado por destilação. Apesar disso existe o problema de que a polaridade do enxofre e de outros hidrocarbonetos aromáticos são bem parecidas. Assim a extração acaba levando a perda de hidrocarbonetos que são importantes na composição do combustível juntamente com os compostos de enxofre. Outros problemas da ODS estão relacionados também às dificuldades de separação e recuperação dos catalisadores e solventes utilizados depois das reações.

O oxidante mais utilizado nessa técnica é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) combinado com ácidos orgânicos (ácido acético e ácido fórmico). Ainda há outros trabalhos na literatura que utilizam uma variedade peculiar de tipos de sistema para ODS tais como, por exemplo, H_2O_2/MoO_x e TBHP (referências em (JIANG *et al.*, 2011)). No sistema H_2O_2 /ácido acético, primeiramente o combustível é misturado com esse sistema onde as reações de oxidação irão ocorrer em temperaturas abaixo de 100 °C e na pressão atmosférica. Na sequência uma extração líquido/líquido é empregada para separar o combustível com baixo teor de enxofre e uma solução com alta concentração de enxofre. O combustível obtido pode passar posteriormente por um tratamento adicional. Já o solvente é recuperado da solução de alta concentração de enxofre para ser utilizado em outro procedimento de ODS ou para a produção de hidrocarbonetos. Mais informações sobre demais procedimentos utilizados na ODS podem ser obtidos nas referências citadas em (JIANG *et al.*, 2011).

1.2.3 Biodessulfurização (BDS)

Esse processo se baseia na retirada de compostos sulfurados pela ação de micro-organismos vivos, tais como bactérias, que possuem enzimas que utilizam o enxofre em seu ciclo metabólico. Várias espécies de bactérias metabolizam compostos orgânicos de enxofre, em uma das três formas: clivagem redutiva da ligação C-S, clivagem oxidativa da ligação C-S, e clivagem oxidativa da ligação C-C. Não cabe aqui nos estendermos na elucidação de como esses processos acontecem quimicamente, pois as referências (GUOBIN

et al., 2006; MONTICELLO, 2000; SOLEIMANI; BASSI; MARGARITIS, 2007) os explicam muito bem. Cabe-nos afirmar que alguns dos micro-organismos mais pesquisados são as espécies de *Pseudomonas* e *Rhodococcus*. No que se diz respeito à remoção seletiva de moléculas poliaromáticas de enxofre em combustíveis, os trabalhos da literatura focam mais no processo pelo qual a biodessulfurização acontece por meio do ataque direto ao enxofre formando uma sulfona (clivagem oxidativa da ligação C-S).

Apesar de toda a atenção obtida, a remoção biológica de compostos sulfurados ainda possui severas limitações. O metabolismo das espécies de enxofre é bastante demorado comparado aos processos que utilizam transformações químicas. Grandes quantidades de biomassa são necessárias, já que para remover 1 g de enxofre é necessário algo em torno de 2,5 g de biomassa. Outros problemas se referem à manutenção dos sistemas biológicos vivos considerando todas as variáveis que o ambiente das refinarias impõem (pH, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido), além das dificuldades de separação. Portanto, apesar de ser uma técnica interessante, com o forte apelo de diminuição dos gases causadores do efeito estufa, podemos resumir que seus maiores impedimentos para uso em larga escala são o custo do biocatalisador, o desenho e a construção do reator e a forma mais viável de separação do material biológico após a ação dessulfurizante no combustível.

1.2.4 Dessulfurização Adsorativa

Evidente que o intuito de qualquer indústria é aliar a boa qualidade de seus produtos com técnicas que permitem economia de custos e baixo impacto ambiental. A segurança também é importante e é assim que a pesquisa por metodologias mais viáveis para dessulfurização de combustíveis vêm se desenvolvendo. Dessa forma, além da ODS, a dessulfurização adsorativa também se mostrou uma alternativa interessante para o alcance dessa meta. O esforço inicial da pesquisa na adsorção foi tentar aperfeiçoar as espécies adsorventes para os compostos mais difíceis de serem removidos do combustível pelo processo usual da HDS, especialmente os compostos refratários derivados de anéis tiofênicos.

Além da capacidade de dessulfurização via adsorção, há esforços na busca de adsorventes que sejam seletivos aos organossulfurados, que poderiam viabilizar a substituição da tradicional HDS. Essa é a proposta que vem sendo chamada na literatura de SARS (do inglês *Selective Adsorption for Removing Sulfur*). Esse tipo de processo em comparação à HDS apresenta algumas vantagens notáveis: i) o processo é realizado em condições ambientes de temperatura e pressão garantindo mais eficiência energética e menores custos; ii) a maioria dos processos não utilizam o gás hidrogênio que é essencial na HDS; iii) o SARS proporciona um combustível altamente dessulfurizado e, portanto, adequado aos padrões estabelecidos pelas agências reguladoras e sem maiores danos aos conversores catalíticos.

Consequentemente, muitos trabalhos que utilizam a adsorção para a remoção de compostos sulfurados foram e estão sendo desenvolvidos. As citações a seguir são para os materiais que não serão explorados em mais detalhes nessa dissertação. Destaque para os procedimentos que empregam zeólitas, tais como, a Y, 5A (SALEM, 1994), 13X (NG *et al.*, 2005), ZMS-5 (GARCIA; LERCHER, 1991; WEITKAMP; SCHWARK; ERNST, 1991), carregadas com metais como Ag(I), Na(I), Ni(II) (HERNÁNDEZ-MALDONADO *et al.*, 2005; VELU; MA; SONG, 2003; ZHANG *et al.*, 2008), Cu(I), Cu(II), Zn(II), Ce(III) (VELU; MA; SONG, 2003; XUE *et al.*, 2005), e Pd(II) (VELU; MA; SONG, 2003). Também há trabalhos nesse enfoque que utilizam carvão ativado e óxidos metálicos (ALHAMED; BAMUFLEH, 2009; JEEVANANDAM; KLABUNDE; TETZLER, 2005; LARRUBIA *et al.*, 2002; LEE; KUMAR; KRUMPELT, 2002; MA; SUN; SONG, 2002; SANO *et al.*, 2005).

1.2.4.1 Adsorventes

Um quesito interessante sobre os tipos de adsorventes que são utilizados na adsorção de compostos sulfurados em combustíveis é que eles distinguem-se em duas linhas de estudo. Uma estratégia visa simplesmente testar adsorventes comerciais, buscando algum com resultados relevantes. A outra se concentra no uso de catalisadores utilizados na HDS ou em outros processos como o craqueamento catalítico. Supõe-se haver uma interação direta

do adsorvente com as moléculas contendo enxofre, formando assim uma interação que avalizaria o processo a ser realizado em condições ambientes.

Os adsorventes comerciais explorados nessa pesquisa, como dito anteriormente, incluem as zeólitas de vários tipos, tais como, ZSM-5, 5A, 13X, silicalita e aquelas carregadas com íons metálicos tais como a Y. Outros sorventes comerciais como o carvão ativado e a alumina ativada também são utilizados.

O carvão ativado e suas derivações têm como principais características sua alta porosidade e sua grande área superficial. Isso credencia qualitativamente o material, pela sua alta eficiência na adsorção de muitos compostos. Dez tipos de carvões ativados foram estudados no trabalho de Lee *et al.* e concluíram que aqueles baseados em casca de coco ativados em vapores a alta temperatura eram mais eficazes na remoção de enxofre do óleo diesel do que os de carbono ativado baseados em carvão (LEE; KUMAR; KRUMPELT, 2002).

Ressalta-se também que a modificação do carvão ativado pela incorporação de metais em sua superfície pode potencializar o efeito de adsorção de dibenzotiofenos. A explicação para isso é que ocorrem interações entre os elétrons π dos compostos aromáticos derivados do enxofre com os metais sobre o carvão ativado, favorecendo a adsorção.

As MOFs (do inglês *Metal-organic frameworks*) consistem em cátions metálicos ligados a uma estrutura orgânica, podendo formar redes tridimensionais microporosas bem organizadas. Esses materiais têm se mostrado um dos mais promissores em termos de adsorção surgido nos últimos anos. Isso é devido à versatilidade em terem partes orgânicas e inorgânicas, que fornecem a capacidade de se adaptar aos ambientes diferentes, além de apresentarem altas áreas superficiais e grandes tamanhos de poros. Esses materiais já foram aplicados na adsorção dos componentes organossulfurados. Por exemplo, Achmann *et al.* estudando uma espécie de MOF baseada em cobre com o espaçador orgânico benzeno-1,3,5-tricarboxilato reportaram que esse material era capaz de remover 78% em fração de massa de tiofeno presente em combustível por eles adaptado em laboratório (ACHMANN *et al.*, 2010). Destaque também para o trabalho de Cychosz *et al.* que, investigando a

capacidade de diferentes MOFs em adsorver compostos sulfurados tais como benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno, demonstraram que algumas espécies tinham capacidade de adsorção até maior que algumas zeólitas já bastantes difundidas no meio acadêmico pela sua eficiência na dessulfurização (CYCHOSZ; WONG-FOY; MATZGER, 2008).

Apesar de haver diversas pesquisas em torno de materiais para adsorção, tais como a alumina ativada e a sílica gel, os materiais porosos, que aqui compreendem zeólitas e mais recentemente as MOFs, têm sido os mais explorados no estudo de dessulfurização de combustíveis, especialmente os primeiros.

1.2.4.2 Zeólitas em Dessulfurização

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e constituem uma classe de materiais com uso abrangente em adsorção e catálise, sobretudo na petroquímica. As unidades estruturais primárias desses compostos são constituídas por tetraedros de alumínio AlO_4 e silício SiO_4 . Unidades essas que se acoplam em unidades secundárias poliédricas como cubos, octaedros e prismas. Por sua vez, essas unidades secundárias se aglomeram ordenadamente numa rede tridimensional microporosa (XU *et al.*, 2007).

As zeólitas do tipo Y, também chamadas de faujasita, são um dos materiais porosos mais estáveis e apresentam grande área superficial proporcionada pela dimensão de seus poros em torno de 7-9 Å (700-900 pm). Essas características são as razões para a sua utilização tão ampla e explorada em refinarias. Para fins de dessulfurização adsortiva, por exemplo, a faujasita permite a entrada de moléculas grandes com até dois anéis aromáticos, como por exemplo, dibenzotiofeno (~9 Å).

A pesquisa em torno da utilização de zeólitas na dessulfurização profunda de combustíveis intensificou-se no início da década passada. Yang e colaboradores demonstraram que os melhores adsorventes para esse intuito são aqueles que formam uma forte interação π entre o metal e o enxofre. Eles reportaram que as zeólitas carregadas com os metais Cu^+ e Ag^+ se mostraram bastantes promissoras na adsorção dos compostos tiofênicos (YANG; HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003). Além disso, eles também demonstraram que interação via complexação π também é seletiva para

adsorção desses compostos. De acordo com seus trabalhos a capacidade de dessulfurização dos sorventes estudados decresce segundo a sequência: $\text{Cu(I)Y} > \text{Ag(I)Y} > \text{Ni(II)Y} > \text{Zn(II)Y} > \text{Na(I)Y}$ (HERNÁNDEZ-MALDONADO; QI; YANG, 2005; HERNÁNDEZ-MALDONADO *et al.*, 2005; TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002; YANG; TAKAHASHI; YANG, 2001).

Xue e colaboradores avaliaram a adsorção de tiofeno e 1-benzotiofeno em diversas zeólitas de uma solução modelo de gasolina hidrodesulfurizada. Seus resultados demonstraram que a capacidade de adsorção dos compostos decresce segundo a sequência: $\text{Ce(IV)Y} > \text{Ag(I)Y} > \text{Cu(I)Y} > \text{Na(I)Y}$ (XUE *et al.*, 2005). No trabalho de Bhandari *et al.* o desempenho das zeólitas para dessulfurização adsorptiva em diesel decresceu da seguinte forma: $\text{Ni(II)Y} > \text{Cu(I)Y} > \text{Fe(II)Y} > \text{Zn(II)Y} > \text{Na(I)Y}$ (BHANDARI *et al.*, 2006). Zhang *et al.* em suas pesquisas sobre a capacidade de adsorção de zeólitas NaY modificadas com diversos íons de compensação, verificaram a seguinte sequência decrescente de capacidade: $\text{AgY} \approx \text{CuZnY} > \text{ZnNdY} > \text{ZnY} > \text{CuY} > \text{NiNdY} = \text{NaY}$ (ZHANG *et al.*, 2008). Já para a dessulfurização de combustível para aviação o trabalho realizado por Song e colaboradores demonstrou que a zeólita Y carregada com o íon de cério fornece os melhores resultados para remoção de organossulfurados (VELU; MA; SONG, 2003).

Em relação aos trabalhos computacionais nessa área, apesar das dificuldades dos cálculos, principalmente por envolverem moléculas grandes como o dibenzotiofeno, que podem apresentar elevada demanda computacional (tempo de CPU, memória RAM, etc.), alguns estudos centrados na adsorção do tiofeno em zeólitas já foram publicados. A maioria utiliza o método da teoria do funcional da densidade, DFT (do inglês *Density Functional Theory*), aliando-o em alguns casos a outros métodos de química quântica ou até mesmo de mecânica molecular através de métodos híbridos como o ONIOM ou o QM/MM. Outra característica da maioria desses trabalhos é o cálculo utilizando clusters pequenos representando o sítio de adsorção da zeólita, o que em primeira análise indica que não há consideração de possíveis efeitos da rede tridimensional microporosa sobre a estrutura, orientação e organização das espécies adsorvidas.

Um trabalho computacional realizado por Lee *et al.* investigou a adsorção de algumas espécies sulfuradas em modelos de agregados de zeólitas

carregadas com H^+ , Na^+ e Ag^+ (LEE; KIM; *et al.*, 2008). Realizando cálculos de química quântica com métodos MP2 e BLYP para a determinação das estruturas eles encontraram que a zeólita carregada com íon prata exibia maior capacidade de adsorção das espécies sulfuradas.

No trabalho de Wang *et al.* foi investigado a geometria de adsorção e dessulfurização dos compostos, tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno sobre zeólitas Y carregadas com os metais Cu(I), Ni(II) e Ce(III) (WANG *et al.*, 2011). Para isso, os autores realizaram cálculos DFT-BLYP com base DNP e encontraram que o modo η^5 (ver Figura 1.7) é mais estável na adsorção do tiofeno sobre Cu(I)Y e Ce(III)Y, o η^1S (ver Figura 1.7) para todas três moléculas sobre Ni(II)Y e para o benzotiofeno e dibenzotiofeno sobre o Cu(I)Y. Já na adsorção de benzotiofeno e dibenzotiofeno sobre Ce(III)Y, há uma competição entre os dois modos de adsorção η^1S e η^5 . É interessante conhecer esses modos, que representam a geometria em que o tiofeno interage com o sítio de adsorção, pois assim podemos sugerir mudanças na zeólita que possam melhorar sua capacidade de adsorção ou sugerir meios que levam ao craqueamento dessas moléculas organossulfuradas.

1.2.4.3 Mecanismos de interação

Complexação π

O grupo de Yang, por meio de várias publicações em termos de aplicações em dessulfurização, separação de olefinas/parafinas, dienos/olefinas e aromáticos/alifáticos, desenvolveram e difundiram diversos novos adsorventes que seguiam o princípio de interação via complexação π (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2004b). Esse tipo de interação é mais forte que as interações de van der Waals, porém fracas o suficiente para serem quebradas por manipulações simples como aumento da temperatura ou decréscimo da pressão, permitindo assim a dessorção e reutilização do adsorvente.

Uma evidência apresentada ainda por Yang e colaboradores foi que os grupos metila presentes no 4-metildibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno criavam um efeito estérico que impedia o catalisador da HDS de criar alguma interação que prendesse a espécie sulfurada (Figura 1.6a). Por outro lado o mesmo efeito de impedimento não era verificado na adsorção via complexação

π entre o 4,6-DMDBT e o Cu(I). A explicação para isso é que no mecanismo de complexação o enxofre pode formar ligação σ com os orbitais s desocupados do metal, enquanto os orbitais d do metal podem doar sua densidade eletrônica para o orbital π anti-ligante do anel tiofênico (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2004b), estabelecendo assim uma interação sinérgica de retro-doação π .

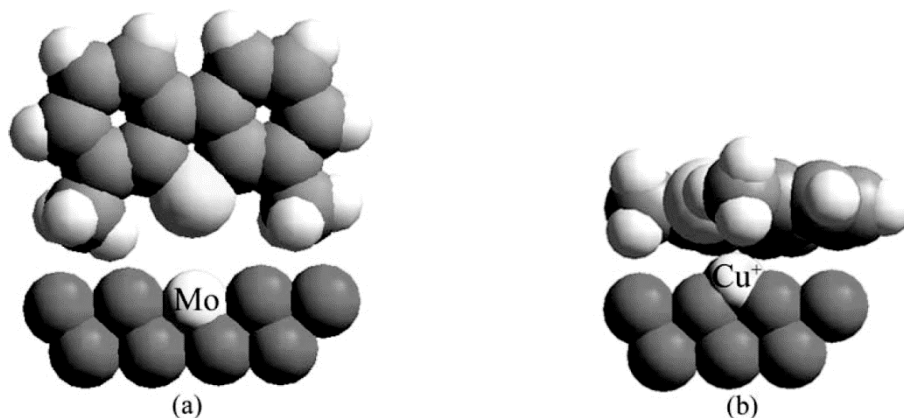


Figura 1.6: Representação esquemática da dessulfurização de 4,6-dimetildibenzotiofeno em adsorvente baseado em molibdênio (a) e em cobre(I) (b), este último representando a interação por complexação π .

Interação direta enxofre-adsorvente (S-M)

Na mesma época em que o grupo de Yang difundia diversas pesquisas relatando o mecanismo de interação via complexação π , Song e colaboradores perceberam em seus trabalhos que esse mecanismo não justificava adequadamente a razão pela qual algumas zeólitas modificadas podiam adsorver traços de compostos sulfurados em combustíveis ricos em compostos aromáticos e olefinas. Essa evidência os levou a perceber que havia também, além das interações via orbital π , uma interação direta entre a espécie sulfurada e o adsorvente. De acordo com a Figura 1.7, existem pelos menos oito tipos de geometrias do tiofeno em complexos organometálicos. Para a adsorção seletiva, os modos de coordenação $\eta^1\text{S}$ e $\mu_3\text{-S}$, em que o enxofre interage diretamente com o metal, são os mais relevantes. Quatro modos que envolvem complexação π são formados entre o tiofeno e a espécie metálica por meio de uma ou ambas as ligações duplas C=C, são eles: $\eta^1\text{C}$, η^2 , η^4 e η^5 . Os dois modos restantes de η^4 , a saber, $\mu_2\text{-S}$ e $\mu_3\text{-S}$ envolvem ambas as interações via ligação direta S-M e complexo π .

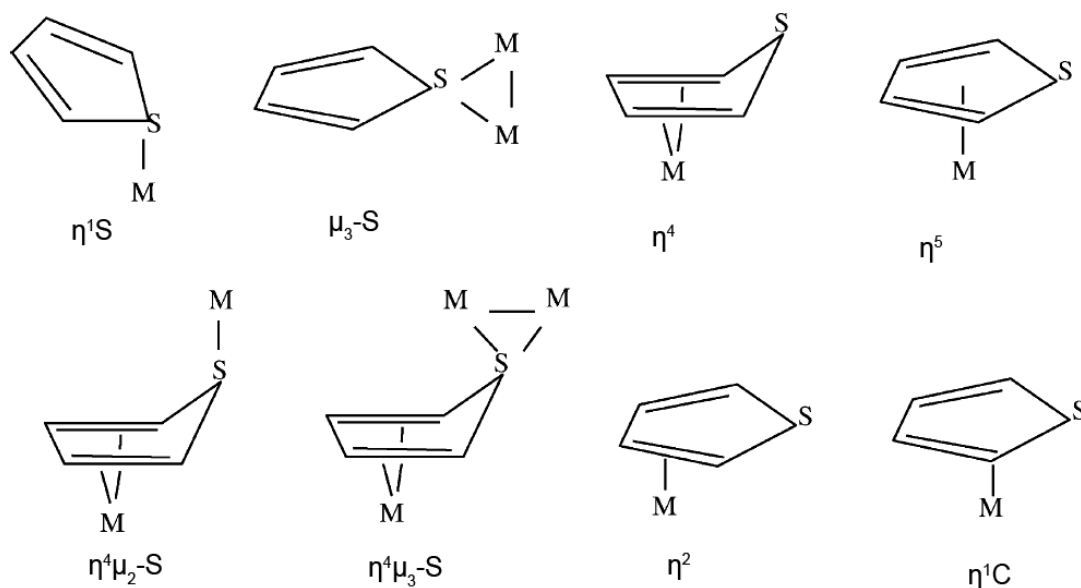


Figura 1.7: Geometrias de coordenação entre o tiofeno e as espécies metálicas em complexos organometálicos (MA; SUN; SONG, 2002).

Entretanto, foi ainda demonstrada nos trabalhos do grupo de Song que a capacidade de adsorção seletiva dos compostos sulfurados via interação direta enxofre-metal sofre impedimento estérico quando há grupos metila presentes nos carbonos vizinhos ao enxofre. Resultados obtidos de isosuperfície de densidade eletrônica (Figura 1.8) de benzotiofeno e 2,3,7-trimetilbenzotiofeno mostram esse impedimento (VELU *et al.*, 2005).

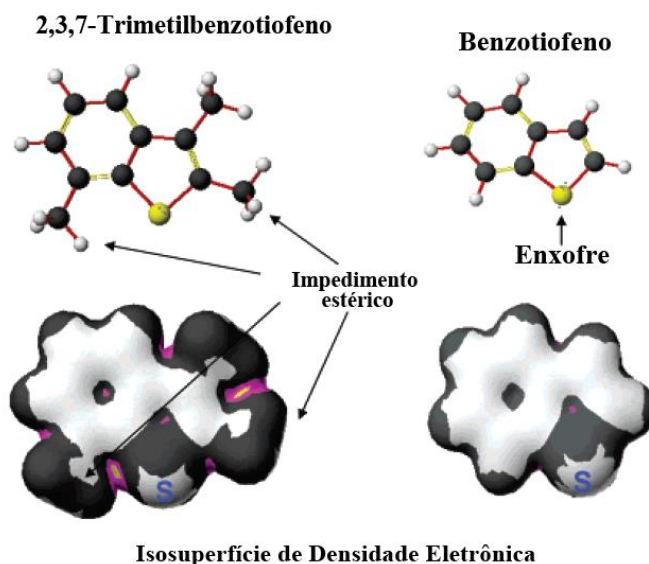


Figura 1.8: Isosuperfície de densidade eletrônica do 2,3,7-trimetilbenzotiofeno e do benzotiofeno obtidas com o programa MOPAC (VELU *et al.*, 2005).

Sítios Ativos para Adsorção

Se por um lado o mecanismo de interação via complexação π apresenta dificuldades para a remoção seletiva de compostos sulfurados devido à adsorção competitiva de compostos aromáticos, por outro o mecanismo de interação direta S-M, que possui alta seletividade aos compostos sulfurados, também encontra dificuldades para a remoção das espécies substituídas devido ao impedimento estérico. De fato, a consideração de ambos os modelos de interação trouxe avanços satisfatórios.

A capacidade de adsorção e seletividade dos adsorventes pode ser aprimorada, por exemplo, modificando-se a superfície dos sítios ativos de adsorção. Sítios de ácidos de Lewis podem ser potenciais candidatos para este aprimoramento. O tiofeno, por exemplo, possui dois pares de elétrons livres no átomo de enxofre, em que um par faz parte do sistema com 6 elétrons π e outro localiza-se no plano do anel (XUE *et al.*, 2005). Então o tiofeno pode funcionar como uma base de Lewis, doando o par de elétrons no plano do anel para o adsorvente (interação direta S-M) ou um doador tipo π , doando o(s) par(es) de elétrons π deslocalizados no anel (complexação π). Dessa forma, essas espécies devem ter alta afinidade por sítios de ácidos de Lewis presentes na superfície do adsorvente já que eles se comportam como bases de Lewis.

No trabalho já citado de Xue *et al.* o mecanismo de adsorção do tiofeno e do 1-dibenzotiofeno em zeólitas AgY e CuY é explicado de acordo com o princípio de bases e ácidos duros e macios, lembrando que, ácidos duros preferem se associar com bases duras e ácidos macios com bases macias. O termo “duro” é aplicado às espécies pequenas, com estados de oxidação elevados e que são difíceis de serem polarizadas, já o termo “macio” refere-se às espécies químicas que são facilmente polarizáveis, possuem baixos estados de oxidação e são relativamente grandes. Dessa maneira, como Ag^+ e Cu^+ são ácidos macios eles preferem se ligar com bases macias como o tiofeno e o 1-dibenzotiofeno por meio de complexação π (região mais polarizável das moléculas). Como o Ag^+ é um ácido mais macio que o Cu^+ , a zeólita AgY exibe uma adsorção bem mais elevada que a zeólita CuY, como evidenciado nos resultados encontrados em seus trabalhos. Já o Ce^{4+} é um ácido duro e prefere se ligar com o tiofeno e o 1-dibenzotiofeno via interação direta S-M ao invés de interação π . Eles sugerem ainda que os resultados para a zeólita Ce(IV)Y são melhores para a adsorção das espécies por causa do alto número de carga do

íon cério e seu pequeno raio iônico. O efeito da polarização do átomo de enxofre levaria um acréscimo na força da ligação S-M.

Entender como as interações entre o adsorbato e adsorvente se configuram é um dos objetivos deste trabalho, os quais serão detalhados no próximo capítulo juntamente com as estratégias e procedimentos adotados para atingi-los.

Capítulo 2

2. Objetivos, Estratégias e Procedimentos Computacionais

2.1 Objetivos e Estratégias

- Investigar, por meio de cálculos de química quântica, a capacidade de adsorção de compostos sulfurados aromático (tiofeno) e alifático (propanotiol) em zeólitas do tipo Y carregadas com os cátions de compensação: H^+ , Na^+ , Ag^+ , Cu^+ e Zn^{2+} .
- Modelar, quantificar e compreender o ambiente químico da adsorção desses compostos e como eles interagem com os sítios das zeólitas.
- Inferir sobre a eficiência do modelo computacional adotado na caracterização do ambiente químico da adsorção através de comparações com resultados experimentais.
- Contribuir com o estado da arte em dessulfurização adsortiva de combustíveis fósseis, colaborando com resultados que possam ajudar no desenvolvimento de novos materiais e no aprimoramento de tecnologias para dessulfurização.

2.2 Procedimentos Computacionais

2.2.1 Características dos cálculos

No tratamento dos processos de adsorção pela química computacional, alguns cuidados devem ser tomados levando-se em conta os aspectos localizados do processo e também os efeitos do ambiente cristalino. A interrelação entre interações localizadas e os efeitos cristalinos pode levar a modelos complexos que requerem tratamentos especiais do ponto de vista dos métodos de química computacional. Dentre os métodos de química quântica é senso comum na área que a utilização de métodos *ab initio* com a inclusão dos efeitos de correlação são os mais indicados para tratar interações moleculares. Entretanto, estes métodos são inviáveis para aplicações em sistemas grandes devido à alta demanda computacional (tempo de CPU, quantidade de memória RAM e espaço em disco rígido). Para o estudo da adsorção, por exemplo, seria interessante que o método pudesse descrever o ambiente cristalino de tal forma a representar consistentemente o sítio de adsorção com a molécula adsorvida. Neste trabalho demos importância à escolha de um modelo eficaz para essa descrição.

Devido ao seu aspecto localizado, um procedimento computacional comum na literatura para estudos de adsorção é a utilização de pequenos “clusters” ou agregados que representam o sítio de adsorção do sorvente e o adsorbato. Por exemplo, no caso de zeólitas, este modelo, em geral, considera entre 1 a 10 tetraedros do sistema cristalino que são tratados usando métodos de química quântica *ab initio* ou DFT. A utilização deste modelo de agregados despreza os efeitos do ambiente cristalino do material poroso, bem como das interações de longo alcance. Isto pode afetar não somente as energias de adsorção, mas também as geometrias do sistema adsorvente-adsorbato. Por outro lado, o fato de considerarmos um sistema estendido com muitos átomos não é factível devido às limitações computacionais. Uma das maneiras de contornar estas limitações para obter uma descrição adequada do sítio de adsorção e ainda considerar a influência do ambiente cristalino na adsorção é a utilização de métodos híbridos.

Os métodos híbridos dividem o sistema em regiões que podem ser tratadas em diferentes tipos de métodos computacionais, em que, por exemplo,

a região de interesse onde ocorrem os processos químicos é tratada com métodos sofisticados (*ab initio* ou DFT), enquanto o restante do sistema pode ser tratado com métodos de menor demanda computacional (mecânica molecular ou semiempíricos).

O método ONIOM com duas camadas foi escolhido para a obtenção das estruturas e energias no estado eletrônico fundamental, pois nele não há a necessidade de definir um potencial de interação entre as partes quântica e clássica como no caso dos métodos híbridos QM/MM. A versatilidade do método ONIOM também permite a utilização de outra camada intermediária adicional (ONIOM com três camadas) que pode contribuir de alguma maneira para a inclusão de efeitos eletrônicos de interação com o sítio de adsorção. O método ONIOM será detalhado posteriormente.

O método de química quântica da teoria do funcional de densidade (DFT) foi utilizado para a camada *high* do método ONIOM, sendo selecionado o funcional PBE1PBE, também conhecido como PBE0 (ADAMO; BARONE, 1999). No trabalho de Zhao e Truhlar (ZHAO; TRUHLAR, 2008) foram avaliados diversos funcionais quanto às suas eficiências na descrição de interações em modelos de zeólitas e observou-se que o funcional PBE1PBE apresenta resultados adequados para as interações intra e intermoleculares, e que, portanto, ele poderia ser utilizado em cooperação com outros métodos de química computacional em cálculos do tipo QM/MM ou QM/QM. Outros trabalhos também demonstraram a qualidade satisfatória do funcional PBE1PBE e do método ONIOM em estudos do ambiente químico de materiais porosos em geral (BOBUATONG; LIMTRAKUL, 2003; PANJAN; LIMTRAKUL, 2003; ROSENBACH JR.; MOTA, 2008; SOLANS-MONFORT *et al.*, 2002, 2005).

Para camada *low*, utilizamos o método de mecânica molecular descrito pelo campo de força UFF juntamente com o procedimento de equilibração de cargas para representar o ambiente zeolítico (interação entre adsorvato e adsorvente) visando ainda preservar a estrutura do cristal. O procedimento de equilibração de cargas originalmente proposto por Rappé e Goddard (RAPPE; III, 1991) prediz as cargas de grandes moléculas somente com base na geometria e nas propriedades atômicas experimentais. Resultados prévios obtidos em nosso grupo de pesquisa (SANTOS, 2010) demonstraram que a utilização do UFF sem equilibração de cargas causa deformações nos tetraedros

da zeólita especialmente devido às cargas dos átomos Si e Al, que neste campo de força são fixas e não foram parametrizadas para zeólitas. Em contraste, métodos semiempíricos, como o AM1, falham consideravelmente na descrição do ambiente cristalino da zeólita não conseguindo aprisionar o adsorvato na cavidade zeolítica e deformando consideravelmente as geometrias dos tetraedros SiO₄ (SANTOS, 2010).

Uma das grandezas experimentais obtidas via calorimetria e também com o uso de isotermas através da aplicação da equação de Clausius-Clapeyron, é a entalpia de adsorção. Essa grandeza está relacionada com a intensidade da interação adsorbato-adsorvente e, conseqüentemente, com a potencialidade do material na dessulfurização adsortiva. Para essa propriedade, foram realizados cálculos de energia dos modelos otimizados em cada uma das três configurações: zeólita-adsorbato (zeo/mol); zeólita isolada (zeo) e adsorbato isolado (mol). Dessa forma, resolvendo para a equação 1,

$$E_{ads} = E_{zeo/mol} - (E_{zeo} + E_{mol}) \text{ (Equação 1)}$$

podemos obter a energia de adsorção (E_{ads}).

2.2.2 Modelo

Primeiramente, na consideração de qual modelo utilizar para os cálculos de estrutura e energia de adsorção das moléculas organossulfuradas em zeólitas do tipo Y, nosso grupo de pesquisa propôs um modelo no qual boa parte da estrutura da zeólita é considerada (SANTOS, 2010). Nele podemos obter uma descrição que considera de maneira consistente a contribuição que o ambiente do material poroso pode causar sobre as estruturas e outras grandezas referentes à adsorção. Este modelo foi validado parcialmente através de comparações com resultados experimentais e será detalhado posteriormente. No mais, é importante salientar que se estamos interessados em um procedimento computacional que leva em consideração boa parte da estrutura da zeólita, em que essas zeólitas possuem cátions de compensação de carga. Logo, precisamos conhecer como esses cátions se distribuem nos poros dessa zeólita.

O enfoque sobre a distribuição de cargas nas faujasitas (FAU) é um interesse comum de muitos trabalhos publicados na literatura. Na estrutura da

FAU, os cátions de compensação, geralmente, são posicionados na cela unitária em sítios denotados por I, I', II, II', e III como ilustrado na Figura 2.1 (BUTTEFEY *et al.*, 2001). O sítio I é localizado dentro do prisma hexagonal que conecta as cavidades solidalita, enquanto o sítio I' se encontra dentro da solidalita em uma das faces do hexágono. Os sítios II são aqueles em frente ao anel de seis tetraedros e dentro da supercavidade. O sítio III também se encontra dentro da supercavidade próximo ao anel de quatro lados da cavidade solidalita.

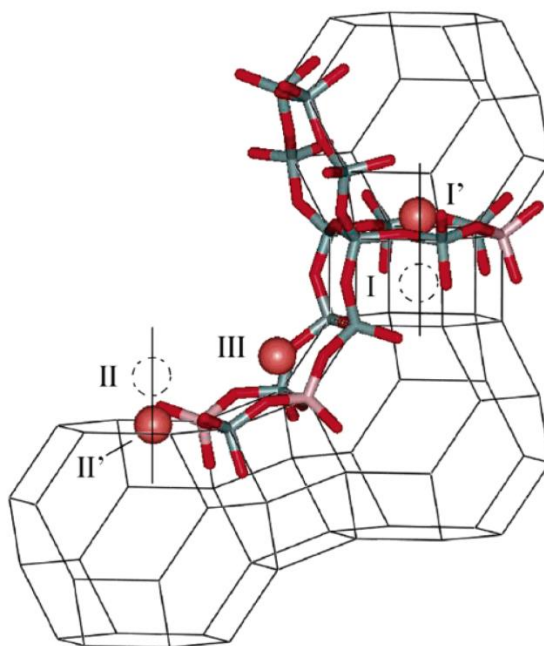


Figura 2.1: Estrutura e principais sítios catiônicos da faujasita ou zeólita Y.

Os sítios II e III são os que têm a maior facilidade de serem acessados pelas moléculas sulfuradas, tais como tiofeno e propanotiol, principalmente pelo tamanho dessas moléculas, que impede o acesso aos sítios I, I' e II'. Dessa maneira os modelos construídos nesse trabalho levaram em consideração esses dois sítios, em especial o III. Apesar disso, é importante estar ciente de que outros sítios também podem ser regiões características de adsorção desses e de outros compostos.

A opção por utilizar um modelo maior, como já mencionado, deve estar associada à eficiência dos métodos e das ferramentas computacionais utilizadas para realizar tais cálculos. Tais métodos serão detalhados posteriormente. Utilizamos um modelo de zeólita Y ou faujasita que possui 1473 átomos, denominado de Z40 (Figura 2.2). Este modelo foi obtido a partir de uma estrutura experimental da zeólita Y cedida pelo Professor M. A. Chaer, em que foram

considerados todos os átomos contidos numa esfera de 40 Å (4000 pm) a partir do centro geométrico da estrutura cristalográfica (CHAER, [S.d.]). Este modelo foi proposto em um trabalho anterior do nosso grupo juntamente com outro menor, chamado de 2Cages (Figura 2.2). Em ambos os modelos, as valências dos átomos de oxigênio terminais foram saturadas com átomos de hidrogênio.

Tais modelos foram adotados a fim de avaliar a influência do ambiente cristalino sobre os resultados da adsorção de moléculas sulfuradas em faujasitas Y carregadas com vários cátions de compensação.

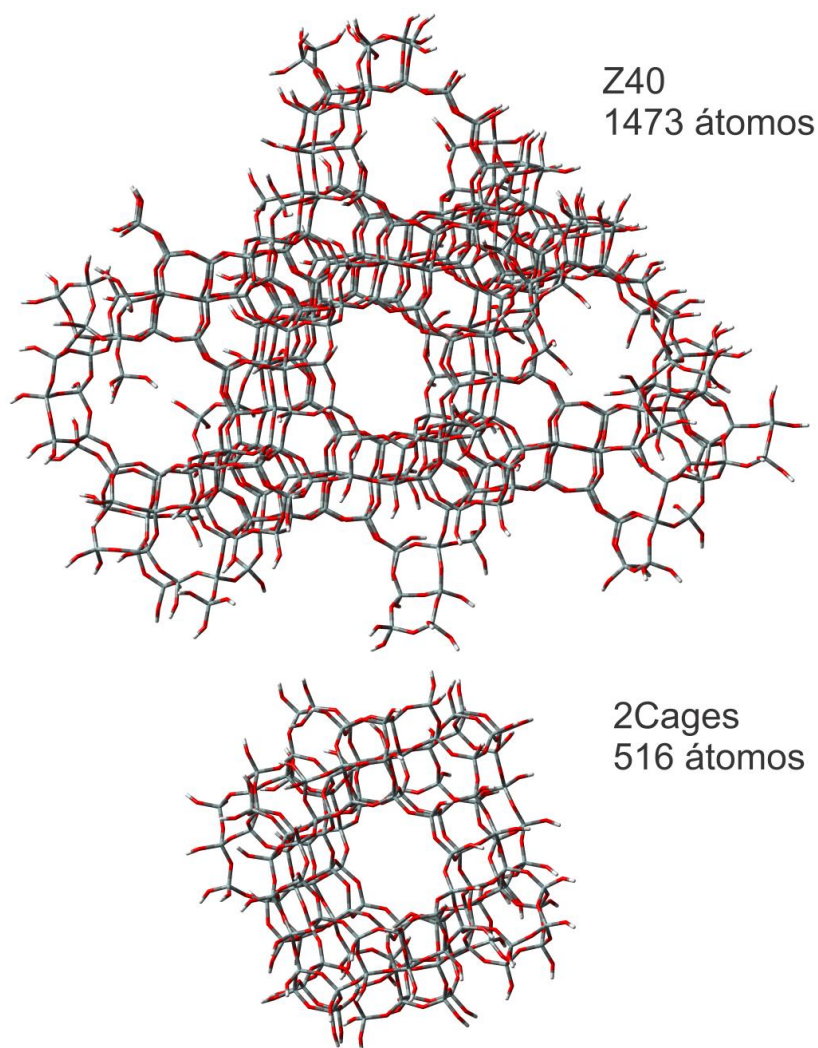


Figura 2.2: Estruturas dos modelos Z40 e 2Cages utilizados nos cálculos de adsorção de organossulfurados (SANTOS, 2010). Em vermelho temos os átomos de oxigênio, em cinza os de silício, em rosa os de alumínio, e em branco os de hidrogênio.

2.2.3 Método

A escolha do método computacional mais adequado para avaliar um determinado sistema de interesse deve sempre passar por uma decisão

criteriosa. Deve-se levar em consideração a precisão do método em comparação aos resultados experimentais ou de referência, além do seu custo computacional em vista da disponibilidade de máquinas para a realização dos cálculos. O grande problema é que esses dois aspectos estão em lados opostos, isto é, métodos precisos apresentam altas demandas computacionais.

Considerando nossos objetivos em estudar a adsorção de moléculas organossulfuradas em faujasitas carregadas com vários íons de compensação, não deve haver grandes problemas para realizar os cálculos, pois há inúmeros trabalhos similares da literatura. Entretanto, estes trabalhos consideram poucos tetraedros da zeólita para representar o sítio de adsorção com o composto organossulfurado. O nosso intuito é realizar cálculos em modelos mais detalhados e completos que considerem os efeitos da rede cristalina nas estruturas e nas demais propriedades de adsorção. Levando isso em consideração, precisamos de métodos possam tratar sistemas grandes (centenas ou milhares de átomos), mas que também apresentem precisão e consistência adequadas.

Desenvolvido originalmente por Morokuma e colaboradores, o método ONIOM (***O**ur own **N**-layered **I**ntegrated molecular **O**rbital and molecular **M**echanics*) (DAPPRICH *et al.*, 1999) permite tratar sistemas moleculares grandes com boa precisão sem necessitar de recursos computacionais ainda não disponíveis. Com esse método é possível obter estruturas moleculares, energias, frequências vibracionais (harmônicas), e várias propriedades eletrônicas e magnéticas.

Essencialmente o método permite o tratamento de sistemas grandes por meio da definição das camadas, que podem ser duas ou três. Cada camada é tratada por um método (ou nível de cálculo) diferente, em que o mais preciso (*ab initio* ou DFT) é utilizado para descrever a região do sistema em que os processos de interesse estão ocorrendo, denominada de camada *high*, e o restante do sistema (camada *low*) é tratado por métodos mais simples e que requerem menor demanda computacional (semiempírico ou mecânica molecular). Alguns estudos mostram que o método ONIOM fornece resultados equivalentes àqueles realizados puramente com o método mais acurado (DAPPRICH *et al.*, 1999; VREVEN; MOROKUMA, 2006). A grande vantagem desse método é que podemos estudar um sistema grande em um nível de

cálculo menor, porém tratando de maneira mais minuciosa a região do sistema na qual está acontecendo o fenômeno químico de interesse.

O método ONIOM é um método de extrapolação da energia em que o sistema é dividido em camadas. Geralmente são utilizadas até três camadas em que:

- A camada *High* é aquela tratada no nível mais alto de cálculo e, portanto, essa camada deve conter os átomos envolvidos na região de interesse químico do estudo. Por exemplo, o sítio de adsorção da zeólita e o adsorbato;
- A camada *Low* é aquela descrita pelo método de menor demanda computacional. Assim, essa camada deve corresponder aos efeitos do ambiente químico no sítio de interesse (camada *high*). Tipicamente esta camada é tratada com métodos de mecânica molecular ou semiempíricos;
- A terceira camada denominada de *Medium* (intermediária) é opcional e deve ser adicionada para modelar na camada *high* do modelo uma contribuição mais apurada dos efeitos eletrônicos do ambiente molecular. Os métodos empregados para descrever esta camada são mais simples que aquele utilizado para a camada *high* e mais robustos que o da camada *low*.

Para explicar mais precisamente o método ONIOM é necessário introduzir algumas definições. O sistema completo a ser descrito pelas camadas ONIOM é definida como sistema “Real”. O conjunto de átomos que compõem a camada *high* é denominado de “Modelo” e os que compõem a camada *medium* de “Intermediário”. O método ONIOM realiza um cálculo de extrapolação para obter a energia do sistema Real, ou seja, a energia do sistema calculada com o método mais robusto utilizado. Isso é feito a partir das correções de tamanho e de eficácia do método obtidas nas camadas mais acuradas do modelo e do intermediário. Mais precisamente temos que a energia é dada pela equação a seguir, para o método de três camadas:

$$E^{ONIOM} \approx E_{real}^{low} + E_{intermediário}^{medium} + E_{modelo}^{high} - E_{intermediário}^{low} - E_{modelo}^{medium}.$$

Esquemáticamente para essa equação, temos:

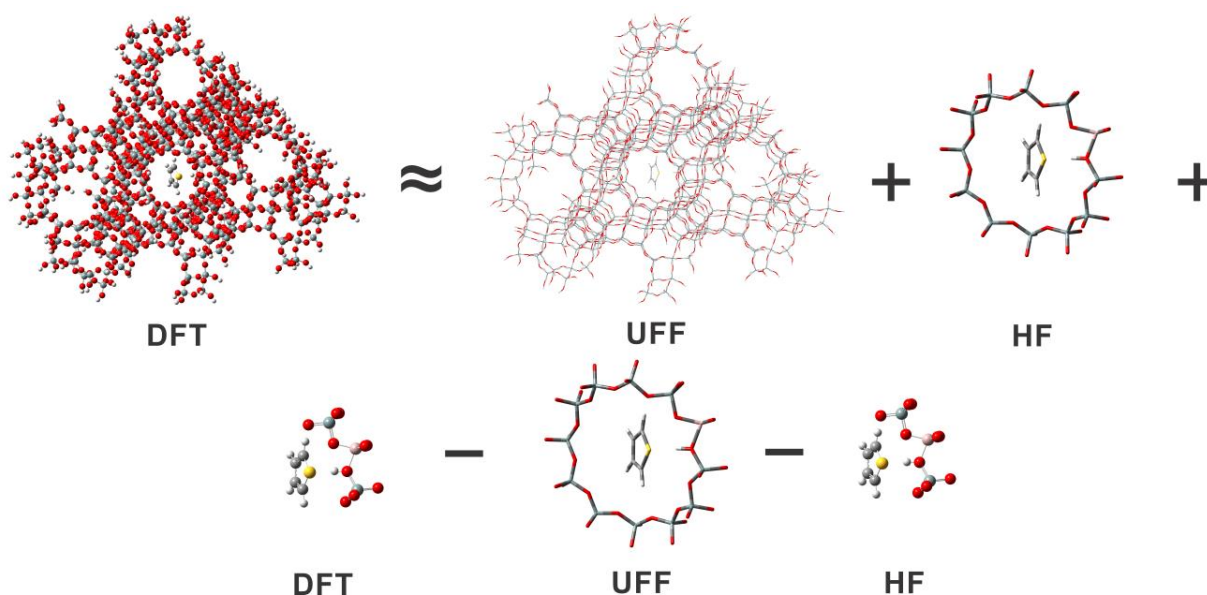


Figura 2.3: Esquema ilustrando a extrapolação da energia com o método ONIOM.

As escolhas de quais partes do sistema participarão das camadas *high*, *medium* ou *low* é uma das decisões mais criteriosas para a aplicação adequada e consistente do método ONIOM, juntamente com os métodos escolhidos para descrever as respectivas camadas. O grande problema com relação ao particionamento adequado do sistema em camadas é quando grande parte do sistema contribui significativamente para os processos químicos de interesse. Dessa maneira devem-se empregar testes sistemáticos para avaliar a confiabilidade do particionamento de acordo com o nível de cálculo utilizado. Nele é definido o $S(\text{nível})$, que é a diferença, em cada nível, entre as energias do sistema real e do modelo:

$$S(\text{nível}) = E(\text{nível}, \text{real}) - E(\text{nível}, \text{modelo}).$$

Sabemos que o método ONIOM busca obter a energia do sistema real, E^{ONIOM} , a partir de correções do cálculo com o nível mais alto do modelo, $E(\text{high}, \text{modelo})$. Sendo assim, se o valor S obtido para a camada *low* é o mesmo para aquela obtida para camada *high*, isso significa que o erro da extrapolação do ONIOM é zero, ou seja, que E^{ONIOM} é igual a $E(\text{high}, \text{real})$. A tabela 2.1 alguns resultados que demonstram como esse teste pode ser utilizado para avaliar a adequação do particionamento do sistema, além da qualidade dos métodos que utilizados para descrever as camadas. O estudo envolveu a dissociação da ligação C-H no isobutano e no tolueno empregando o metano como modelo. O

método RMP2/6-31G* é aquele que apresenta resultados mais próximos ao do nível mais alto utilizado, G2MS(R) (MOROKUMA, 2003).

Tabela 2.1: Valores S (kcal/mol) e suas diferenças (entre parênteses) para a dissociação da ligação C-H no isobutano e no tolueno. Adaptado de (MOROKUMA, 2003).

nível	isobutano	tolueno	Descrição nível <i>low</i>
G2MS(R)	-7,75(0,00)	-16,21(0,00)	referência
UHF/6-31G*	-7,29(+0,46)	-26,12(-9,91)	ruim
RHF/6-31G*	-6,73(+1,02)	-10,28(+5,93)	razoável
UMP2/6-31G*	-7,72(+0,03)	+6,93(+23,14)	inconsistente
RMP2/6-31G*	-8,10(-0,35)	-15,04(+1,17)	excelente

Esses resultados indicam que o método ONIOM apresenta descrição adequada de processos químicos mais localizados com a participação ativa de poucos átomos de um sistema maior. A aplicação de tal teste, aliás, apesar de prover ferramentas que avaliam de forma mais crítica o modelo e os métodos escolhidos, trás de volta o mesmo problema que inicialmente queria-se evitar com o uso do método ONIOM: nível de cálculo mais caro utilizado no sistema completo. Dessa forma, dependendo do tamanho do modelo, o emprego de tal teste é totalmente inviável. Neste trabalho consideramos a capacidade do método ONIOM em descrever processos localizados como a adsorção e utilizamos um modelo com muitos átomos que representasse adequadamente o ambiente cristalino da zeólita.

Apesar de todos estes cuidados, existem algumas ressalvas que podem ser feitas com base neste tipo de metodologia. Um dos possíveis problemas que poderiam surgir seriam os erros associados aos cálculos com os métodos utilizados nas camadas *low* e *medium* que podem não serem cancelados na extrapolação. Uma vez que as camadas mais externas do sistema são tratadas com métodos mais simples, espera-se que a geometria dessa parte seja correspondente ao esperado para o nível mais baixo. Entretanto, na camada *high* do sistema, por exemplo, utilizando três camadas no cálculo ONIOM, de acordo com o esquema da figura 2.3, teríamos as correções do método *low* no intermediário e do método *medium* no modelo. Dessa maneira é esperado nessa resolução, que as contribuições do nível mais baixo do sistema real sejam canceladas pelas contribuições do nível mais baixo do sistema modelo. Quando isso não acontece, então os erros devidos aos métodos empregados nas camadas *low* e *medium* são determinantes, algo que poderia ser evidenciado pelo teste de valor S relatado anteriormente.

Outro fator que deve ser levado em consideração são os átomos de conexão (também chamados de *links*) utilizados na modelagem da camada *high* em substituição às conexões entre os átomos de fronteira dessa camada com os da camada mais baixa. O átomo de conexão mais utilizado é o hidrogênio, como padrão do método ONIOM, e é adequado para a maioria das aplicações do método ONIOM. Entretanto, não podemos ignorar o fato de que para a descrição em camadas de estruturas zeolíticas estaremos modelando nesse sistema ligações O-H ao invés de ligações O-Si. Esperamos que as partições (camadas) escolhidas e os métodos utilizados forneçam os cancelamentos necessários para uma extrapolação adequada da energia.

Empregando esse método nos nossos estudos, todos os cálculos foram realizados em máquinas Octacore, 3.5 GHz, 15 GB de memória RAM e 500 GB de disco rígido utilizando o programa Gaussian 09 revisão A.02 (M. J. FRISCH *et al.*, 2009) com os seus critérios padrão (“default”) para as convergências.

Capítulo 3

3. Resultados

3.1 Zeólita HY

Inicialmente procuramos determinar a dependência da adsorção com a variação do tamanho da camada *high* nos cálculos ONIOM. Para isso foram considerados 3, 5 e 7 tetraedros (TO_4 , $T = \text{Si}$ ou Al) na camada *high* do modelo. Realizamos os cálculos com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31+G(2df,2p):UFF=QEQ) para a obtenção da energia de adsorção. A utilização de um conjunto grande de funções de base na parte QM ocasionou problemas de convergência nos ciclos de otimização para a zeólita HY em todos os modelos utilizados. Logo, essa metodologia mostrou-se problemática na obtenção dos resultados para a adsorção em HY.

Diante disso, mudamos a metodologia no sentido de inclusão de uma camada intermediária no cálculo ONIOM a fim de incrementar as contribuições eletrônicas para a camada principal proporcionando a convergência mais rápida das estruturas. O método HF/6-31g(d) foi escolhido para essa região intermediária.

Alguns trabalhos (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003b; TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002) mostraram que a adsorção de tiofeno em

zeólita HY é eficiente e pode ser utilizada para a dessulfurização de combustíveis. O artigo de Nuntang *et al.* (NUNTANG; PRASASSARAKICH; NGAMCHARUSSRIVICHAI, 2008) apresenta resultados para a remoção de 30% da quantidade de enxofre presente em um combustível de concentração inicial de 500 ppm nas condições ambientes de temperatura e pressão. Seu desempenho na dessulfurização de combustível para aviação, que contém enxofre apenas na forma de tiois, sulfetos, dissulfetos e tiofenos, é superior aos apresentados pelas zeólitas CuY e ZnY (VELU; MA; SONG, 2002).

Lee *et al.* (LEE; KIM; *et al.*, 2008) realizaram estudo computacional da adsorção de compostos organossulfurados em modelos de agregados de zeólitas. No seu procedimento, o funcional B3LYP e o método de perturbação de segunda ordem (MP2) foram explorados nos cálculos de estrutura e energia de adsorção de sulfetos e mercaptanas em um agregado composto por dois tetraedros. Essa metodologia forneceu resultados adequados para a energia de adsorção, mas apresentou geometrias dos sítios de adsorção contraditórias quimicamente, pois nos diferentes cálculos há uma deformação dos átomos de oxigênio, indicando que a adsorção causaria tal efeito, não caracterizando assim a conformação rígida da estrutura cristalina da zeólita (Figura 3.1).

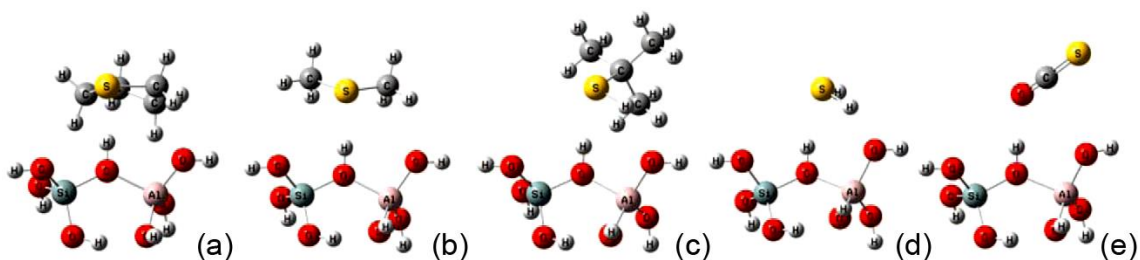


Figura 3.1: Representação das estruturas obtidas por Lee *et al.* para adsorção de (a) tetrahidrotiofeno, (b) dimetilssulfeto, (c) tert-butilmercaptana, (d) H₂S e (e) SCO.

Soscún *et al.* utilizaram modelos de agregados nos cálculos de propriedades estruturais e vibracionais de adsorção de tiofeno nos sítios ácidos de adsorção de zeólitas. Eles utilizaram três modelos na representação do sítio de adsorção: H₃SiOHAlH₃, (OH)₃Si(OH)Al(OH)₃, e H₃Si(OH)Al(OH)₂OSiH₃. Ou seja, estruturas com 2 e 3 tetraedros que foram otimizados com o método HF/6-31+G(d,p). Os cálculos incluindo os efeitos de correlação eletrônica foram executados com os métodos Møller-Plesset (MP2) e BLYP (SOSCÚN *et al.*, 2002). Como resultados eles observaram que as principais ligações desses

modelos, tais como Si-O e Al-O, tinham distâncias de 1,733 Å e 2,010 Å, respectivamente. Usualmente, em resultados experimentais, esses valores são em torno de 1,620 Å para Si-O e 1,730 Å para Al-O. Esses dados indicam que o tamanho do cluster utilizado não reproduz corretamente todas as interações envolvidas no sistema cristalino, principalmente os efeitos de longo alcance. Em termos de energia de adsorção calculados para esses modelos, Soscún *et al.*, encontraram valores em torno de 2 kcal/mol, os quais estão distantes dos valores experimentais que estão entre 8 a 11 kcal/mol.

Para a obtenção das estruturas realizamos cálculos ONIOM(PBE1PBE/6-31+G(2df,2p):HF/6-31G(d):UFF=QEQ), isto é, com três camadas, para diferentes modos de adsorção (η^1 S, η^2 e η^5) nos diferentes modelos Z40-nT (com $n = 3, 5$ e 7), em que n representa o número de tetraedros (T) na camada *high*. O modelo Z40-3T está ilustrado na Figura 3.2 para a adsorção do tiofeno.

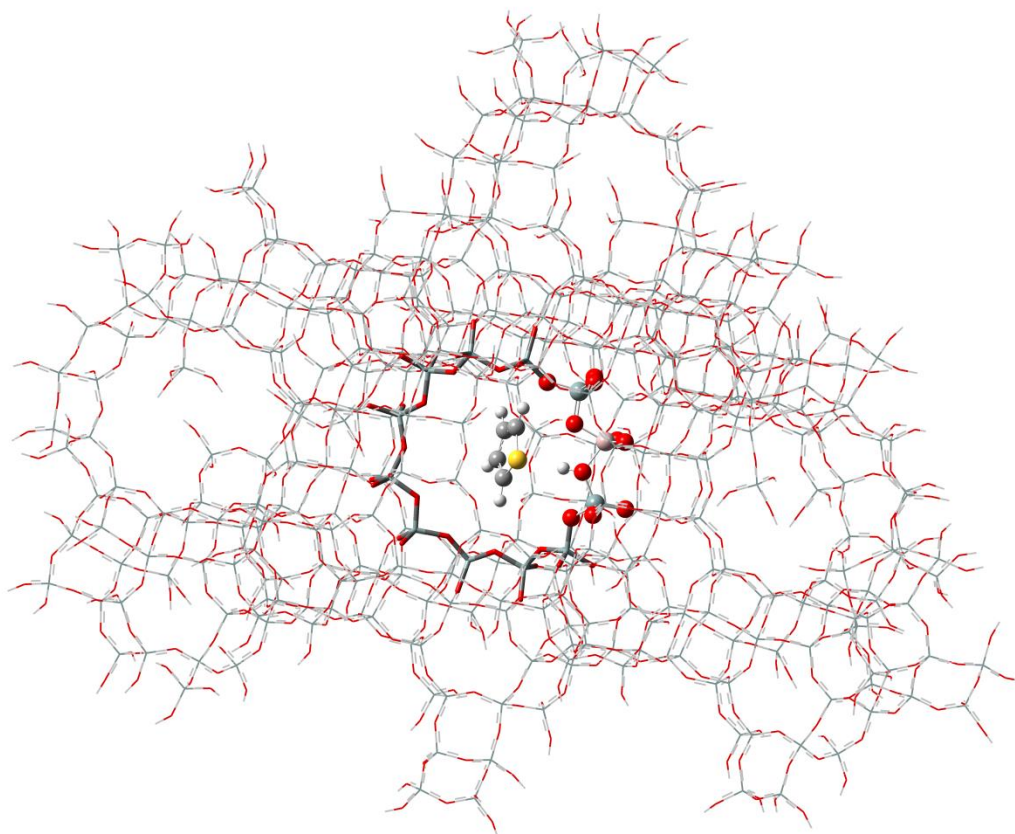


Figura 3.2: Estrutura do complexo zeólita HY-tiofeno obtida com o modelo Z40-3T e o método ONIOM(PBE1PBE/6-31+g(2df,2p):HF/6-31g(d):UFF=QEQ). Os átomos nas camadas *high*, *medium* e *low* estão representados por esferas, tubos e traços, respectivamente.

Os resultados para todos os sistemas estudados são apresentados nas Figuras 3.3-3.11, em que somente a camada *high* com o tiofeno está apresentada, a fim de melhor observar as geometrias de adsorção e distorções nos tetraedros do sítio da zeólita HY.

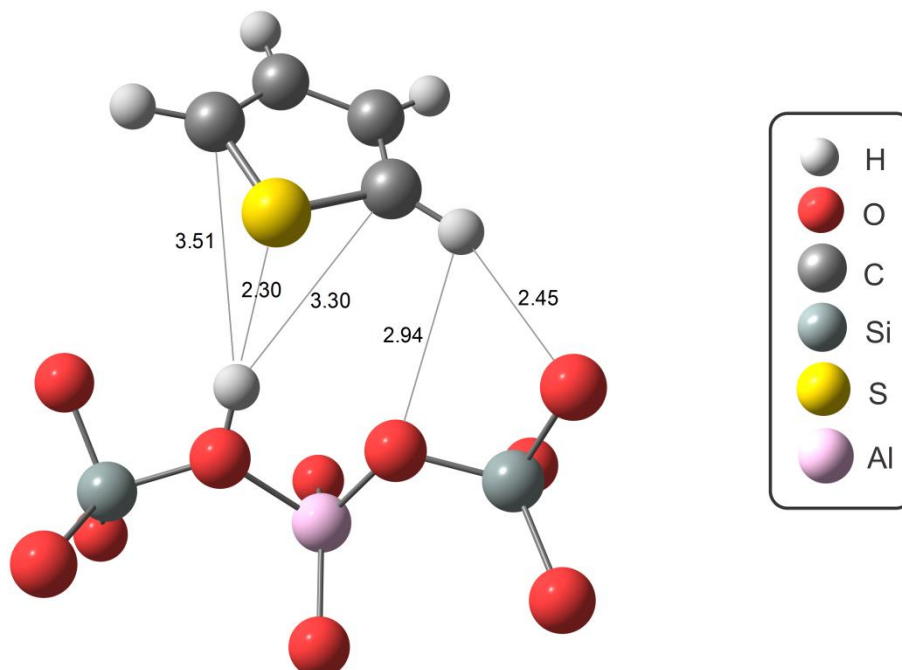


Figura 3.3: Estrutura do complexo zeólita HY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial $\eta^1\text{S}$ com o modelo Z40-3T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

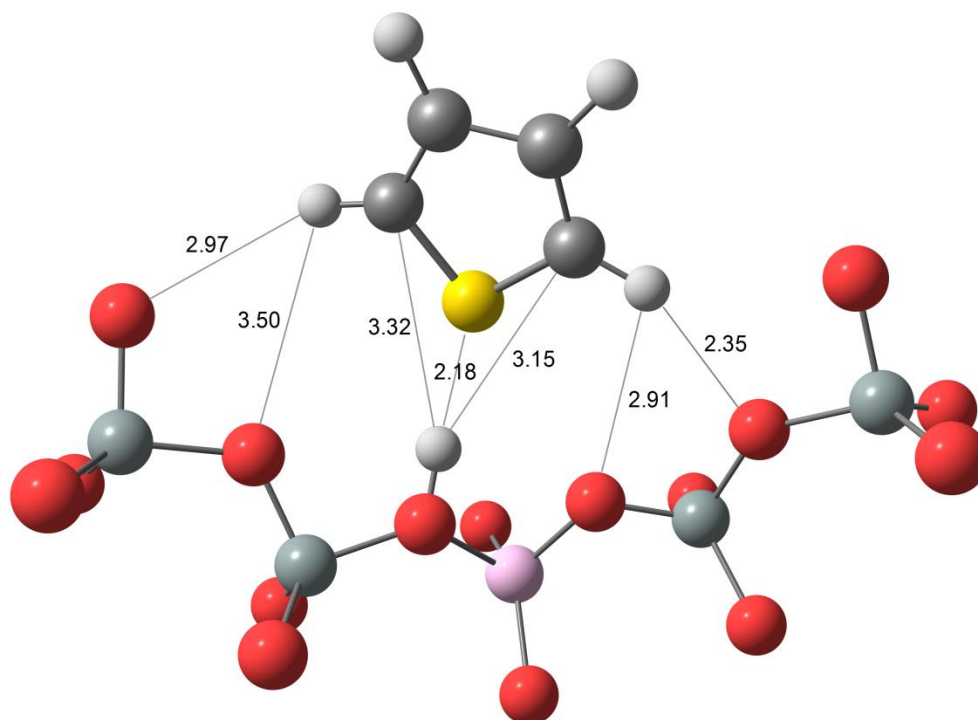


Figura 3.4: Estrutura do complexo zeólita HY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial $\eta^1\text{S}$ com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

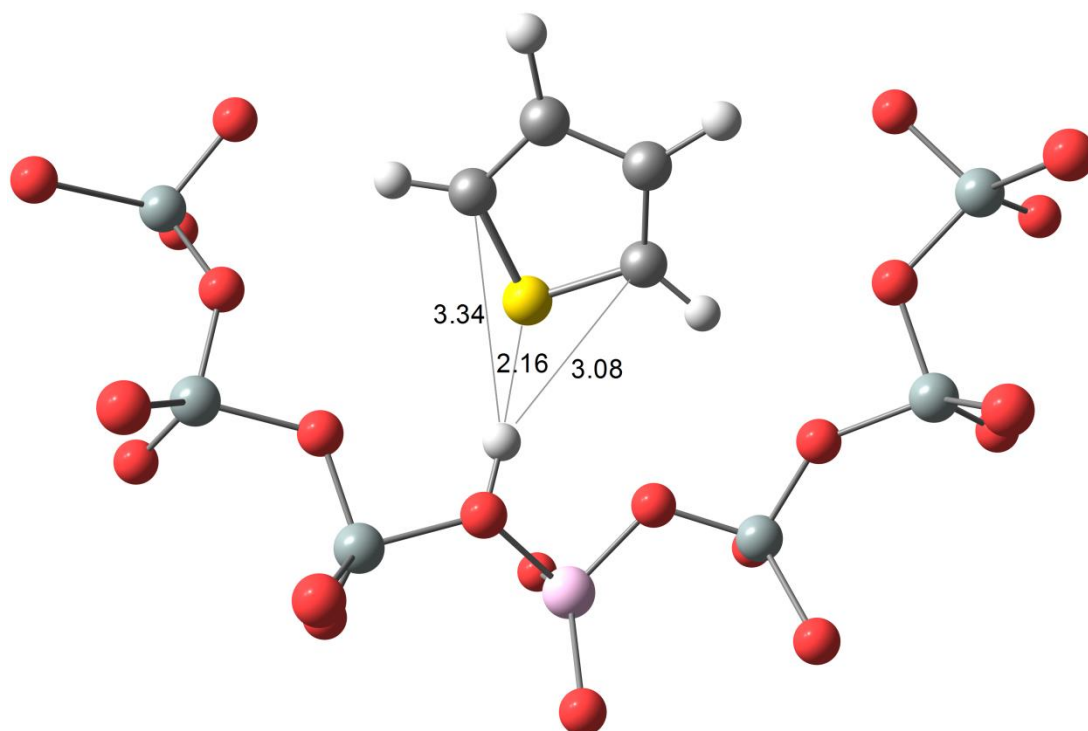


Figura 3.5: Estrutura do complexo zeólita HY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial $\eta^1\text{S}$ com o modelo Z40-7T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

Partindo do modo inicial $\eta^1\text{S}$ percebemos que a estrutura cristalina da zeólita é preservada na adsorção sem distorções proeminentes assim como as distâncias do hidrogênio ácido ao tiofeno se mantêm em todos os modelos estudados. Entretanto, há uma pequena tendência de inclinação do tiofeno em direção ao alumínio da zeólita quando aumentamos o número de tetraedros. No caso do modo η^2 , a mesma situação é verificada e obtivemos uma ótima similaridade entre as estruturas para os diferentes tamanhos da camada *high*. Com base nas estruturas obtidas para os modos do tipo $\eta^1\text{S}$ e η^2 podemos afirmar que ambos os modos são potenciais formas de adsorção de tiofeno sobre a zeólita faujasita HY.

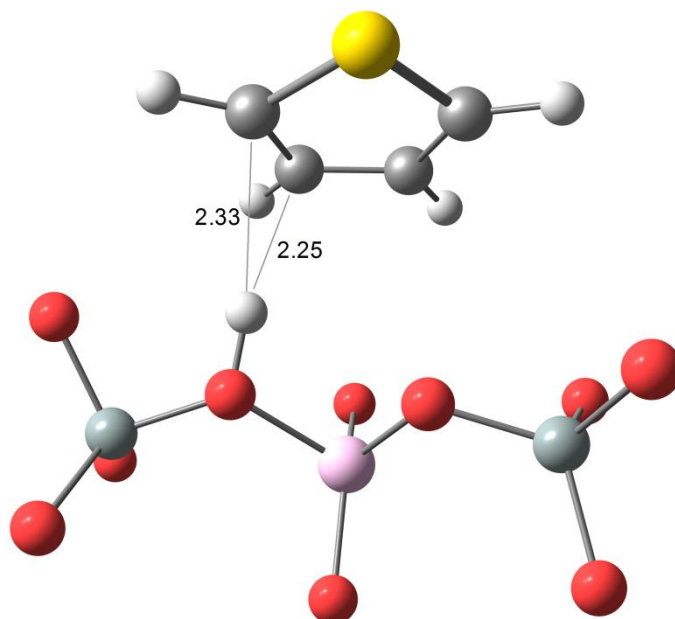


Figura 3.6: Estrutura do complexo zeólita HY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^2 com o modelo Z40-3T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

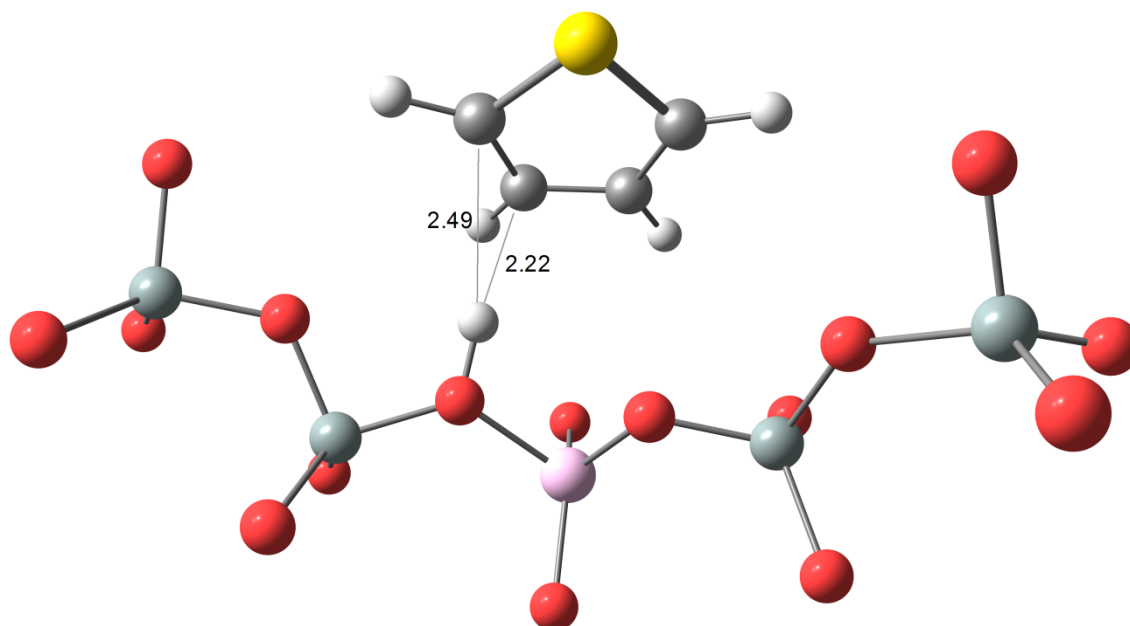


Figura 3.7: Estrutura do complexo zeólita HY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^2 com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

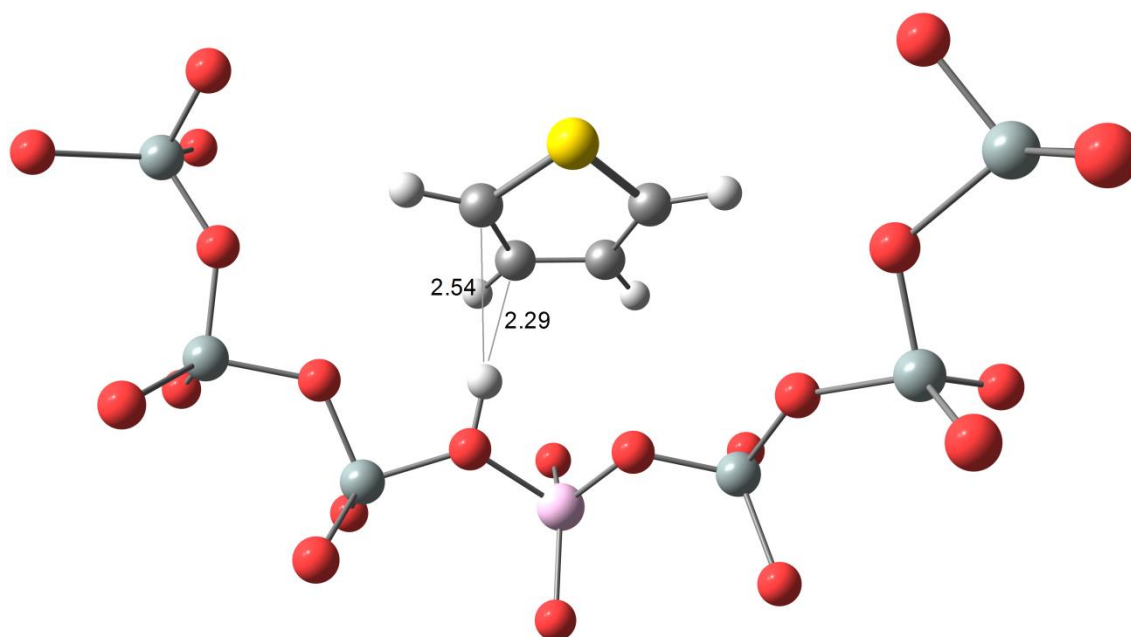


Figura 3.8: Estrutura do complexo zeólita HY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^2 com o modelo Z40-7T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

O modo η^5 , em que todos os átomos do anel tiofênico interagem diretamente com o cátion de compensação também foi avaliado segundo a variação do número de tetraedros na camada *high*. As figuras a seguir ilustram as estruturas obtidas partindo-se desse modo de coordenação.

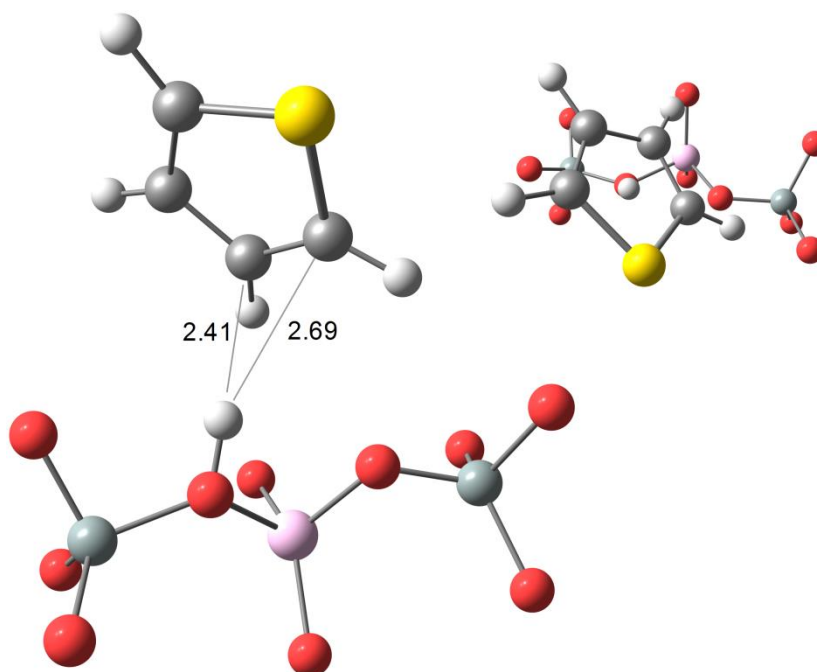


Figura 3.9: Estrutura do complexo zeólita HY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^5 com o modelo Z40-3T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto. Ao lado, detalhe do modo de adsorção observado através do centro do anel.

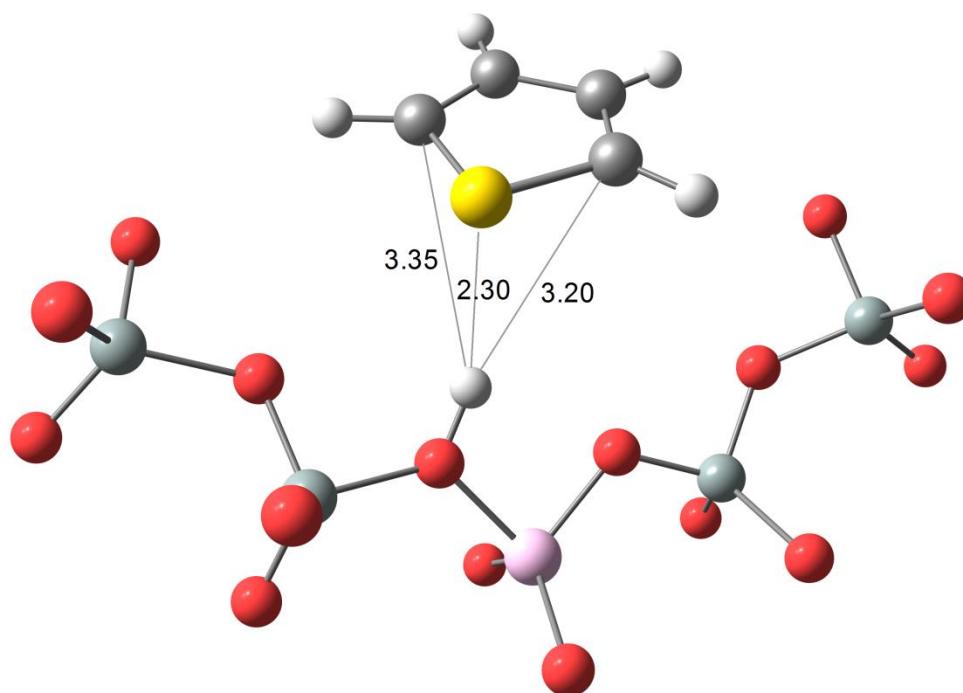


Figura 3.10: Estrutura do complexo zeólita HY-tiéfeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^5 com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

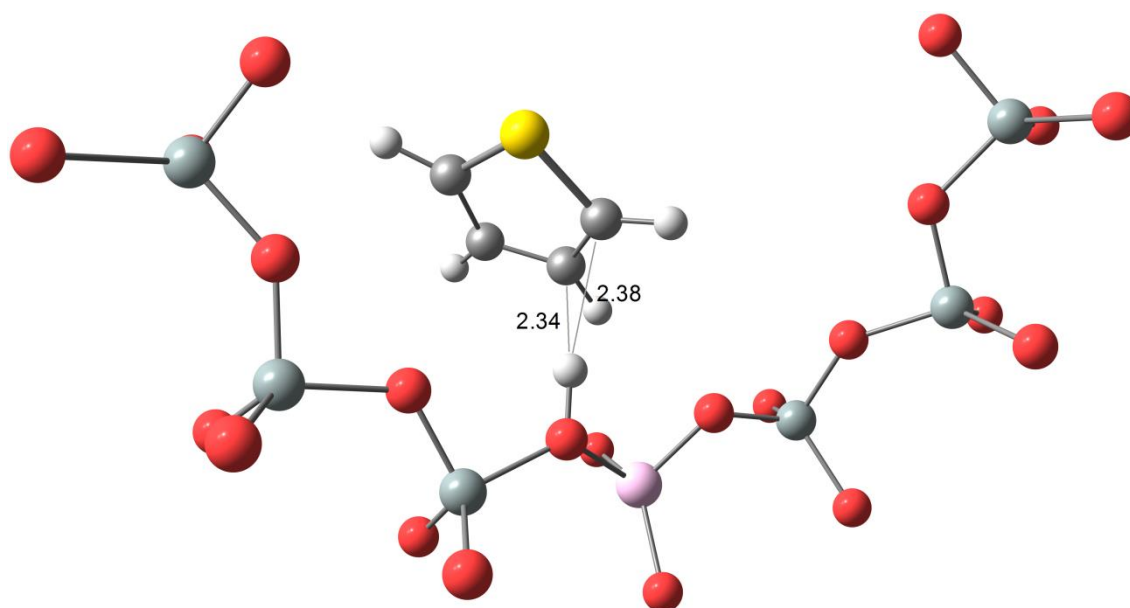


Figura 3.11: Estrutura do complexo zeólita HY-tiéfeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^5 com o modelo Z40-7T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

Das ilustrações acima, verifica-se que o modo η^5 não é preservado em nenhum dos modelos utilizados, e se rearranja para os modos η^1S e η^2 em estruturas que remetem àquelas obtidas para estes dois tipos coordenação. Apesar dessa tendência, o modelo com 3 tetraedros exibiu um modo η^2 dentro do anel, nos fazendo perceber que, neste caso, esse modelo não é eficaz na

descrição da mais provável estrutura. No caso da conversão de η^5 para η^2 pode-se observar que provavelmente deve haver uma tendência maior de inclinação do anel tiofênico para o lado do alumínio permitindo-nos acreditar que as estruturas obtidas na Figura 3.9 e Figura 3.11 sejam mais prováveis no ambiente químico de adsorção real do que aquelas observadas nas Figuras 3.6, 3.7 e 3.8.

O caso do modo η^5 não ter sido mantido na adsorção do tiofeno na HY também é interessante para entender a dependência da estrutura com o tamanho do *cluster*. Em cálculos anteriores utilizando um *cluster* com 1 tetraedro no modelo menor com 512 átomos (2Cages), o modo η^5 se manteve. Essa constatação mostra que os modelos menores não são capazes de descrever adequadamente a estrutura no ambiente de adsorção justamente por negligenciar tetraedros SiO_4 vizinhos, além de desprezar as interações de longo alcance que poderiam contribuir para fornecer resultados mais consistentes para as estruturas calculadas. De fato, essas divergências tornam-se ainda mais evidentes quando realizamos comparações com resultados obtidos por trabalhos similares de outros grupos publicados na literatura. Lee *et al.* obtiveram estruturas utilizando modelos com dois tetraedros e o método mais robusto MP2. Para um agregado com o cátion de compensação H^+ , por exemplo, eles reportaram um ângulo de $128,5^\circ$ entre os dois tetraedros do modelo, enquanto os nossos resultados realizados com três tetraedros fornecem ângulos de 118° entre os tetraedros. Isso configura uma estrutura mais contraída dos oxigênios dos tetraedros para o hidrogênio da ligação O-H, em que o cátion H^+ acaba não sofrendo nenhum tipo de distorção em seu ângulo promovendo ligações de hidrogênio com os oxigênios dos tetraedros vizinhos com ângulos de quase 90° .

Adicionalmente, numa análise mais detalhada da predominância das conformações $\eta^1\text{S}$ e η^2 nos permite correlacionar esses resultados inclusive com o que já se foi explorado na literatura em termos de craqueamento do anel tiofênico. Alguns mecanismos já foram apresentados, dentre eles os mais difundidos são os propostos por Rozanska (Figura 3.12) e por Shan *et al.* (Figura 3.13).

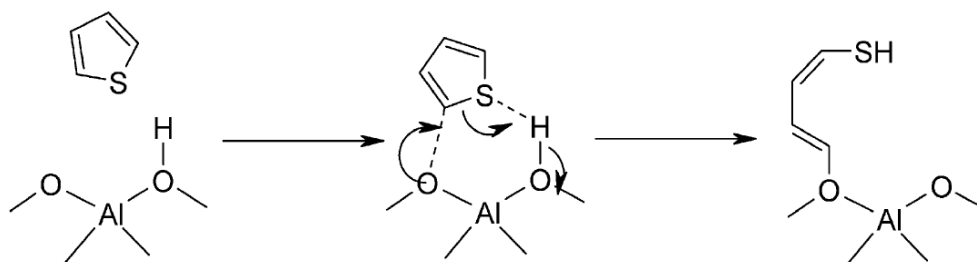


Figura 3.12: Mecanismo de craqueamento do tiofeno segundo Rozanska (ROZANSKA, 2001).

Na proposta de Rozanska, o oxigênio da rede tetraédrica da zeólita tem papel fundamental na sequência do mecanismo. As interações $S \cdots HO$ e $CH \cdots O$ conferem tal inclinação do anel tiofênico que viabiliza o craqueamento. O empecilho para que tais reações aconteçam é a alta barreira de ativação para a quebra de ligação do anel tiofênico que, calculado para esse sistema, tem o valor de 75,97 kcal/mol (ROZANSKA, 2003). Além disso, o mecanismo não podia explicar a formação de certos derivados do craqueamento obtidos experimentalmente como hidrocarbonetos com 7 e 8 carbonos (WELTERS; BEER; SANTEN, 1994).

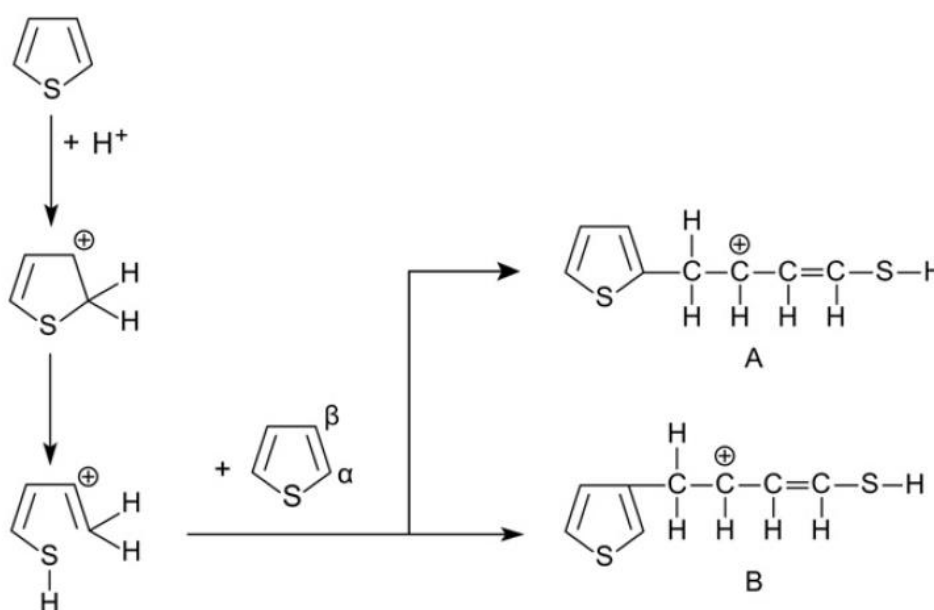


Figura 3.13: Mecanismo de craqueamento do tiofeno segundo Shan *et al.* (SHAN *et al.*, 2002).

No trabalho desenvolvido por Shan *et al.* foi sugerido que além da quebra direta da ligação C-S, existia uma rota alternativa que envolvia a transferência do átomo de hidrogênio para o carbono α do anel (Figura 3.13). Eles justificaram que a quebra direta da ligação C-S era favorecida em altas temperaturas,

enquanto que a transferência do hidrogênio poderia ocorrer em temperaturas mais baixas. Dessa forma a temperatura ideal para ambas as etapas era 400 °C. Apesar de esse mecanismo justificar algumas espécies observadas experimentalmente havia ainda o problema relacionado com a utilização de altas temperaturas. Em um trabalho computacional realizado por B. Li *et al.* propõe, baseado no mecanismo proposto por Shan *et al.*, um novo mecanismo (Figura 3.13) com dois caminhos foi proposto para justificar o craqueamento ocorrer na temperatura ambiente. Nesse novo mecanismo acontece a protonação do carbono α seguida de uma substituição eletrofílica aromática com uma segunda molécula de tiofeno regenerando o centro ácido da zeólita e posterior quebra da ligação C-S. Com barreira de energia para a quebra da ligação C-S igual a 24,13 kcal/mol eles explicam a razão para tais reações acontecerem na temperatura ambiente (LI *et al.*, 2008).

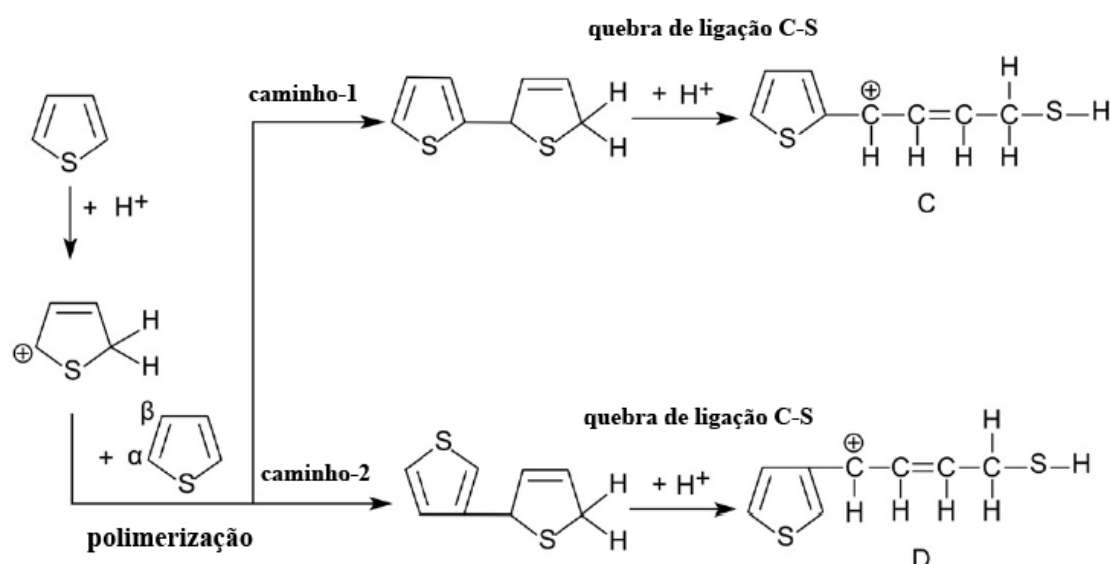


Figura 3.14: Proposta de mecanismo desenvolvido por B. Li *et al.*

Considerando que as nossas estruturas com os modos η^2 , e até mesmo aquelas em η^1S , apresentaram ligeira inclinação do anel em direção ao H^+ , podemos assim explicar a etapa inicial dos mecanismos de craqueamento de tiofeno que envolvem a protonação do carbono α . Logo, o favorecimento de estruturas do tipo η^1S e η^2 em detrimento do modo η^5 corrobora tanto resultados experimentais para o craqueamento de tiofeno como também resultados teóricos prévios.

Para visualizarmos mais detalhadamente os efeitos do aumento do número de tetraedros da zeólita considerados no nível *high* do cálculo DFT do ONIOM, as figuras a seguir apresentam os valores das distâncias e ângulos de ligações.

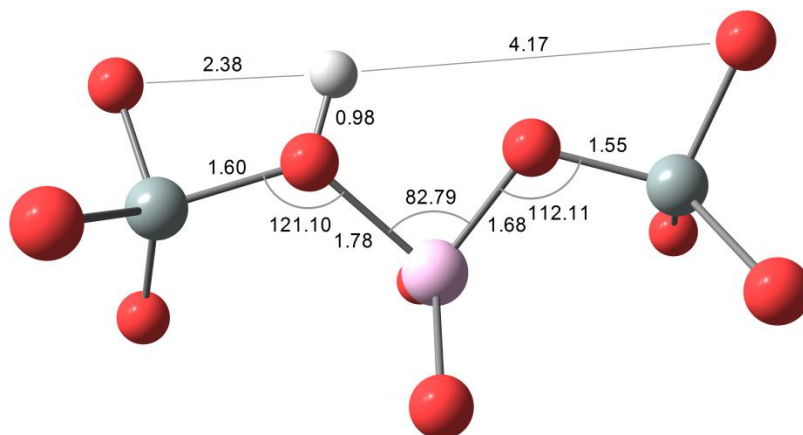


Figura 3.15: Detalhe da camada *high* do complexo zeólita HY-tiofeno para o modo $\eta^1\text{S}$ com o modelo Z40-3T. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em ° (grau) e a separação decimal por ponto.

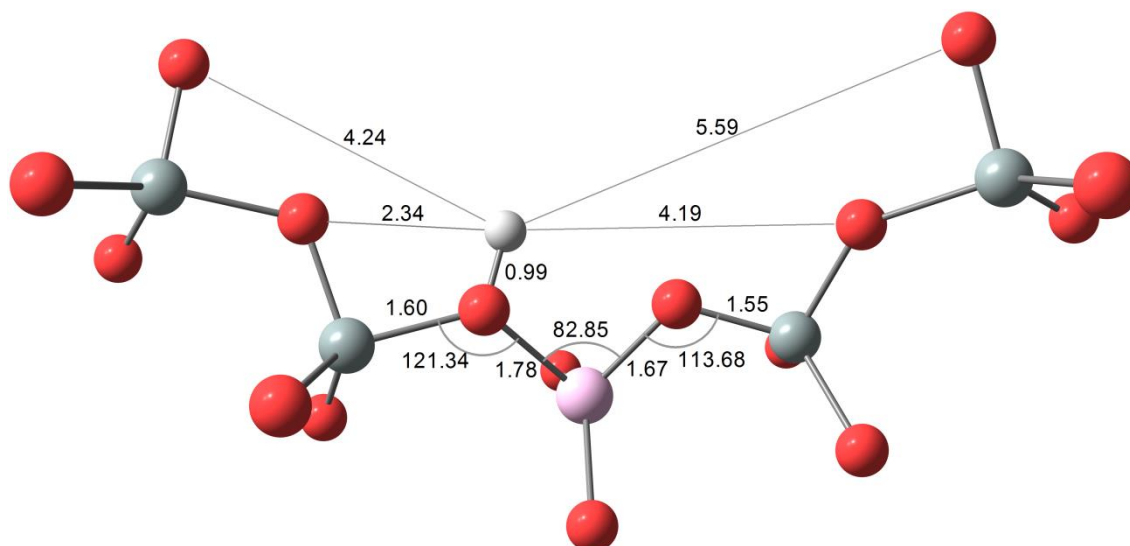


Figura 3.16: Detalhe da camada *high* do complexo zeólita HY-tiofeno para o modo $\eta^1\text{S}$ com o modelo Z40-5T. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em ° (grau) e a separação decimal por ponto.

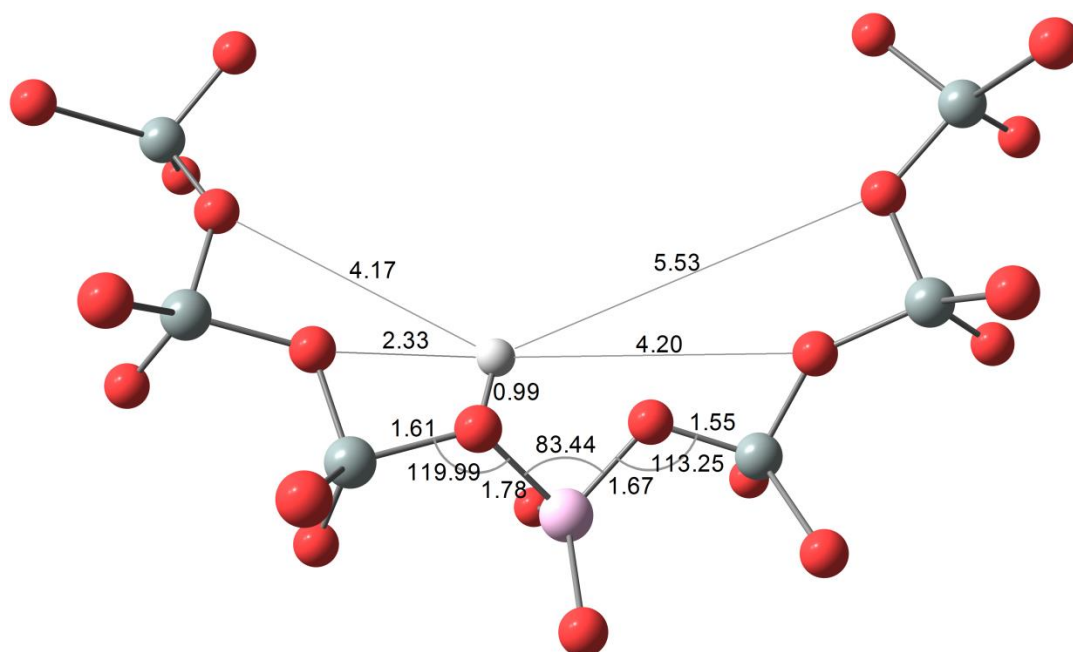


Figura 3.17: Detalhe da camada *high* do complexo zeólita HY-tiofeno para o modo η^1S com o modelo Z40-7T. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

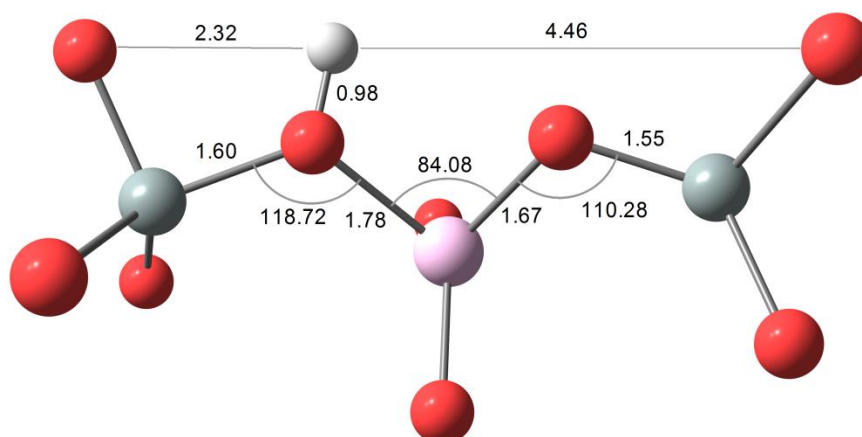


Figura 3.18: Detalhe da camada *high* do complexo zeólita HY-tiofeno para o modo η^2 com o modelo Z40-3T. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

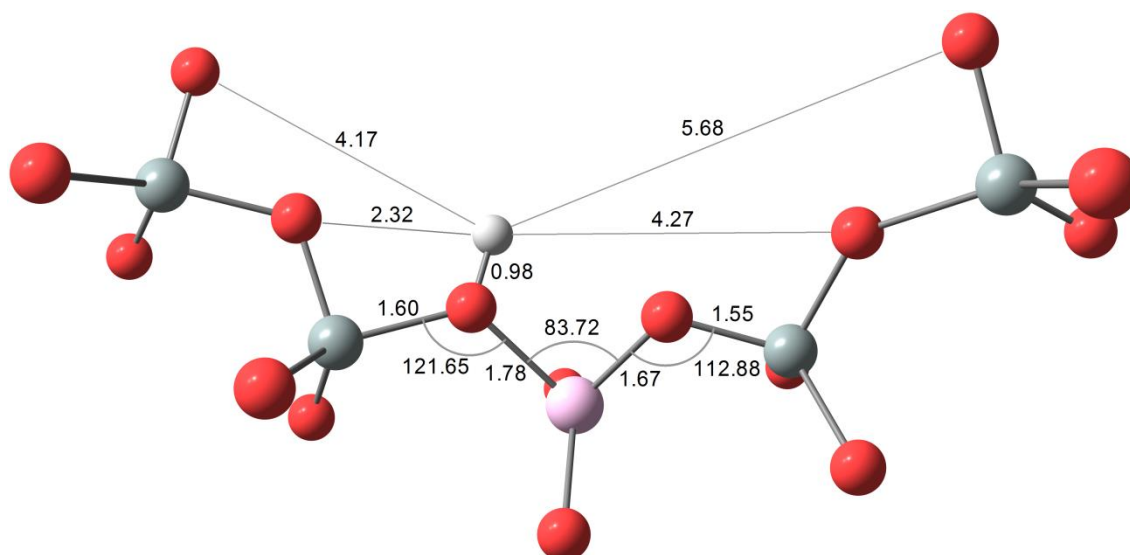


Figura 3.19: Detalhe da camada *high* do complexo zeólita HY-tiofeno para o modo η^2 com o modelo Z40-5T. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

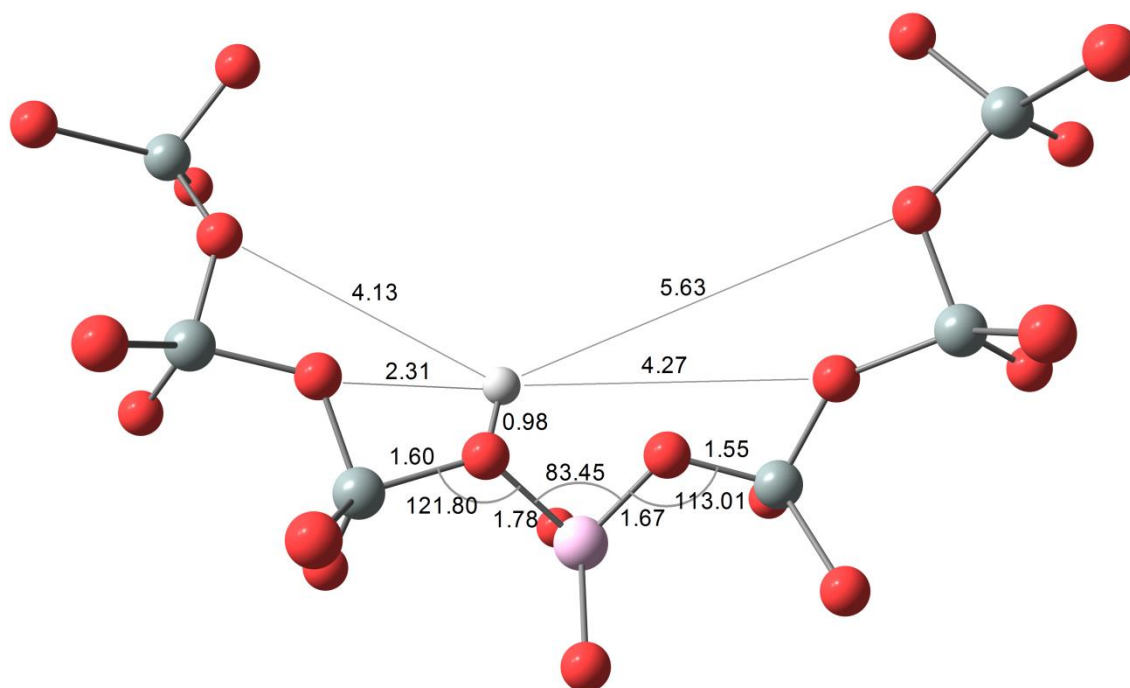


Figura 3.20: Detalhe da camada *high* do complexo zeólita HY-tiofeno para o modo η^2 com o modelo Z40-7T. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

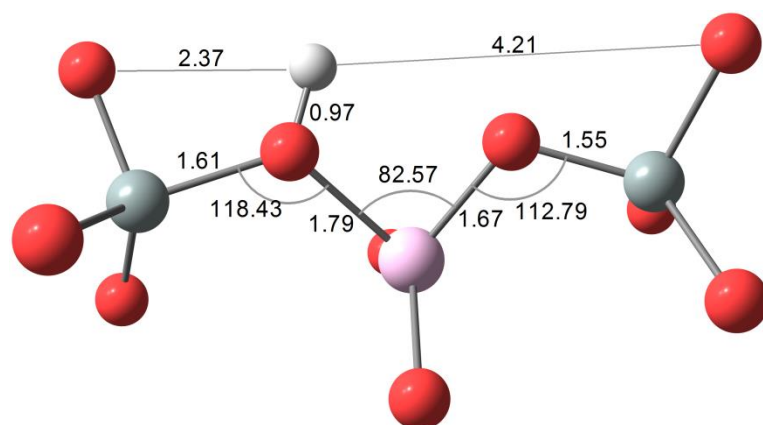


Figura 3.21: Detalhe da camada *high* do complexo zeólita HY-tyfeno para o modo η^2 (a partir do modo η^5) com o modelo Z40-3T. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

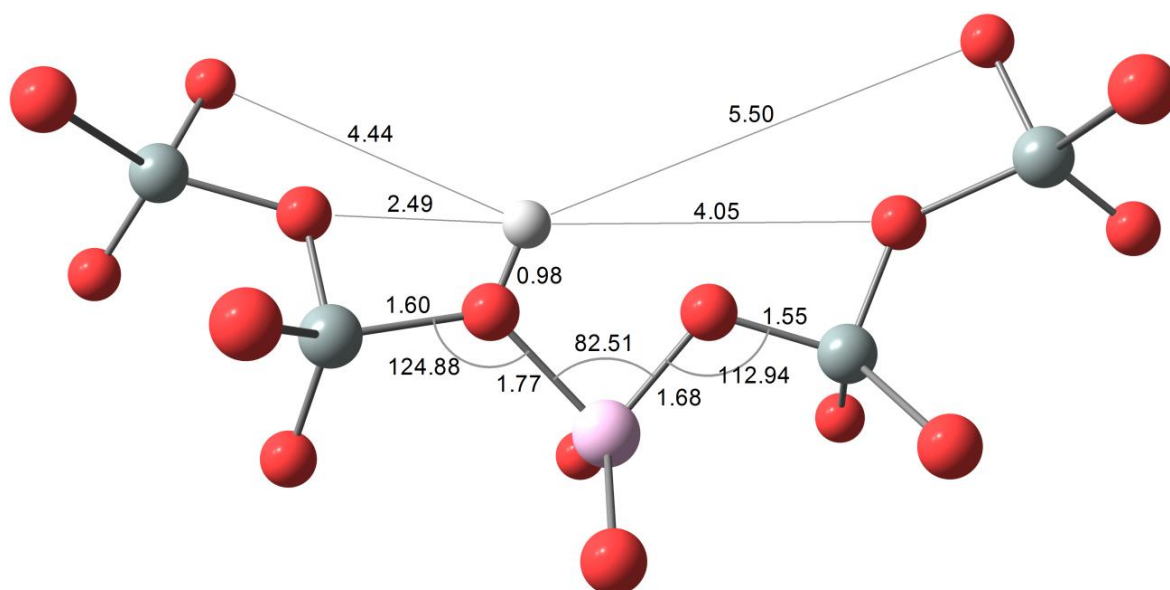


Figura 3.22: Detalhe da camada *high* do complexo zeólita HY-tyfeno para o modo η^1S (a partir do modo η^5) com o modelo Z40-5T. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

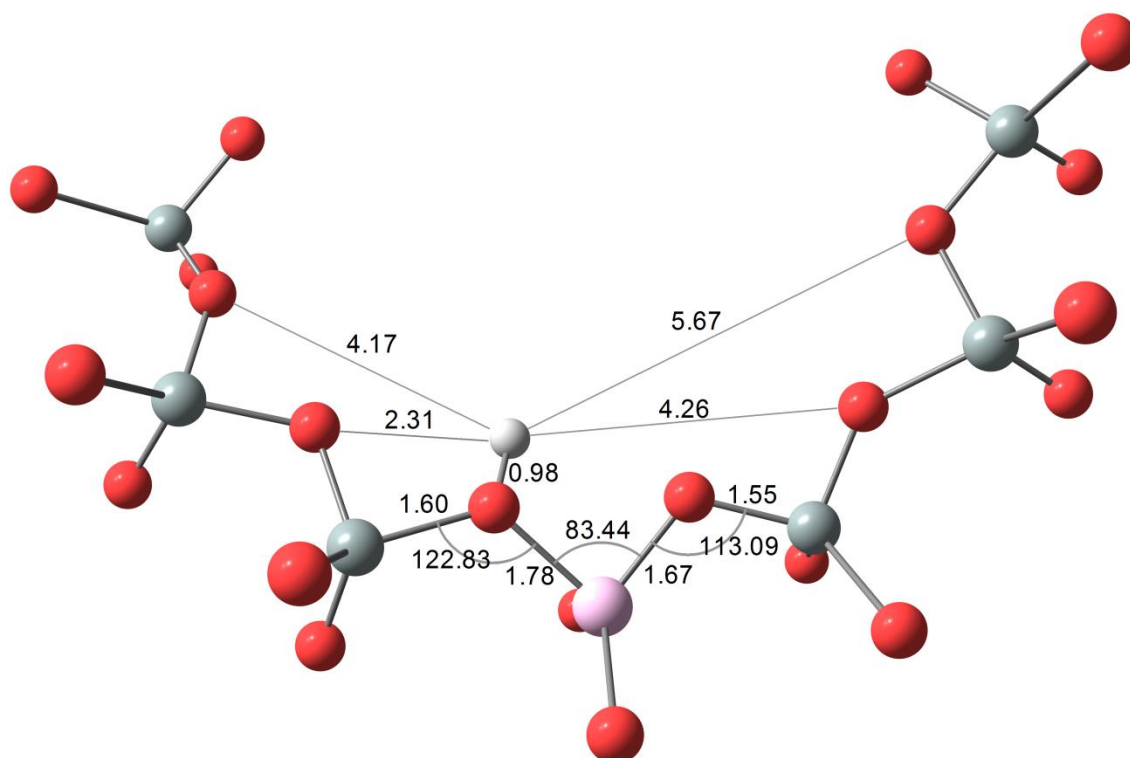


Figura 3.23: Detalhe da camada *high* do complexo zeólita HY-tiofeno para o modo η^2 (a partir do modo η^5) com o modelo Z40-7T. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

Notamos grandes similaridades entre as estruturas, com uma pequena compactação do ambiente da zeólita (diminuição dos ângulos Si-O-Al e O-Al-O) com o aumento do número de tetraedros para alguns modos de interação. A excelente concordância entre essas estruturas sugerem que o modelo está convergido e é adequado para descrever eficientemente o ambiente de adsorção da zeólita HY, mesmo com apenas 3 tetraedros na camada *high* do método ONIOM. Esses resultados sugerem ainda que a inclusão do ambiente cristalino via o modelo Z40 da camada *low* tornam as estruturas dos sítios de adsorção mais rígidas e menos suscetíveis aos efeitos do adsorbato ou do número de tetraedros na camada *high* (tamanho do *cluster*). Dessa maneira, juntamente com os resultados que serão expostos a seguir, decidimos utilizar apenas o modelo com 5 tetraedros no nível *high* do método ONIOM para as demais zeólitas, pois a demanda computacional é factível e o modelo é mais versátil.

Para fortalecer mais as evidências estruturais destes cálculos, as energias de adsorção de cada modelo foram obtidas pela solução da equação 1. Na Tabela 3.1 são apresentados os valores para as energias de adsorção do tiofeno em zeólita H-FAU no modelo Z40-3T. Os valores foram obtidos para os

diferentes modos iniciais, lembrando que o modo inicial η^5 não é preservado durante o processo de otimização da estrutura.

Tabela 3.1: Energias de adsorção (kcal/mol) do tiofeno adsorvido na zeólita HY calculadas com o modelo Z40-3T e o método ONIOM(PBE1PBE/6-31+G(2df,2p):HF/6-31G(d):UFF=QEQ) para os três modos de interação iniciais.

Modo	E_{ads} (kcal/mol)
$\eta^1\text{S}$	9,79
η^2	7,74
$\eta^5 \rightarrow \eta^2$	8,25

Na tabela 3.2 estão apresentadas as energias de adsorção para o modelo Z40-5T. Podemos perceber uma coerência e sistemática dos resultados obtidos para os modelos Z40-3T e Z40-5T.

Tabela 3.2: Energias de adsorção (kcal/mol) do tiofeno adsorvido na zeólita HY calculadas com o modelo Z40-5T e o método ONIOM(PBE1PBE/6-31+G(2df,2p):HF/6-31G(d):UFF=QEQ) para os três modos de interação iniciais.

Modo	E_{ads} (kcal/mol)
$\eta^1\text{S}$	10,42
η^2	7,71
$\eta^5 \rightarrow \eta^1\text{S}$	9,59

Já a tabela 3.3 apresenta os resultados das energias de adsorção para o modelo Z40-7T, que esperamos ser mais confiáveis, pois o modelo é mais robusto e realista.

Tabela 3.3: Energias de adsorção (kcal/mol) do tiofeno adsorvido na zeólita HY calculadas com o modelo Z40-7T e o método ONIOM(PBE1PBE/6-31+G(2df,2p):HF/6-31G(d):UFF=QEQ) para os três modos de interação iniciais.

Modo	E_{ads} (kcal/mol)
$\eta^1\text{S}$	9,26
η^2	7,12
$\eta^5 \rightarrow \eta^2$	7,28

Note que as variações das energias de adsorção entre os diferentes modelos são maiores para o modo inicial η^5 . Isto se deve ao fato desse modo inicial não ser conservado durante o processo de otimização da estrutura e, dependendo do modelo utilizado, a convergência pode ser para o modo $\eta^1\text{S}$ ou η^2 . Ou aspecto interessante, e também comentado na discussão sobre as estruturas obtidas, é que todos os modelos apresentam valores das energias de adsorção para o mesmo modo de interação que diferem aproximadamente 0,5 kcal/mol. Portanto, cálculos com o modelo mais dispendioso (Z40-7T) não são necessários.

A energia de adsorção experimental do tiofeno em zeólita H-USY (Si/Al = 195) está entre 7,9 e 11,2 kcal/mol (TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002). Logo, nossos resultados apresentam excelente concordância com os dados experimentais, além de sugerirem que a variação dos dados experimentais devem-se aos modos de coordenação $\eta^1\text{S}$ ou η^2 . Estes resultados corrigem também os valores obtidos previamente em nosso laboratório que, apesar de utilizarem o mesmo modelo, empregavam um conjunto de funções de base 6-31G(d,p) que subestimava drasticamente estas energias por não ter um conjunto maior de funções de polarização e funções de difusas (SANTOS, 2010). Em nossos cálculos a utilização de funções de polarização assim como de funções difusas possibilita uma melhor descrição da interação zeólita-adsorbato e, portanto, permite a obtenção mais precisa de energias de adsorção. Essa observação é importante, pois os problemas iniciais que estávamos tendo com a zeólita HY foram resolvidos com a inclusão de uma camada intermediária no cálculo ONIOM, juntamente com o aprimoramento do conjunto de funções de base utilizado para a camada *high*. Mais especificamente, base 6-31+G(2df,2p) utiliza o conjunto 6-31G suplementado com dois conjuntos de funções d e f para os átomos pesados e ainda dois conjuntos de funções p nos hidrogênios, além de funções difusas para os átomos que não são hidrogênio. O uso dessas funções de polarização dá mais flexibilidade à função de onda ajudando a descrever melhor as interações, neste caso, dos oxigênios ligados ao alumínio com o adsorbato assim como a interação do hidrogênio ácido com os elétrons d do enxofre no anel tiofênico, descrevendo as autofunções relacionadas aos orbitais moleculares e assim fornecendo estruturas mais adequadas. Além disso, as funções difusas incluem uma função s e uma p para os átomos pesados com expoentes pequenos que permitem acomodar uma maior densidade eletrônica. A camada intermediária tratada com o método HF/6-31G(d), por sua vez, forneceu os efeitos eletrônicos necessários para caracterizar melhor o ambiente molecular da camada *high*, contribuindo para a convergência mais rápida dos resultados.

Para avaliar a adsorção de propanotiol, o composto sulfurado alifático escolhido neste trabalho, o mesmo método ONIOM(PBE1PBE/6-31+g(2df,2p):HF/6-31g(d):UFF=QEQ) foi empregado nos cálculos das estruturas e energias. Ao contrário do tiofeno, o propanotiol não possui elétrons π e,

portanto, não existem diferentes modos de coordenação, ou seja, a interação do hidrogênio ácido da zeólita ocorre diretamente com os elétrons do enxofre. Dessa maneira, foram realizados cálculos com diferentes modelos Z40-nT (com $n = 3, 5$ e 7), apenas para a interação direta enxofre-hidrogênio, isto é, modo de coordenação $\eta^1\text{S}$, e as Figuras (3.24-3.26) ilustram as estruturas obtidas com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31+g(2df,2p):HF/6-31g(d):UFF=QEQ).

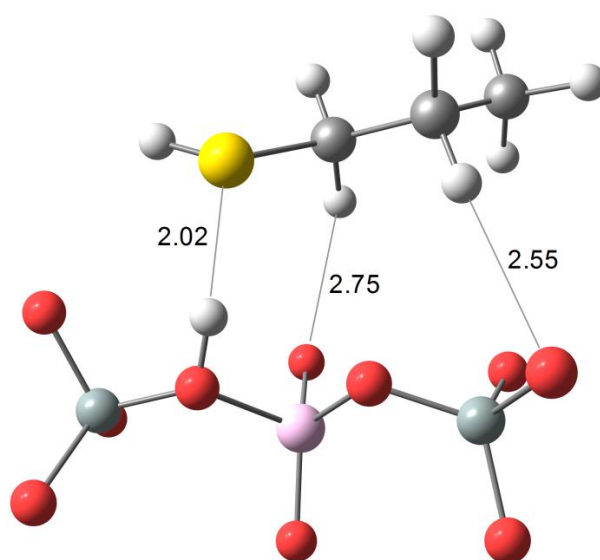


Figura 3.24: Estrutura do complexo zeólita HY-propanotiol para o modo de coordenação $\eta^1\text{S}$ obtida com o modelo Z40-3T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

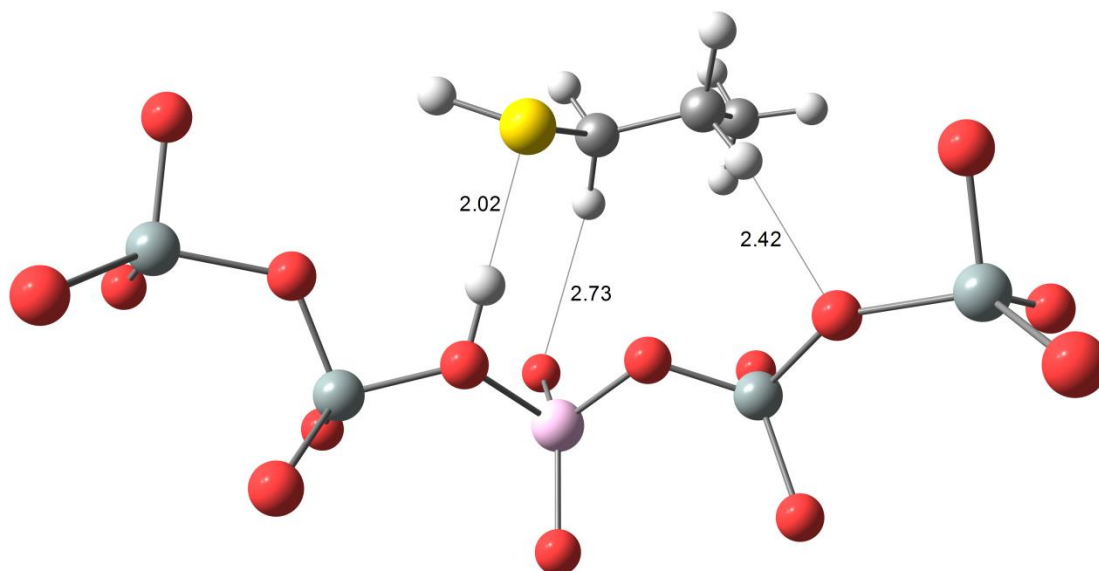


Figura 3.25: Estrutura do complexo zeólita HY-propanotiol para o modo de coordenação $\eta^1\text{S}$ obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

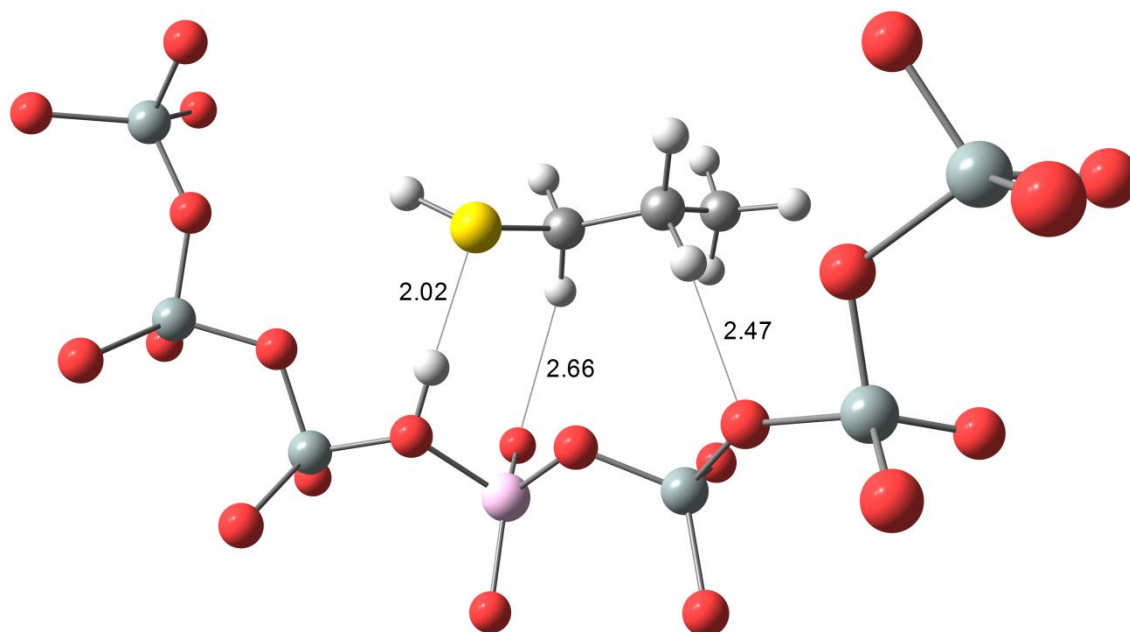


Figura 3.26: Estrutura do complexo zeólita HY-propanotiol para o modo de coordenação $\eta^1\text{S}$ obtida com o modelo Z40-7T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

Os resultados obtidos para as estruturas são muito similares, especialmente para a interação hidrogênio-enxofre que é conservada em todos os modelos estudados. O ambiente de adsorção envolve ainda interações entre os hidrogênios da cadeia alifática com os oxigênios vizinhos ao sítio de adsorção. Essas interações, de fato, colaboram para a conservação da disposição espacial do propanotiol no sítio da zeólita conforme o tamanho do modelo da camada *high* é aumentado. Mesmo no caso do modelo Z40-3T, que é menos robusto e realista, percebemos que estruturalmente o mesmo fornece resultados equivalentes aos modelos com maior número de tetraedros na camada *high*. Em ênfase, a adição de mais tetraedros na camada *high* do modelo contribui para caracterizar melhor as interações entre os oxigênios e os hidrogênios metilênicos, levando a uma maior proximidade do composto à rede zeolítica.

Analisaremos a seguir o comportamento do sítio de adsorção na presença do propanotiol.

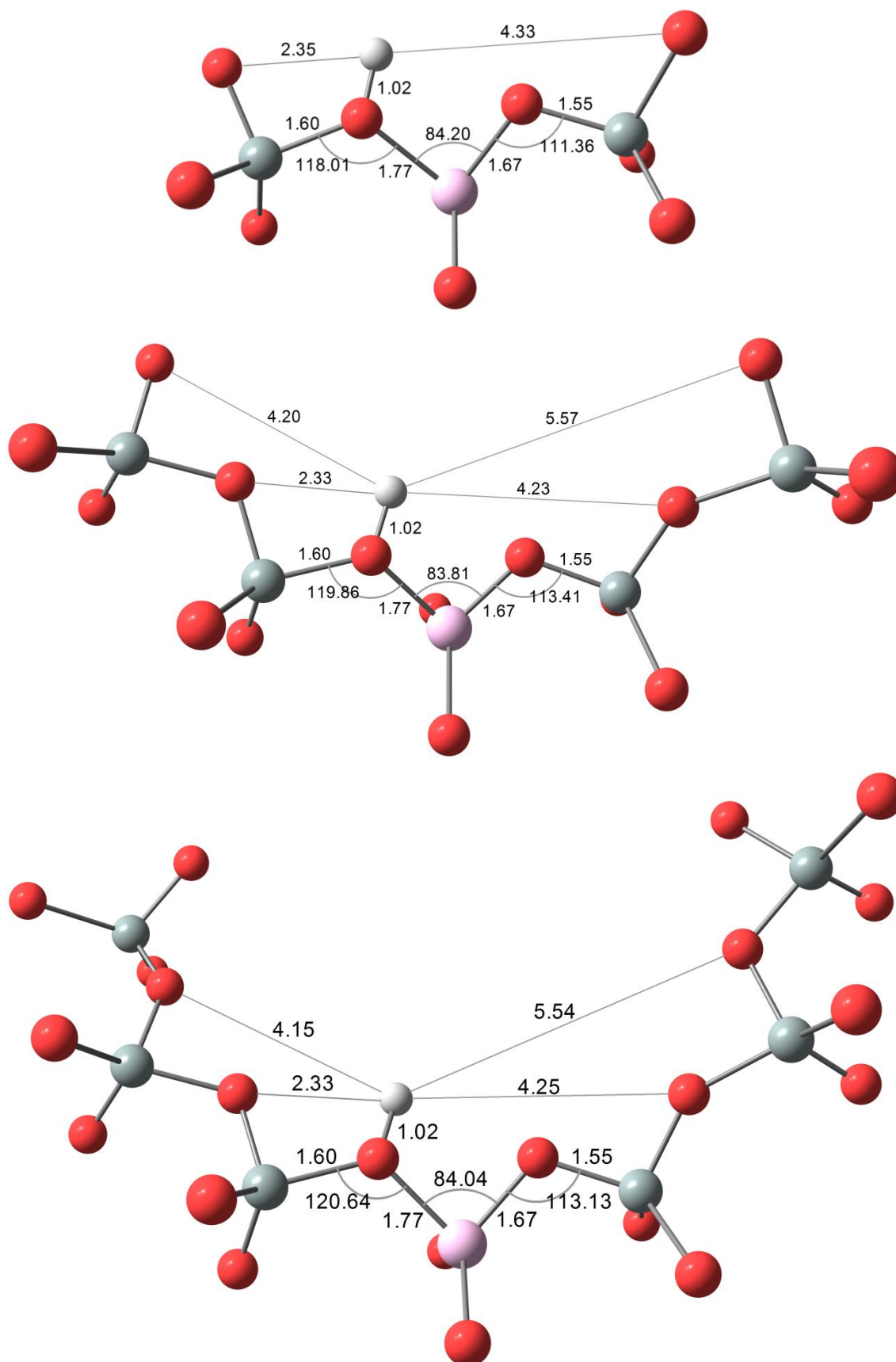


Figura 3.27: Detalhes da estrutura do sítio de adsorção para os modelos Z40-nT (com $n = 3, 5$ e 7) obtidas para o complexo zeólita HY-propanotiol no modo de coordenação $\eta^1\text{S}$ usando o método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

De modo geral, as estruturas observadas para o sítio de adsorção reforçam nossa discussão anterior de que os modelos representam muito bem o ambiente de adsorção mesmo nos agregados menores como o Z40-3T. Perceba que as deformações que ocorrem na zeólita são bem modestas e que assim podemos lançar mão de cálculos mais sofisticados para obter resultados com alto grau de confiança adotando um único modelo para os próximos materiais.

Calculamos as energias de adsorção a partir das estruturas obtidas com os diferentes modelos, segundo a equação 1. Os cálculos de energia (*single-point*) foram realizados considerando todos os átomos originalmente pertencentes à camada *high* e *medium* do modelo. A Tabela 3.4 a seguir apresenta valores obtidos.

Tabela 3.4: Energias de adsorção (kcal/mol) do propanotiol adsorvido na zeólita HY calculadas com os modelos Z40-nT (com n = 3, 5 e 7) e o método ONIOM(PBE1PBE/6-31+G(2df,2p):HF/6-31G(d):UFF=QEQ) para o modo η^1S .

Modelo	E_{ads} (kcal/mol)
Z40-3T	14,48
Z40-5T	14,23
Z40-7T	14,14

Os resultados indicam que os valores das energias de adsorção do propanotiol na zeólita HY estão convergidos com relação ao tamanho dos modelos utilizados. Esses resultados satisfatórios estão em conformidade com as estruturas observadas e com cálculos anteriores realizados em nosso grupo (SANTOS, 2010). Não há resultados experimentais ou computacionais na literatura para a adsorção do propanotiol em zeólita HY. Entretanto, existem resultados computacionais para mercaptanas, como aqueles do trabalho de Lee *et al.* citados anteriormente, que podem ser utilizados para comparações com os nossos resultados. Em seus cálculos, utilizando o método MP2 e conjuntos de funções de bases grandes, Lee e colaboradores obtiveram valores para a energia de adsorção de tert-butilmercaptana entre 6,88 e 10,27 kcal/mol. Considerando que o propanotiol apresenta menores efeitos estéricos, espera-se que sua energia de adsorção seja maior que a da tert-butilmercaptana, o que é corroborado pelos valores disponíveis na literatura, apesar das diferenças de métodos (DFT $\times$ MP2) e modelos utilizados (Z40-nT $\times$ 2T).

Faz-se importante discutir algumas características observadas nas energias de adsorção na visão dos mecanismos de interação entre o composto

sulfurado e a zeólita. Percebemos, pelos valores de energia de adsorção, que a interação entre o propanotiol e a HY é mais forte (~14 kcal/mol) que aquela com o tiofeno (~10 kcal/mol). Como o H^+ é um ácido duro ele prefere interagir com uma base mais dura, ou seja, uma espécie pouco polarizável. O tiofeno não pode ser considerado uma base estritamente dura. Por outro lado, os tióis possuem uma forte preferência de interagir com ácidos macios. Dessa maneira, o tiofeno e propanotiol possuem caráter de base macia, o que justifica os pequenos valores para as energias de adsorção. Ambas as espécies são bem polarizáveis, mas o propanotiol possui densidade eletrônica mais localizada no enxofre que o tiofeno, pois este último apresenta deslocalização de carga sobre o anel. Logo, a maior concentração eletrônica no enxofre do propanotiol permite uma maior polarização da densidade eletrônica contribuindo para uma maior interação com o campo elétrico gerado pelo próton ácido da zeólita. Note, entretanto, que o enxofre do propanotiol deve ser mais macio que o do tiofeno e, portanto, interagir menor fortemente com um ácido duro como H^+ , de acordo com a teoria HSAB (*Hard/Soft Acid/Base*). Logo, para o caso da adsorção de organossulfurados alifáticos e aromáticos, a teoria HSAB deve ser complementada pela interação adicional da polarização induzida pelo H^+ na densidade eletrônica do enxofre. De fato, em um artigo recente, Mayr e colaboradores (MAYR; BREUGST; OFIAL, 2011) demonstraram diversas situações, principalmente para bases ambidentadas, em quem a teoria HSAB falha em prever as energias das reações químicas de organossulfurados alifáticos e aromáticos, propondo outras explicações baseadas no controle termodinâmico e cinético dessas reações. Em nosso caso, veremos para as zeólitas NaY, AgY e CuY, que a teoria HSAB consegue explicar e ordenar as interações envolvidas na adsorção dos compostos sulfurados.

Apesar do conceito de dureza/maciez absoluta utilizado na teoria HSAB poder ser fundamentada na DFT (PARR; PEARSON, 1983), a sua aplicação quantitativa é difícil de ser viabilizada, sendo que há estimativas para algumas espécies simples. A quantificação da dureza e maciez dos ácidos e bases envolvidos na adsorção de organossulfurados em zeólitas é uma das perspectivas deste trabalho, já que desenvolvemos modelos quantitativos para a obtenção das estruturas e das energias de adsorção.

3.2 Zeólita NaY

A zeólita NaY é uma das mais exploradas na indústria petroquímica e é muito utilizada como precursora sintética de outras zeólitas como CuY, AgY, ZnY, NiY, (BHANDARI *et al.*, 2006; DASTANIAN; SEYEDEYN-AZAD, 2010; HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2004a; XUE *et al.*, 2005) com base no processo de troca de cátion de compensação. Em alguns trabalhos, as faujasitas foram avaliadas segundo sua capacidade de adsorção de compostos sulfurados, também visando a dessulfurização de combustíveis (LEE; KO; *et al.*, 2008; NUNTANG; PRASASSARAKICH; NGAMCHARUSSRIVICHAI, 2008; WAKITA; TACHIBANA; HOSAKA, 2001).

Takahashi *et al.* em estudos sobre diversos materiais porosos apresentaram que as faujasitas eram os materiais promissores no interesse de adsorção de compostos sulfurados (TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002). Na Figura 3.28 está exibida uma comparação das isotermas de adsorção do tiofeno gasoso nos diversos materiais utilizados por Takahashi, em que podemos perceber o desempenho satisfatório da zeólita NaY e, portanto, seu interesse na dessulfurização.

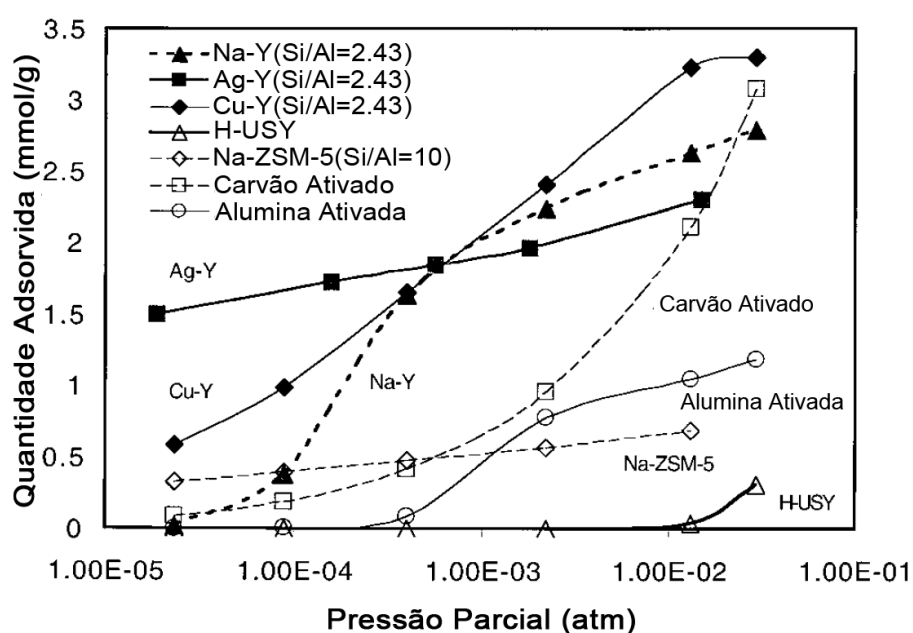


Figura 3.28: Comparação entre as isotermas de adsorção de tiofeno gasoso em diversos materiais porosos. Adaptado de (TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002).

Em outro trabalho comparativo realizado por Ng *et al.* (Figura 3.29) foram obtidas isotermas de adsorção calorimétrica de tiofeno (fase líquida) em hexadecano adsorvido nas zeólitas 13X, HY, NaY e USY (NG *et al.*, 2005). Nessa figura podemos perceber também que a NaY apresenta bons resultados

inclusive melhores que os obtidos com a zeólita HY, nosso primeiro material discutido.

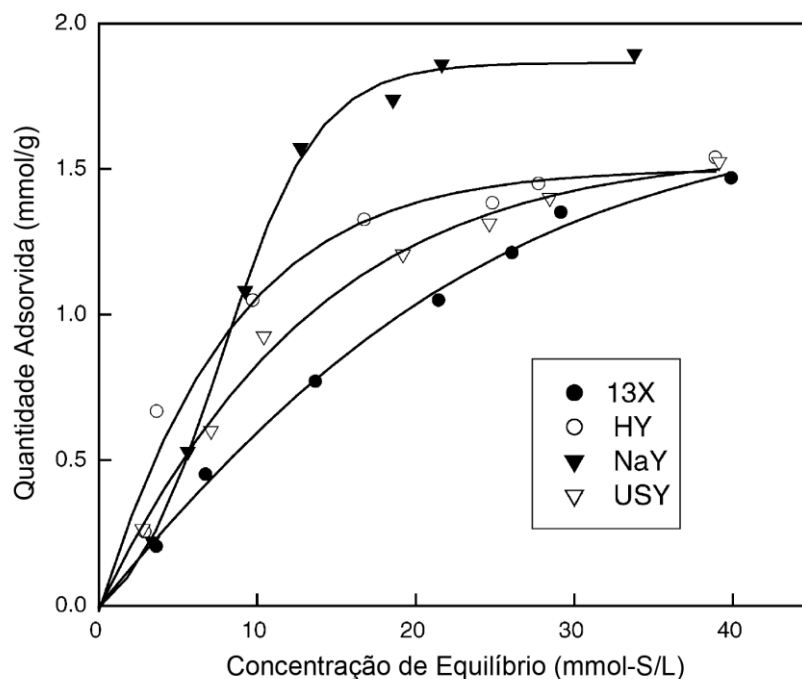


Figura 3.29: Comparação entre as isotermas de adsorção de tiofeno em fase líquida em zeólitas Y. Adaptado de (NG *et al.*, 2005).

Na literatura ainda podemos encontrar outras pesquisas que fundamentam ainda mais a potencialidade da zeólita NaY (DÍAZ *et al.*, 2006; MA; YANG, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2009; XUE *et al.*, 2005). Em nosso trabalho, realizamos cálculos de química quântica com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31+g(2df,2p):HF/6-31g(d):UFF=QEQ) para obter as estruturas de adsorção do tiofeno e do propanotiol na zeólita NaY. No caso do tiofeno, foram avaliados os três principais modos de coordenação iniciais, a saber, η^1S , η^2 e η^5 . Ainda, considerando os resultados obtidos para a adsorção na zeólita HY, utilizaremos o modelo intermediário Z40-5T para esses estudos computacionais.

Primeiramente, apresentamos as estruturas obtidas no processo de otimização, em que omitimos os átomos da zeólita das camadas *medium* e *low* para facilitar a visualização (Figuras 3.30-3.32). Posteriormente, analisamos os valores para as energias de adsorção e comparamos estes com resultados experimentais disponíveis.

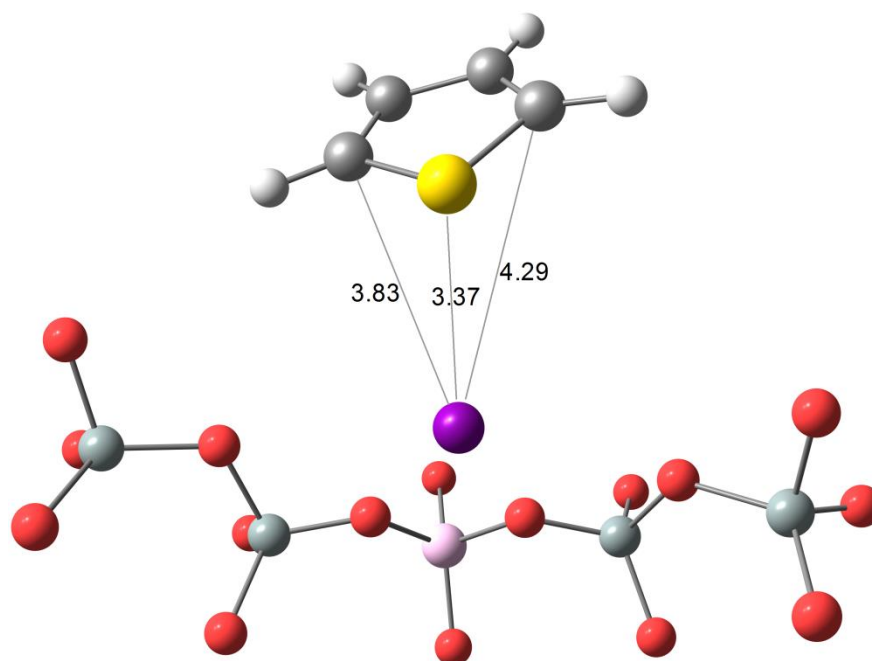


Figura 3.30: Estrutura do complexo zeólita NaY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial $\eta^1\text{S}$ com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

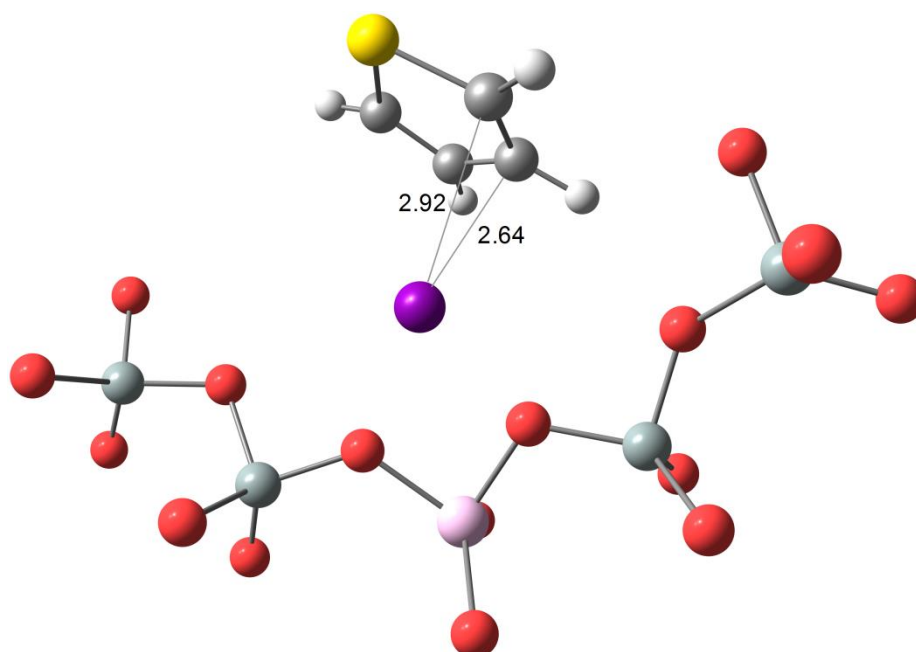


Figura 3.31: Estrutura do complexo zeólita NaY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^2 com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

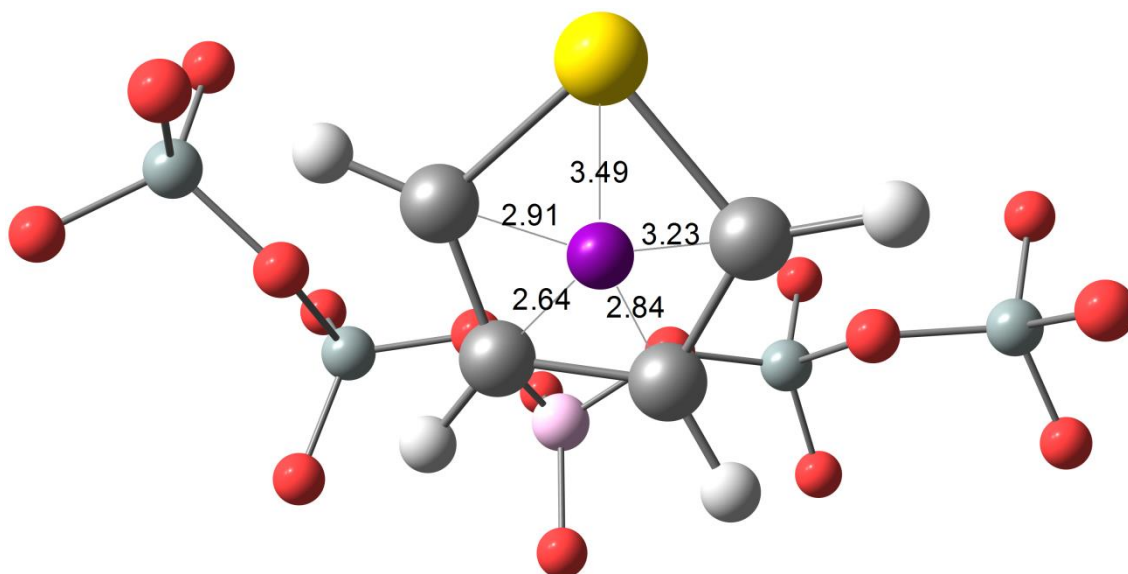


Figura 3.32: Estrutura do complexo zeólita NaY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^5 com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

Notamos que as distâncias de interação entre o tiofeno e o metal são ligeiramente maiores que aquelas observadas na adsorção em HY, certamente devidas ao maior raio iônico do Na^+ comparado ao do H^+ . Ainda do ponto de vista estrutural, mesmo de forma distorcida, todos os modos de coordenação foram observados, embora em η^2 verificarmos uma certa tendência de interação no meio do anel, isto é, tendendo ao η^5 . Este resultado deve ser contrastado com o aquele obtido para a zeólita HY em que o modo η^5 não foi observado de forma conclusiva. De qualquer maneira tanto a interação direta S-M e como a interação com os elétrons π do tiofeno são observadas. A seguir, na Figura 3.33, apresentamos os detalhes estruturais do sítio de adsorção para os três modos de coordenação.

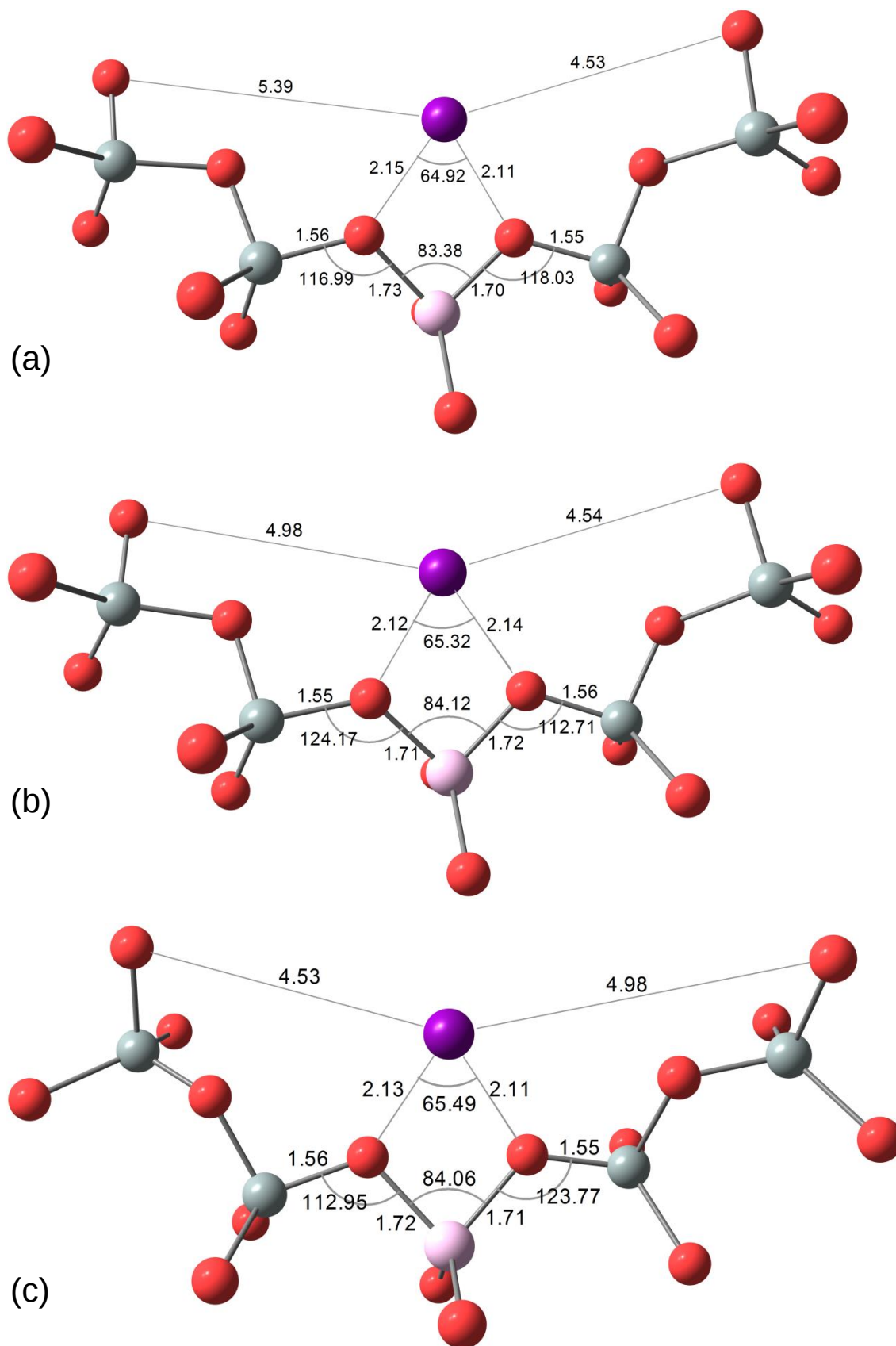


Figura 3.33: Detalhes da região tetraédrica obtida dos modelos em conformações de η^1S (a), η^2 (b) e η^5 (c). Detalhes estruturais do sítio de adsorção no modelo Z40-5T para o complexo zeólita NaY-tiofeno usando o método ONIOM com três camadas nos modos de coordenação η^1S , η^2 e η^5 , respectivamente. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em ° (grau) e a separação decimal por ponto.

Percebemos na Figura 3.33 que o sítio de adsorção está mais estendido e deformado para o modo de coordenação $\eta^1\text{S}$. Por sua vez, os modos η^2 e η^5 são bem similares, com distâncias Na/O-Al-O mais simétricas. Acreditamos que a tendência de interação por doação σ seja realmente a mais proeminente nesta forma de adsorção e determinante para as estruturas observadas.

Os valores calculados, segundo a equação 1, das energias de adsorção do tiofeno estão apresentados na Tabela 3.5. As energias (*single-points*) foram calculadas usando o método PBE1PBE/LANL08 e o modelo com 12 tetraedros (camadas *high* e *medium* oriundas do ONIOM) para melhor representar as interações de longo alcance.

Tabela 3.5: Energias de adsorção (kcal/mol) do tiofeno na zeólita NaY calculadas com um modelo de 12 tetraedros usando o método PBE1PBE/LANL08 para os três modos de coordenação.

Modo	E_{ads} (kcal/mol)
$\eta^1\text{S}$	15,06
η^2	16,72
η^5	18,39

Resultados experimentais obtidos por Takahashi *et al.* (TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002) para a energia de adsorção do tiofeno em NaY (Si/Al = 2,43) mostram valores entre 19,1 a 19,6 kcal/mol. Simulações MCGC realizadas por Ju *et al.* (JU *et al.*, 2006) para o modelo de zeólita NaY (Si/Al = 2,43) forneceram resultados bem próximos aos obtidos no trabalho de Takahashi. Já no artigo publicado por Ng *et al.* (NG *et al.*, 2005), o calor isostérico de adsorção para o tiofeno em fase líquida em NaY foi reportado em 5 kcal/mol. Entretanto, no trabalho de Ma e Yang é mostrado que os resultados em fase líquida são realmente bem menores do que aqueles obtidos em fase gás (MA; YANG, 2007), que seria o caso da simulação computacional de Ju *et al.* e o procedimento experimental de Takahashi *et al.* O valor de calor de adsorção de 14,53 kcal/mol reportado no trabalho de Ma e Yang, juntamente com os valores de Takahashi *et al.* nos dão uma boa ideia da boa concordância de nossos resultados obtidos com o modelo NaY-5T e estes dados experimentais.

Já em comparação com os resultados obtidos por Ju *et al.* por simulação computacional, de onde o calor isostérico era calculado a partir das isotermas de adsorção obtidas em diferentes temperaturas, os resultados também se mostraram concordantes com os dados experimentais. Mas, em sua metodologia, um artifício adotado utiliza um grande excesso de cargas positivas

no modelo de zeólita NaY o que parece ter contribuído para mimetizar o ambiente químico do material. Em contrapartida, esse modelo não representa o sistema cristalino real da zeólita que possui caráter neutro. Dessa forma o nosso modelo, que utiliza um sistema neutro e um tratamento mais extenso do sistema, fornece valores que estão em boa concordância com os resultados experimentais (energias de adsorção) e representam de maneira mais realista o ambiente de adsorção da zeólita, sem a necessidade de introduzir artifício de carga ou de qualquer outra grandeza.

Notamos ainda que os valores calculados das energias de adsorção do tiofeno na zeólita NaY são maiores (~15 - 18 kcal/mol) que aquelas obtidos para a HY (~10 kcal/mol). Sobre a interação tiofeno- Na^+ , Takahashi e colaboradores também chamaram atenção para a existência da doação de carga eletrônica do orbital π do tiofeno para o orbital vazio 3s do metal, conhecida como doação σ . Essa parece ser de fato a principal forma de interação que ocorre entre tiofeno e a NaY. Ainda, do ponto de vista da teoria HSAB, o cátion sódio (Na^+), por ser um ácido mais macio que o íon hidrogênio (H^+), deve interagir mais fortemente com a base macia que é a densidade eletrônica π e/ou o átomo de enxofre do tiofeno. Isso pode também explicar as diferenças calculadas para as energias de adsorção do tiofeno nas zeólitas HY e NaY. Entretanto, é importante frisar que a teoria HSAB tem suas limitações, principalmente quando compostos orgânicos com dois ou mais centros de interação estão envolvidos, como no caso do tiofeno. Ainda, com relação a esse tópico, um conceito proposto por Klopman-Salem (KLOPMAN, 1968; SALEM, 1968) afirma que as interações duro-duro são controladas pelas cargas e as macia-macia por interações controladas por orbitais. Considerando que Na^+ é um ácido duro, podemos inferir que as interações com a zeólita NaY devem ser predominantemente eletrostáticas.

A capacidade de adsorção do composto sulfurado alifático propanotiol na faujasita NaY também foi avaliada. A Figura 3.34 ilustra a estrutura obtida do cálculo ONIOM(PBE1PBE:6-31+g(2df,2p)/HF:6-31(g)/UFF=QEQ) com o modelo Z40-5T.

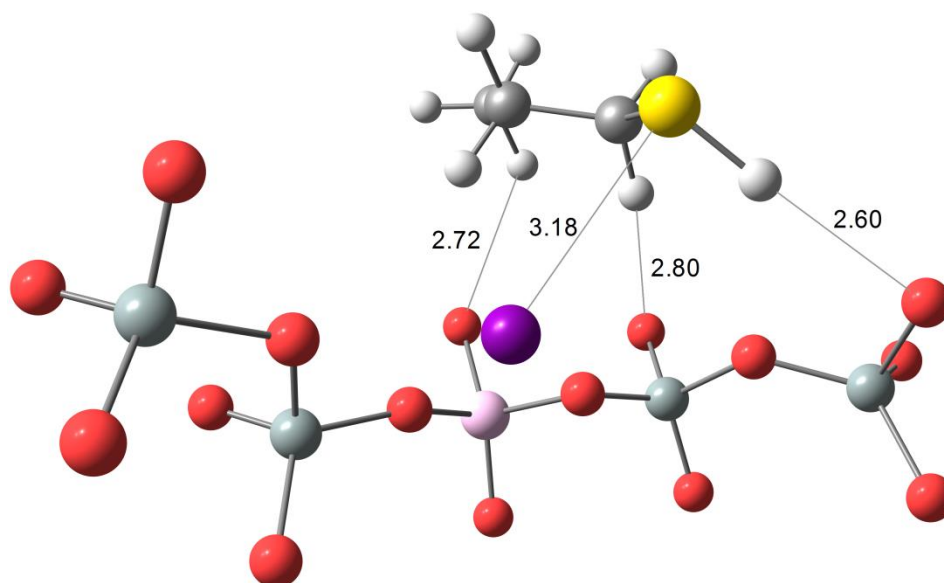


Figura 3.34: Estrutura do complexo zeólita NaY-propanotiol obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

A orientação da molécula no sítio da zeólita favorece várias interações entre os hidrogênios da cadeia e do grupo S-H e os oxigênios da rede zeolítica, além da interação cátion de compensação e enxofre. Note, entretanto, que as interações $\text{H}\cdots\text{O}$ são relativamente fracas devido às distâncias (260 a 280 pm) serem muito maiores que as distâncias (~ 200 a 220 pm) em ligações de hidrogênio $\text{H}\cdots\text{O}$ típicas. Ainda, a ausência dos elétrons π , que estão presentes no tiofeno, deve tornar as interações do propanotiol com a zeólita NaY mais fracas que aquelas entre o tiofeno e a zeólita. De fato, a energia de adsorção calculada para esse sistema é 10,80 kcal/mol, um valor menor, por exemplo, que aquele obtido para a adsorção da mesma molécula na zeólita HY (~ 14 kcal/mol) e que a do tiofeno na zeólita NaY ($\sim 15 - 18$ kcal/mol).

Esses dados corroboram nossa discussão anterior sobre a adsorção na zeólita HY. Como o propanotiol pode ser considerada uma molécula de caráter mole sua interação com ácidos duros tais como H^+ e Na^+ são mais fracas que a interação do tiofeno com esses cátions. Entretanto pela influência das ligações de hidrogênio observadas entre o propanotiol e a rede zeolítica da HY o propanotiol naquele caso é adsorvido mais fortemente que o tiofeno, contradizendo o raciocínio proposto pela teoria HSAB de Pearson. Porém, no caso da zeólita NaY calculamos que o propanotiol apresenta menor energia de adsorção que o tiofeno, podendo ser racionalizada pela teoria HSAB.

3.3 Zeólita AgY

A zeólita AgY se tornou um dos mais importantes materiais porosos com potencial uso para dessulfurização adsorptiva. Os trabalhos de Yang, Hernández-Maldonado e colaboradores no início dos anos 90 mostram que a zeólita AgY tinha excelente capacidade de remoção de compostos sulfurados de combustíveis fósseis. Yang e colaboradores (YANG; HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003) propõem que o principal fator que potencializa a forte adsorção do tiofeno na zeólita AgY é a interação via formação de complexo π . Nessa complexação há uma doação de densidade eletrônica do orbital π do tiofeno para o orbital vazio s do metal (doação σ) e, simultaneamente, uma doação de carga do orbital d do metal para o orbital π^* antiligante do tiofeno.

Outra explicação, em termos dos conceitos de ácidos e bases macias e duras, consegue justificar porque os sistemas de adsorção como AgY e CuY fornecem melhores resultados para adsorção de compostos organossulfurados (XUE *et al.*, 2005). Como os cátions Ag^+ e Cu^+ são ácidos moles, por possuírem baixa valência e alta polarizabilidade, eles interagem mais fortemente com bases macias, tal como pode ser considerado o tiofeno.

Nos trabalhos de Hernández-Maldonado e Yang sobre adsorção competitiva benzeno/tiofeno em zeólita AgY, eles também verificaram que apesar da boa capacidade de adsorção de tiofeno, essa zeólita apresentava baixa seletividade para interação com o mesmo na presença de um solvente com propriedades similares (elétrons π) como o benzeno (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003b). Corroborado pelos resultados de equilíbrio de adsorção em fase vapor de Takahashi *et al.* para benzeno e tiofeno, em que ambos são adsorvidos em quantidades similares (TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002), eles puderam explicar que a utilização de excesso de benzeno em seus experimentos foram determinantes para observação de baixa seletividade do AgY para com tiofeno, já que o benzeno compete com ele na complexação π com o metal. Entretanto, com a utilização de *n*-octano, composto não aromático, como solvente, a zeólita AgY, assim como outras zeólitas, se mostraram seletivas para a adsorção do tiofeno.

Explorando mais essa questão, a adsorção competitiva entre os compostos sulfurados e compostos aromáticos presentes no combustível é um

fator que deve ser levado em consideração nos estudos de novos sistemas para dessulfurização. No trabalho de Oliveira *et al.* foram avaliadas várias faujasitas com relação à seletividade da adsorção de tolueno e tiofeno. Foi observado que num sistema de competição, o tolueno era preferencialmente adsorvido nos materiais, mesmo que nos sistemas individuais a quantidade de tiofeno adsorvido fosse maior (OLIVEIRA *et al.*, 2009). Essa estranha observação pode ser justificada pelo fato de haver mais de um sítio de adsorção envolvido. A Figura 3.35, adaptada do artigo de Oliveira *et al.* mostra o decréscimo de concentração de enxofre em combustível com proporções de hexano/ciclohexano/tolueno em 40:40:20 nas zeólitas Y carregadas com alguns cátions de compensação. A faujasita AgY apresentou o melhor desempenho diante dessa configuração competitiva mesmo que tais valores tenham sido piores que os resultados para configurações isentas de tolueno apresentadas no mesmo trabalho.

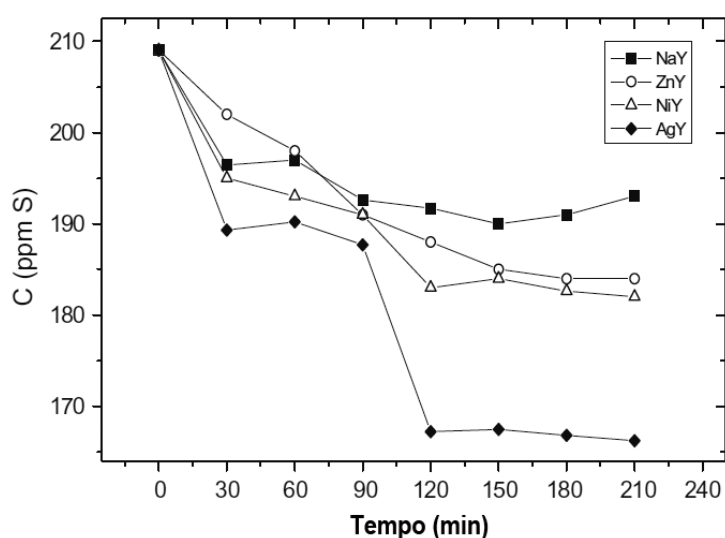


Figura 3.35: Evolução temporal do decréscimo da concentração de enxofre em combustível modelo (hexano/ciclohexano/tolueno 40:40:20) devido à adsorção em quatro zeólita MY. (Adaptado de Oliveira *et al.*).

Na obtenção das estruturas otimizadas para AgY utilizamos a base SDD. O conjunto de funções de base SDD combina as bases de Dunning-Huzinaga (D95) para os átomos leves e o pseudo-potencial SDD para os átomos pesados (S e Ag). Isto fornece maior flexibilidade para a função de onda comparada, por exemplo, às funções de base de Pople que restringem as funções *s* e *p* a terem mesmos expoentes (JENSEN, 2007). Os resultados estruturais obtidos do

método ONIOM(PBE1PBE/SDD:HF/3-21G:UFF=QEQ) são apresentados nas Figura 3.36, Figura 3.37 e Figura 3.38.

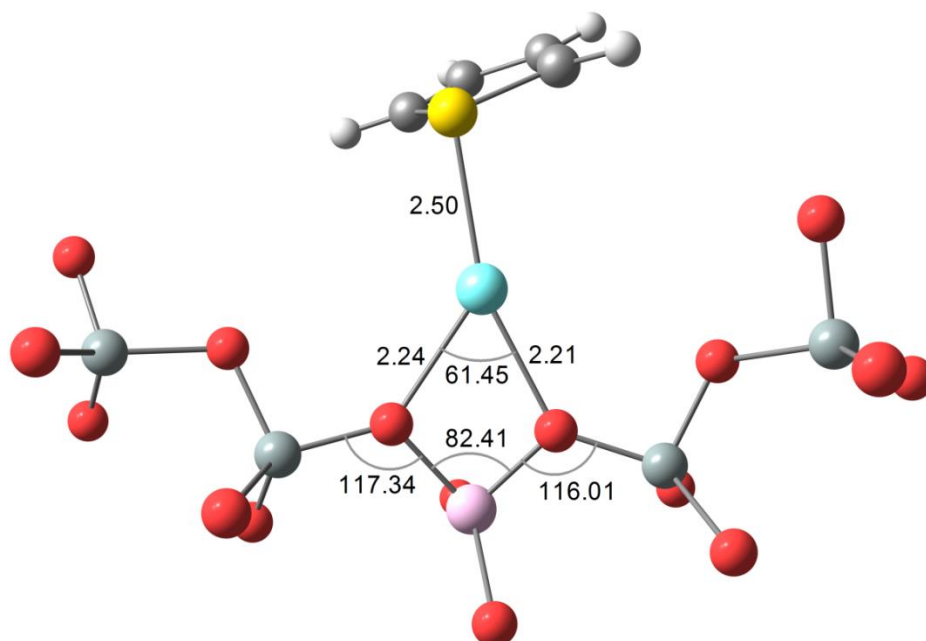


Figura 3.36: Estrutura do complexo zeólita AgY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial $\eta^1\text{S}$ com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

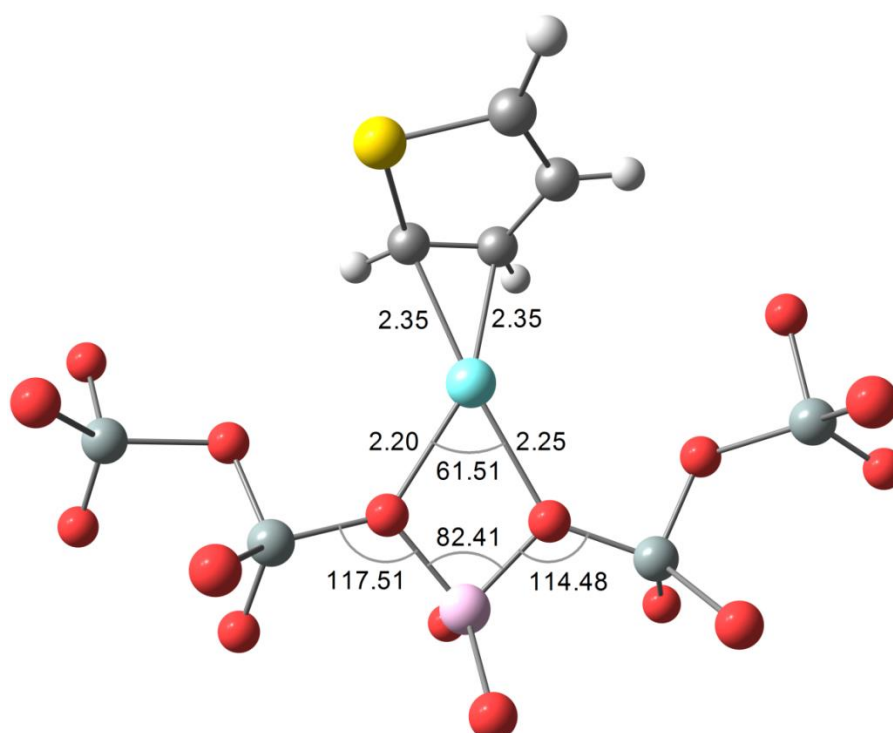


Figura 3.37: Estrutura do complexo zeólita AgY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^2 com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

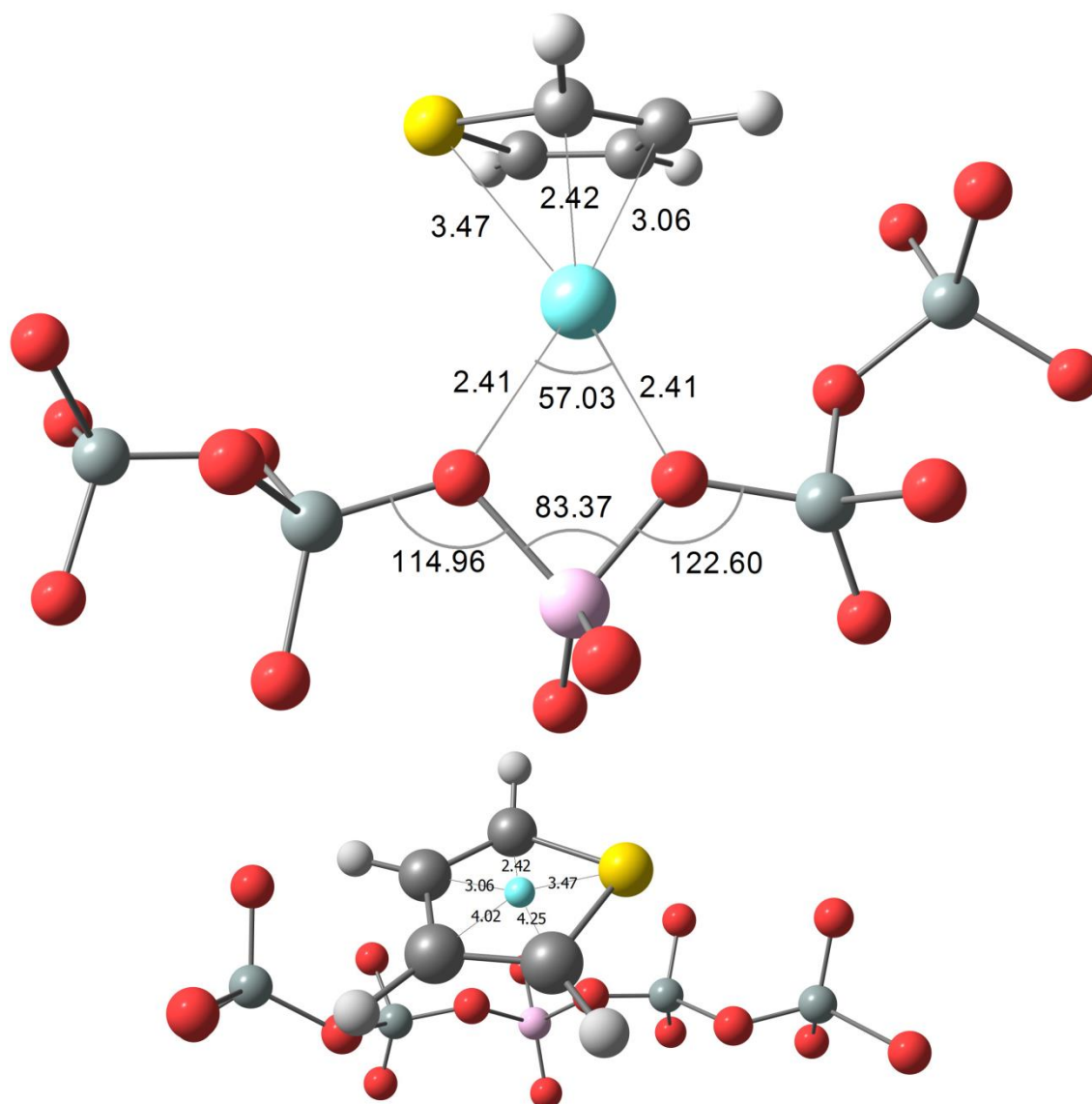


Figura 3.38: Estrutura do complexo zeólita AgY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^5 com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas, abaixo detalhe da mesma estrutura em outra orientação. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

As estruturas obtidas com as coordenações iniciais $\eta^1\text{S}$ e η^2 indicam que ambos os modos de adsorção são conservados no ambiente químico da zeólita AgY. Entretanto, a estrutura obtida partindo-se do modo de coordenação η^5 parece ser melhor caracterizada como um modo que combina $\eta^1\text{S}$ e η^2 . Realizamos outra determinação da estrutura do complexo zeólita AgY-tiofeno com coordenação inicial η^5 utilizando a base LANL2DZ para os átomos da camada *high* visando determinar a dependência da estrutura calculada com o aumento no número de funções de base. A estrutura obtida (Figura 3.38) mostra que a coordenação inicial η^5 muda inequivocamente para η^2 , ou seja, para uma estrutura muito similar àquela apresentada na Figura 3.37.

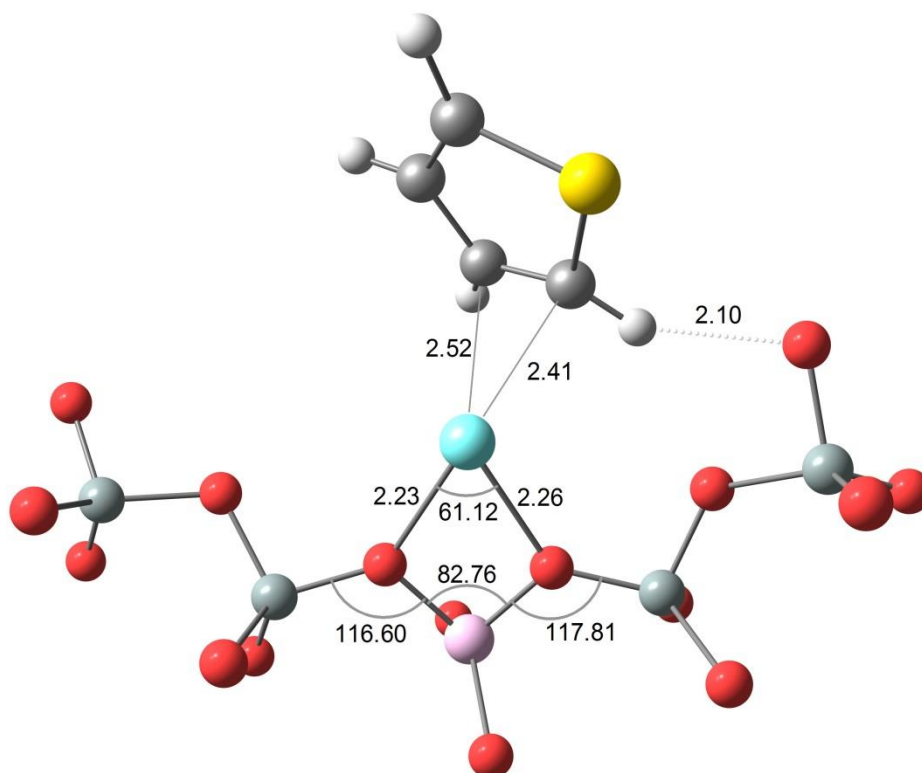


Figura 3.39: Estrutura do complexo zeólita AgY-tiofeno obtida a partir do modo de coordenação inicial η^5 com o modelo Z40-5T e método ONIOM com a base LANL2DZ na camada *high*. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

No trabalho de Lee *et al.* a adsorção de compostos sulfurados em zeólitas foi estudada utilizando modelos com dois tetraedros tratados com o método DFT B3LYP/6-311+G(2d,p).

Como se pode ver na Figura 3.40, com este modelo tão compacto temos uma maior percepção, em comparação com nossos resultados, de como a negligência dos efeitos da rede cristalina no sítio de adsorção afeta substancialmente as estruturas calculada. Em nossos modelos, os agregados são bem maiores e são consideradas as contribuições da rede cristalina na obtenção das estruturas

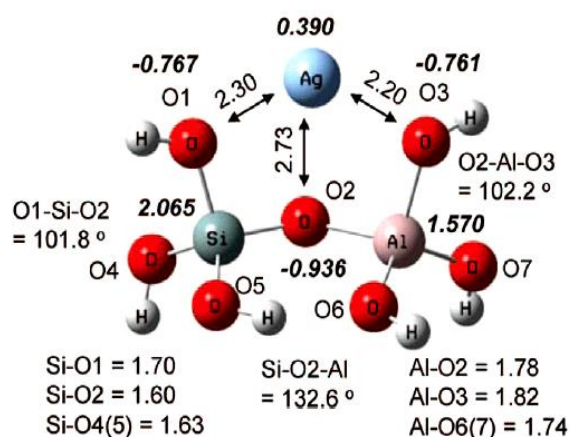


Figura 3.40: Detalhe da estrutura obtida com o modelo $Ag(HO)_3SiOAl(OH)_3$ por D. Lee *et al.*, 2008. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

adsorvente-adsorbato, as quais são consistentes com o tamanho do modelo e com o conjunto de funções bases. Note ainda que a simetria do agregado

utilizado (3T, 5T e 7T) é importante para manter o íon de prata na região de maior densidade de carga negativa, isto é, próxima ao tetraedro com alumínio. Além disso, o modelo utilizado (Z40-5T) tem uma rede tetraédrica compatível com o tamanho da cavidade zeolítica e, portanto, melhor adaptada para a adsorção de compostos sulfurados grandes.

Para entender melhor como o cátion de compensação prata se relaciona e interage com os tetraedros da zeólita e o tiofeno simultaneamente, podemos observar alguns resultados obtidos anteriormente em nosso grupo de pesquisa para esses materiais. Nos cálculos realizados para um modelo de rede contendo apenas duas células unitárias (2Cages), já apresentado neste trabalho, os modelos com 1 e 3 tetraedros na camada *high* foram empregados e forneceram estruturas entre Ag^+ e os átomos de oxigênios do tetraedro AlO_4 bem simétricas em alguns casos. No entanto, em situações onde ocorria a formação de complexo quadrado plano distorcido, havia um distanciamento de uma das ligações Al-O na posição *trans* e a diminuição de uma ligação Ag-C indicando um efeito *trans* na formação do complexo. Esta estrutura quadrado-plana distorcida ocorre entre o íon prata e os carbonos do anel do tiofeno e os átomos de oxigênio do tetraedro AlO_4 . Note que com o aprimoramento do modelo, a formação do complexo quadrático plano ocorre praticamente sem deformação no modo de complexação η^2 conforme ilustrado na Figura 3.37. Com o aprimoramento do conjunto de funções de base (SDD para LANL2DZ), a estrutura quadrado-plana torna-se distorcida devido à interação de ligação de hidrogênio SC-H...O (Figura 3.36.). Aqui seria importante comparar as distâncias Ag-O antes e depois da complexação com tiofeno. Espera-se que com a complexação, as distâncias Ag-O devem aumentar devido ao aumento da densidade eletrônica no íon Ag^+ . Esse aumento pode ser utilizado como um descritor da força da ligação do tiofeno ao sítio catalítico. Esse descritor pode ser utilizado nas outras zeólitas e, assim, estabelecer comparações entre esses adsorventes.

Das estruturas obtidas aplicamos a equação 1 na determinação da energia de adsorção de tiofeno na AgY a partir das energias (*single-point*) das espécies separadas. A Tabela 3.6 apresenta estes resultados para diferentes bases utilizadas com o método PBE1PBE e o modelo com 12 tetraedros (Z40-12T).

Tabela 3.6: Energias de adsorção (kcal/mol) do tiofeno na zeólita AgY calculadas com o modelo Z40-12T e o funcional PBE1PBE com as funções de base SDD, DZVP e LANL2DZ.

Modo inicial	Energia de adsorção (kcal/mol)		
	SDD	DZVP	LANL2DZ
$\eta^1\text{S}$	23,99	17,66	20,13
η^2	38,63	26,50	33,73
$\eta^{5\text{ a)}}$	32,54	21,35	29,51
$\eta^{5\text{ b)}}$	32,66	24,32	30,44

a) Resultados obtidos com a estrutura otimizada com a base LANL2DZ; b) Resultados obtidos com a estrutura otimizada com a base SDD.

O resultado experimental para a adsorção de tiofeno na zeólita AgY obtido das isotermas de adsorção variou de 21,3 a 21,5 kcal/mol (TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002). Tal valor está em boa concordância com os resultados obtidos com o método PBE1PBE/DZVP. Este conjunto de bases utiliza duas funções com diferentes expoentes (duplo-zeta) para tratar os elétrons de valência além de funções de polarização, e todos os elétrons do sistema são tratados explicitamente. A base LANL2DZ também tem qualidade duplo-zeta, mas utiliza potenciais efetivos do caroço para representar os elétrons internos dos átomos pesados, assim como a base SDD que emprega o conjunto de bases DV95 com pseudopotenciais relativísticos Stuttgart-Dresden. Dessa maneira, o tratamento explícito de todos os elétrons do sistema parece ser importante na determinação das energias para o cálculo da energia de adsorção para os diferentes modos de coordenação.

Da comparação quantitativa entre as zeólitas HY, NaY e AgY, percebemos que as energias de adsorção do tiofeno na AgY são bem mais significantes do que para as demais zeólitas. De fato, essas diferenças eram esperadas, pois o íon Ag^+ possui elétrons na camada d que contribuem para a complexação do tiofeno devido às interações de campo ligante, que estão ausentes nos outros íons (H^+ e Na^+).

Para verificar a eficiência na retenção de compostos sulfurados alifáticos na zeólita AgY utilizamos como exemplo o propanotiol. Isso é importante se verificar, pois nessa espécie os elétrons π estão ausentes, diferente do caso do anel tiofênico. E ainda assim, é essencial avaliar a versatilidade do material quanto a diferentes espécies de compostos sulfurados que ele pode adsorver e remover do combustível.

O procedimento aplicado foi semelhante ao adotado nos dois cálculos anteriores correspondentes. A diferença aqui é que a base SDD, por motivos já detalhados anteriormente, foi utilizada na camada *high* do modelo Z40-5T para a obtenção das estruturas. Na Figura 3.41 podemos observar a geometria obtida para o único modo de adsorção possível (η^1S).

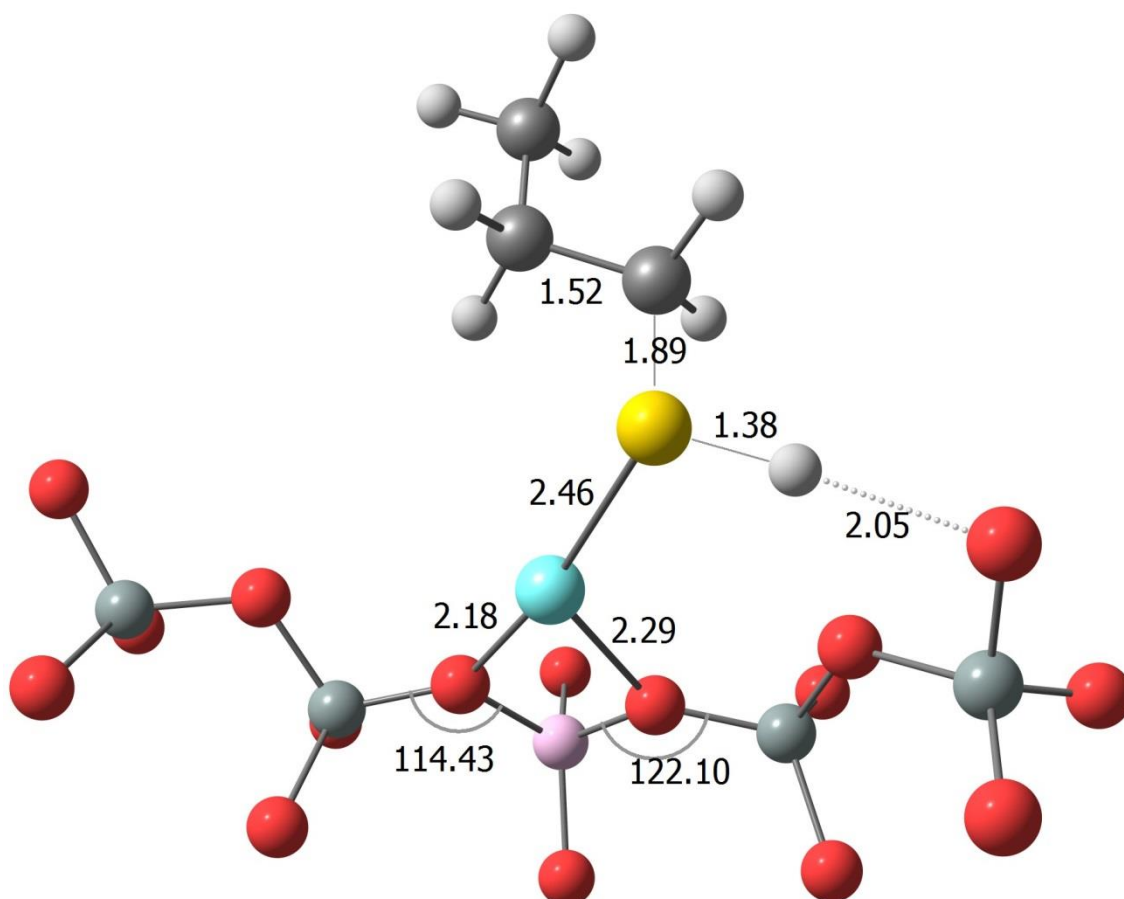


Figura 3.41: Estrutura do complexo zeólita AgY-propanotiol (modo η^1S) obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

Neste resultado observamos que a interação direta entre o cátion Ag^+ e o enxofre ocorre de forma clara e inclusive com a colaboração de uma ligação de hidrogênio S-H com o oxigênio da rede zeolítica. A adsorção parece ter uma tendência à pré-dissociação, pois a estrutura do propanotiol apresenta distâncias de ligação pouco maiores que os valores experimentais de cristalografia de raios-X e difração de nêutrons para o etanotiol C-S, S-H e C-C iguais, respectivamente, a 1,83, 1,35 e 1,53 Å (LIDE, 2007), as quais diferem das respectivas ligações (1,89, 1,38 e 1,52 Å) calculadas para o propanotiol adsorvido. Entretanto, realizando o cálculo para a molécula de propanotiol isolada com as bases SDD (utilizada no cálculo ONIOM) e DZVP, obtivemos valores de distâncias de ligação

C-S iguais, respectivamente, a 1,89 e 1,83 Å. Dessa maneira, notamos que a base SDD parece superestimar a distância da ligação carbono-enxofre nos fazendo ter a ideia de pré-dissociação. Apesar de não termos encontrado artigos na literatura que observassem a dissociação de um tiol em zeólitas MY por modelagem molecular é citado em alguns artigos a capacidade que as zeólitas MY carregadas com cátions de metais de transição ou alcalinos terrosos têm de clivar a ligação C-S e/ou S-H de tiois (GARCIA; LERCHER, 1991, 1992; SOSCÚN; CASTELLANO; HERNÁNDEZ, 2004; ZIOLEK; SUGIOKA, 2000).

Tabela 3.7: Energias de adsorção (kcal/mol) do propanotiol na zeólita AgY calculadas com o modelo de 12 tetraedros (Z40-12T) e o funcional PBE1PBE e diferentes funções de base no modo de coordenação $\eta^1\text{S}$.

Energia de adsorção (kcal/mol)		
SDD	DZVP	LANL2DZ
41,26	30,06	36,80

Como não temos uma energia experimental de adsorção de propanotiol nesta zeólita, não há como comparar quantitativamente aos valores obtidos. Porém, uma avaliação qualitativa pode ser feita com os resultados obtidos por Lee e colaboradores (LEE; KIM; *et al.*, 2008) para a adsorção do dimetil sulfeto ($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$) na zeólita AgY, modelada por dois tetraedros, cujos valores das energias de adsorção variaram entre 19,1 e 23,6 kcal/mol. Os valores calculados com nossos modelos apresentam energias de adsorção maiores, possivelmente devido ao número maior de tetraedros considerados, bem como a inclusão dos efeitos da rede cristalina.

3.4 Zeólita Cu(I)Y

O cátion de cobre, assim como a prata, possui a camada eletrônica d disponível para possíveis interações com os orbitais π de um anel aromático na adsorção desses tipos de moléculas, além de estabilização da coordenação pelo campo ligante. Além disso, o cobre ainda pode formar ligações σ através das interações entre os orbitais p dos ligantes com o seu orbital vazio s. Logo, espera-se que a capacidade adsortiva desse íon em uma rede cristalina microporosa de compostos sulfurados seja excelente e promissora, visando a dessulfurização profunda de combustíveis fósseis. O grupo de Yang explorou experimentalmente de maneira bem detalhada as capacidades desses materiais durante a década passada, e com relevante sucesso. Pelas suas observações a

essência de interação dessas espécies é regida pela complexação π ilustrada na Figura 3.42.

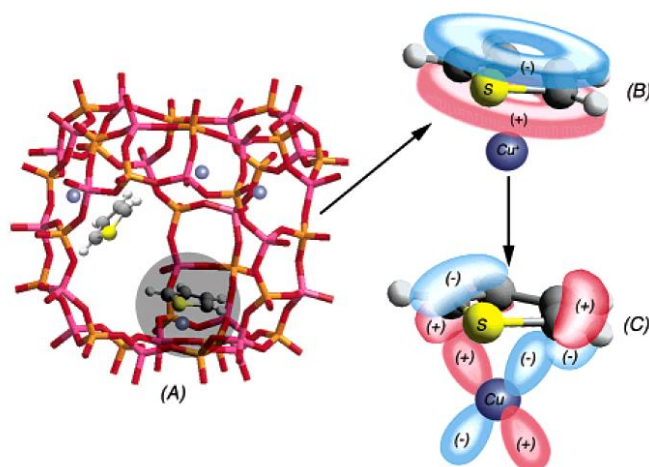


Figura 3.42: (A) Detalhe do poro da Faujasita e íons cobre ocupando o sítio II. (B) Ilustração da interação de doação σ dos elétrons π do anel tiofênico para o orbital 4s do Cu(I); (C) Ilustração da interação de retrodoação $d-\pi^*$ dos elétrons dos orbitais 3d do cobre para o orbital antiligante π^* do anel tiofênico. Adaptada de (HERNÁNDEZ-MALDONADO; STAMATIS; YANG, 2004).

Também é necessário ressaltar a seletividade que a faujasita de cobre têm em adsorver moléculas organossulfuradas em detrimento à presença de outras moléculas orgânicas aromáticas no meio. Na curva de competição da Figura 3.43 pode-se perceber que na presença de um solvente aromático neste caso o benzeno, as zeólitas NaY e AgY alcançam a saturação rapidamente. Ambos adsorventes demonstram baixa seletividade para adsorção de moléculas de tiofeno, tanto que apresentam valores de capacidade de adsorção de tiofeno na saturação de 0,10 (NaY) e 0,17 (AgY) mmol/g. Entretanto, a zeólita Cu(I)Y mostra uma maior seletividade com uma capacidade de adsorção de tiofeno maior que 0,5 mmol/g.

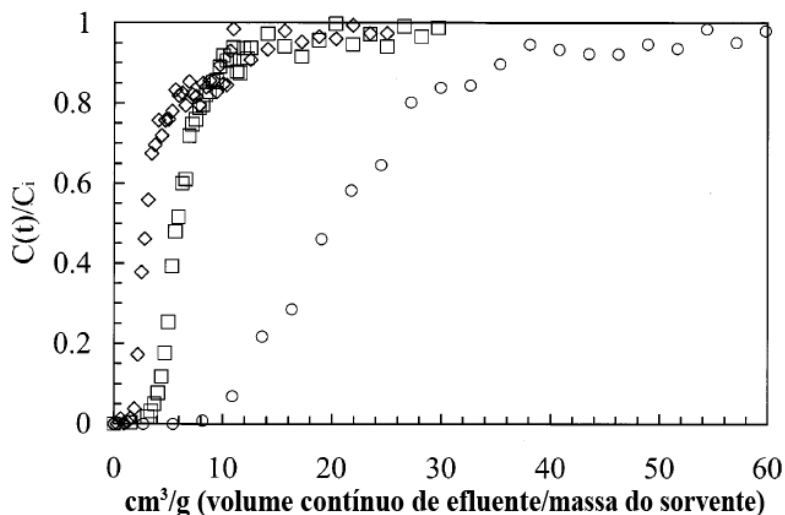


Figura 3.43: Curva de competição da adsorção de tiofeno em leito fixo nos adsorventes AgY(□), NaY(◇) e Cu(I)Y(○), numa concentração líquida de 2000 ppmw (C_i) de tiofeno em benzeno na temperatura ambiente. Adaptado de (HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2003b).

Talvez um dos maiores problemas com a utilização do cátion Cu(I) em dessulfurização esteja relacionada à fácil conversão entre os cátions de cobre mono, Cu(I), e divalentes, Cu(II). Experimentalmente, a faujasita de Cu(I) é preparada por troca iônica entre o precursor NaY numa solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, em que na sequência o Cu(II) é reduzido a Cu(I), como reportado por Larsen *et al.*, utilizando atmosfera de hélio em temperaturas de 423 a 500 °C por 1 hora (LARSEN *et al.*, 1994). Resultados experimentais deste trabalho estão reportados na Figura 3.43, de Hernández-Maldonado e Yang para Cu(I)Y. É importante mencionar o trabalho de Mingels e colaboradores (MINGELS; ENÖDY; VANSANT, 1988) que realizaram a adsorção de tiofeno, na presença de benzeno como solvente, porém para a faujasita de cobre não reduzida, isto é, na zeólita Cu(II)Y, e observaram a disparidade na capacidade de adsorção de ambos os materiais. Enquanto que a capacidade de adsorção de tiofeno do Cu(I)Y de Hernández-Maldonado e Yang era de 0,5 mmol/g numa concentração líquida de 2000 ppmw de tiofeno em benzeno, a capacidade da zeólita Cu(II)Y de Mingels *et al.* era de 0,2 mmol/g numa concentração líquida de 4320 ppmw de tiofeno em benzeno. Este último resultado é, efetivamente, bem mais baixo que o desempenho da Cu(I)Y e ilustra a importância do número de oxidação do íon de compensação de carga. Uma possível justificativa para essa diferença é que o Cu(II) não consegue interagir com o tiofeno por meio de complexação π . De fato, as estruturas das zeólitas Cu(I)Y e Cu(II)Y não são bem determinadas e na literatura ainda há uma discussão sobre as interações e estruturas do tiofeno

com essas zeólitas. Alguns trabalhos indicam que o sítio SI da zeólita Y é o mais ocupado pelos cátions de cobre, seguidos pelos sítios SII e SIII (DRAKE *et al.*, 2006; PALOMINO *et al.*, 2000; REJMAK; SIERKA; SAUER, 2007). O sítio SI, tal como se pode observar na Figura 2.1, possui impedimento estérico para a acomodação de moléculas sulfuradas grandes como o tiofeno e o propanotiol. Logo, para verificar o efeito dos sítios de adsorção neste caso realizamos cálculos considerando os dois sítios, SII e SIII, com maior probabilidade de presença de cátions e que poderiam acomodar de maneira eficiente um composto volumoso como o tiofeno.

Já discutimos superficialmente que o cobre pode ter dois estados de oxidação na faujasita Y, e que isso era uma preocupação dos procedimentos experimentais, já que o Cu(I)Y, mais eficiente na dessulfurização, só pode ser sintetizado a partir de uma redução da Cu(II)Y. Não expandimos nosso trabalho para os cálculos teóricos da adsorção de tiofeno e propanotiol na Cu(II)Y porque é um sistema complicado de se tratar. Primeiro porque o íon Cu^{2+} tende a formar clusters na rede tetraédrica, segundo porque ainda não se tem noção de onde esses cátions preferem se posicionar na estrutura do cristal, e terceiro por se um íon com camada eletrônica aberta ($3d^9$), o que causa dificuldades nos cálculos quânticos.

Tendo ciência dessas observações, estávamos interessados em explorar melhor como ocorre a adsorção do sulfurado aromático tiofeno na zeólita Cu(I)Y. Utilizamos o mesmo modelo relatado anteriormente para as outras zeólitas, ou seja, uma estrutura de muitos átomos tratados com o método ONIOM de três camadas, em que na camada *high* foram considerados cinco tetraedros da rede cristalina próximos ao sítio de adsorção, além do cátion Cu(I) e o tiofeno. Dessa maneira, a otimização de geometria foi realizada com o método ONIOM(PBE1PBE/SDD:HF/6-31G(d):UFF=QEQ). Partindo de um modo de coordenação inicial $\eta^1\text{S}$, a seguinte estrutura foi obtida.

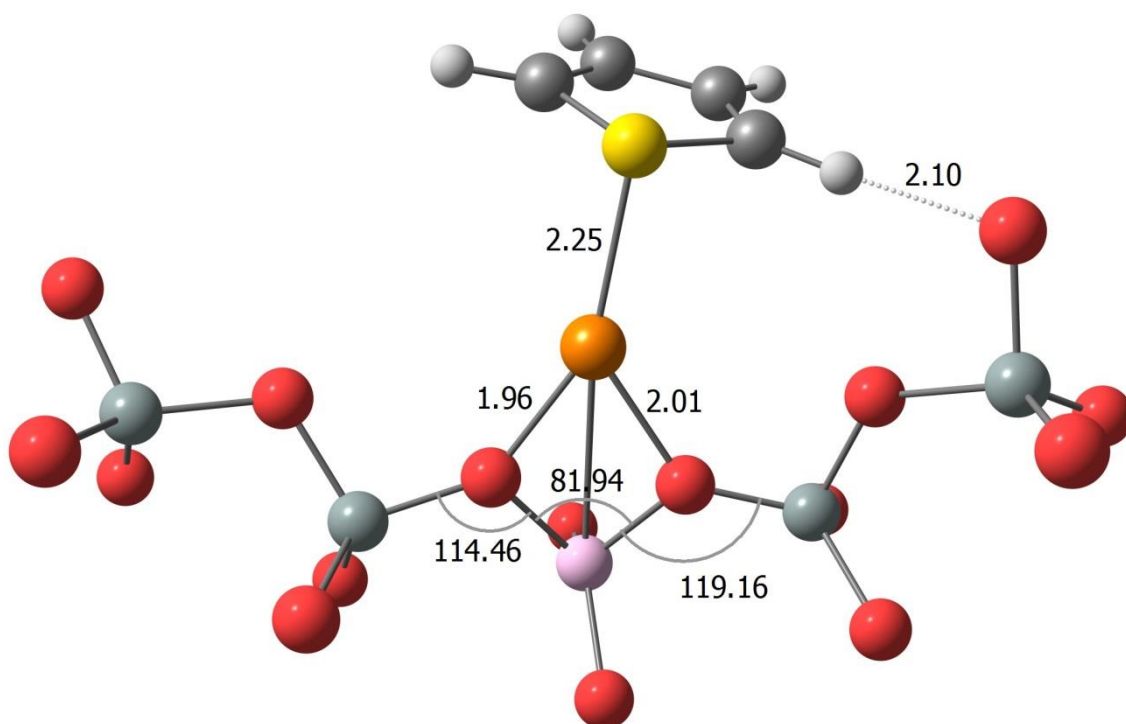


Figura 3.44: Estrutura do complexo zeólita Cu(I)Y-tiofeno (modo inicial η^1S) obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM(SDD) com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

Verificamos que a coordenação inicial é mantida com o íon de cobre interagindo diretamente com o átomo de enxofre do anel. O cobre se mantém quase simetricamente posicionado na região de maior densidade eletrônica localizada no tetraedro AlO_4 . A leve assimetria observada deve-se à formação de uma ligação de hidrogênio $C-H \cdots O$ (zeólita).

Avaliando o modo η^2 em que o cátion está numa região de interação com a ligação dupla do anel tiofênico, devemos esperar uma interação mais forte que no caso do modo η^1S por causa da possibilidade de doação dos elétrons d do cobre para o orbital antiligante π^* do tiofeno. A estrutura obtida para a adsorção do tiofeno em modo η^2 é mostrada na Figura 3.45.

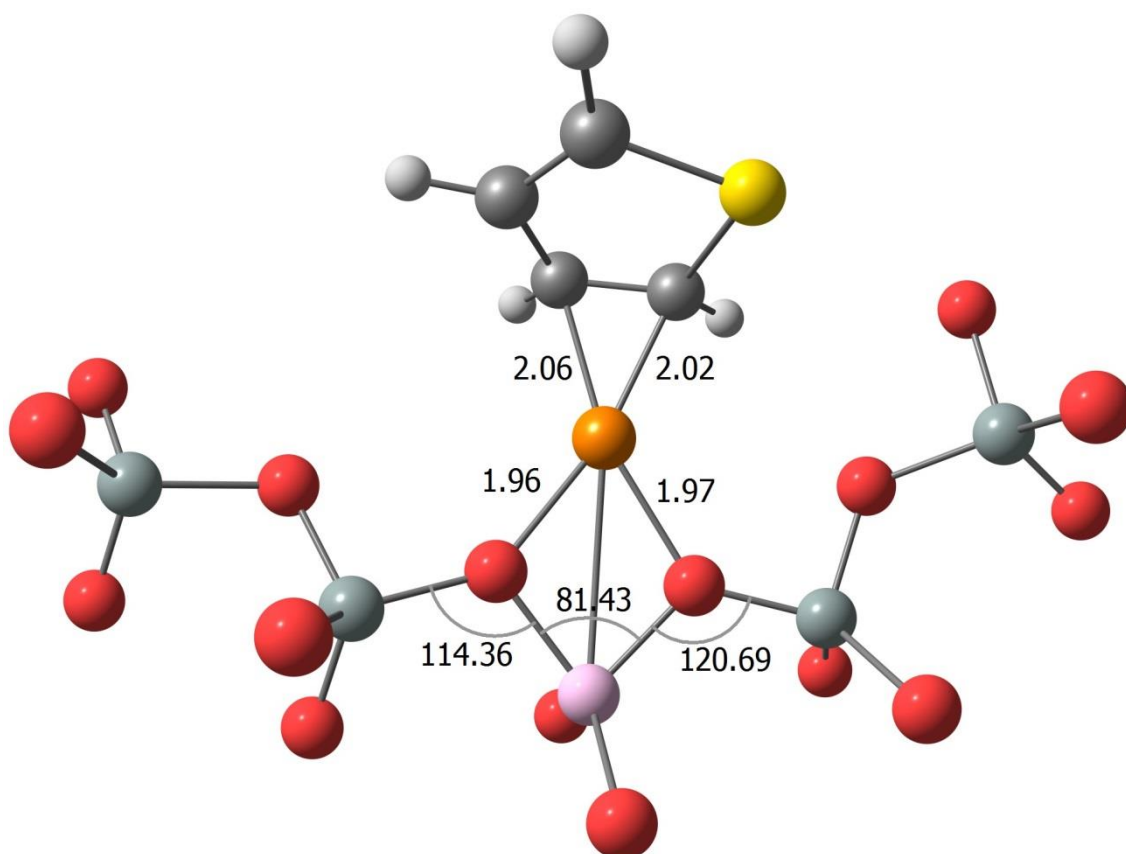


Figura 3.45: Estrutura do complexo zeólita Cu(I)Y-tiofeno (modo inicial η^2) obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM(SDD) com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em ° (grau) e a separação decimal por ponto.

O modo η^2 é mantido e o cátion de cobre adquire número de coordenação 4 com geometria quadrática plana pouco distorcida. Isso mostra uma interação eficiente entre o sistema π do tiofeno e o íon Cu(I), possivelmente através de estabilização pelo campo ligante.

Outra geometria de adsorção estudada foi o modo η^5 em que o íon cobre interage inicialmente com todos os átomos do anel tiofênico. A estrutura obtida está ilustrada na Figura 3.46.

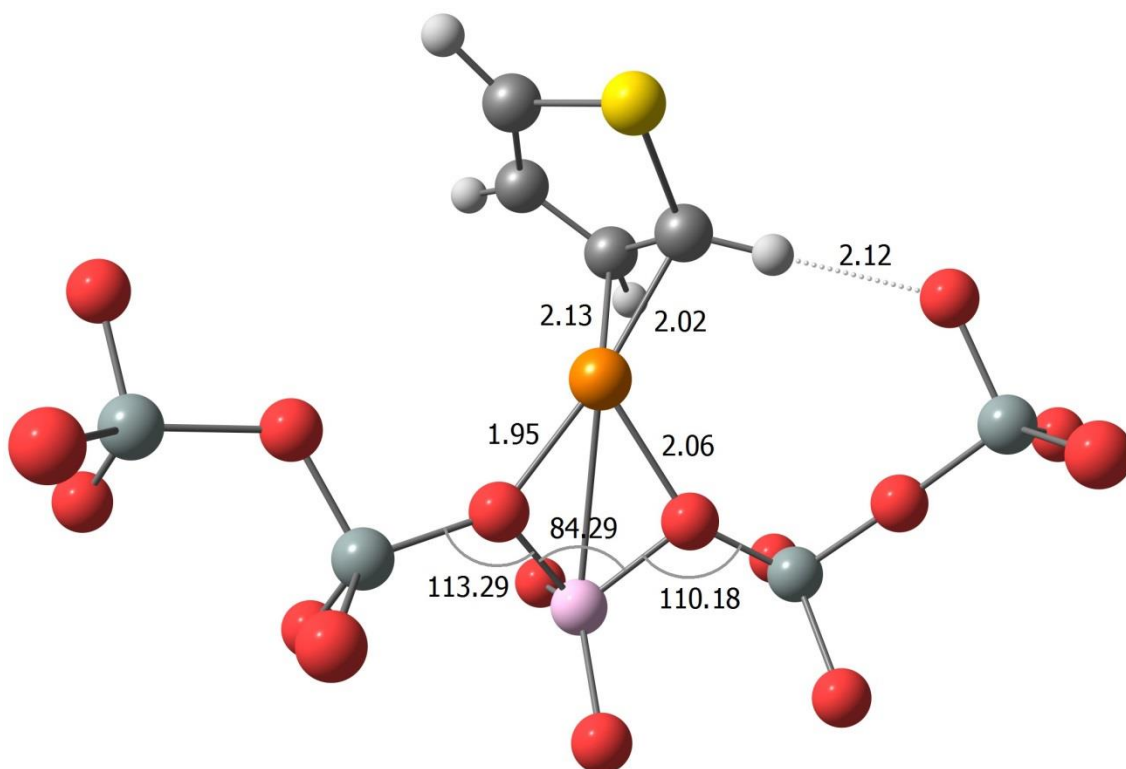


Figura 3.46: Estrutura do complexo zeólita Cu(I)Y-tiofeno (modo inicial η^5) obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM(SDD) com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

Analisando a Figura 3.46 notamos a mudança do modo de coordenação inicial η^5 para o modo η^2 , em similaridade com a estrutura da Figura 3.45. Consta-se então que o modo η^2 é preferencial na adsorção de tiofeno em Cu(I)Y.

Para a determinação das energias de adsorção realizamos cálculos de energia (*single-point*) das espécies separadas com diversas bases utilizando o modelo com 12 tetraedros (Z40-12T), o modelo que inclui no cálculo da camada *high* todos os átomos das camadas *high* e *medium* utilizadas no modelo para a obtenção das estruturas. A Tabela 3.8 resume os valores obtidos destes cálculos.

Tabela 3.8: Energias de adsorção (kcal/mol) do tiofeno na zeólita Cu(I)Y calculadas com o modelo de 12 tetraedros (Z40-12T) e o funcional PBE1PBE e diferentes funções de base e modos de coordenação iniciais.

Modo	Energia de adsorção (kcal/mol)				
	6-31+G(2df,2p)	DZVP	LANL08	LANL2DZ	SDD
η^1S	33,15	27,32	34,68	31,94	27,71
η^2	41,73	44,86	45,48	41,18	46,65
η^5	34,84	44,53	45,69	41,91	47,29

Primeiramente é importante notar que as maiores energias de adsorção são aquelas envolvendo a ligação dupla do anel tiofênico (modo η^2), ou seja, aquelas em que há participação dos orbitais d e π^* na interação adsorbato-adsorvente. Outra característica que se percebe é que as energias relativas aos modos iniciais η^2 e η^5 , já que as estruturas finais apresentam modo η^2 e são bem similares. Ambos fatores fortalecem o argumento de que há realmente uma preferência desse modo de coordenação como sendo a principal forma de interação entre a zeólita Cu(I)Y e o tiofeno. Notamos ainda da Tabela 3.8 que os valores das energias de adsorção têm fraca dependência com o conjunto de funções de base utilizado, principalmente para o modo preferencial η^2 .

Por outro lado, se comparamos os valores calculados com os dados da literatura para a energia de adsorção experimental de tiofeno neste material, observamos que há uma discrepância. Nos resultados de Takahashi *et al.*, a energia de adsorção experimental para o tiofeno em zeólita Cu(I)Y variou entre 20,8 a 22,4 kcal/mol (TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002; YANG; TAKAHASHI; YANG, 2001). Entretanto, não podemos esquecer que os resultados experimentais possuem uma forte dependência com o número de oxidação do cobre na rede cristalina e não há garantias de que todo cobre está como Cu(I) e que esta valência foi mantida durante as medições.

Liu *et al.* (LIU *et al.*, 2007) utilizaram métodos DFT com funcional PBE1PBE e conjunto de funções de base DNP e pseudopotencial no cálculo das energias de adsorção de tiofeno em Cu(I)Y, partindo dos modos de adsorção η^1S e η^5 . A energia de adsorção obtida para o modo η^1S foi de 20,5 kcal/mol e 26,6 kcal/mol para o modo inicial η^5 , que se rearranjou para o modo η^2 , tal qual como observado neste trabalho. Esses resultados computacionais estão boa concordância com os dados experimentais, principalmente para o modo η^1S .

Analisando nossos cálculos percebemos que pode haver efeitos de sobreposição de base na determinação da energia de adsorção do tiofeno na camada *high*. No caso da energia de interação entre duas moléculas A e B, podemos utilizar a correção do erro de sobreposição da base resolvendo a seguinte equação:

$$\Delta E_{int} = E_{AB}^{a\cup b}(AB) - E_A^a(A) - E_B^b(B),$$

em que a e b são as funções de bases associadas às moléculas A e B, respectivamente. Podemos perceber que se o conjunto de funções de base não for completo, haverá mais funções de base empregadas para o cálculo do complexo AB do que em seus dois monômeros separadamente. O erro ocorre quando a energia é superestimada no complexo, já que um dos monômeros utiliza as funções de base do outro para aprimorar sua própria função de onda (CRAMER, 2004).

A correção dos erros de superposição de base é uma das perspectivas deste trabalho, mas para se ter uma ideia mais forte de que tipos de erros podem estar influenciando nossos resultados desconsideramos a camada intermediária no cálculo das energias (single-point), isto é, utilizamos somente os 5 tetraedros da camada *high* do modelo para obtenção das energias de adsorção. Os resultados de energias de adsorção são mostrados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Energias de adsorção (kcal/mol) do tiofeno na zeólita Cu(I)Y calculadas com o modelo Z40-5T e o funcional PBE1PBE e diferentes funções de base e modos de coordenação iniciais.

Modo	Energia de adsorção (kcal/mol)		
	6-31+G(2df,2p)	DZVP	TZVP
η^1S	25,81	24,62	24,58
η^2	38,55	41,59	37,99
η^5	37,85	40,30	37,42

Verifica-se que os resultados para o modo η^1S estão agora próximos aos valores experimentais, entretanto, para modos iniciais η^2 e η^5 os valores calculados continuam relativamente elevados em comparação aos dados experimentais. O indicativo dessas observações é que o modo η^1S deve ser o modo preferido de interação. Entretanto, além dos problemas experimentais associados com as medidas das energias de adsorção conforme discutido anteriormente, observamos uma forte dependência dos valores calculados com o modelo utilizado para o cálculo das energias das espécies. Logo, utilizamos outro modelo, em que as estruturas foram obtidas adicionando-se à camada *high* os átomos correspondentes a todo sítio SII da zeólita Y (Figura 3.47). O tratamento foi realizado com método ONIOM em duas camadas. Na camada *high* utilizamos o método PBE1PBE/SDD e na camada *low* o método UFF=QEQ, mantendo o modelo Z40. Na Figura 3.48 estão apresentadas as estruturas obtidas destes cálculos.

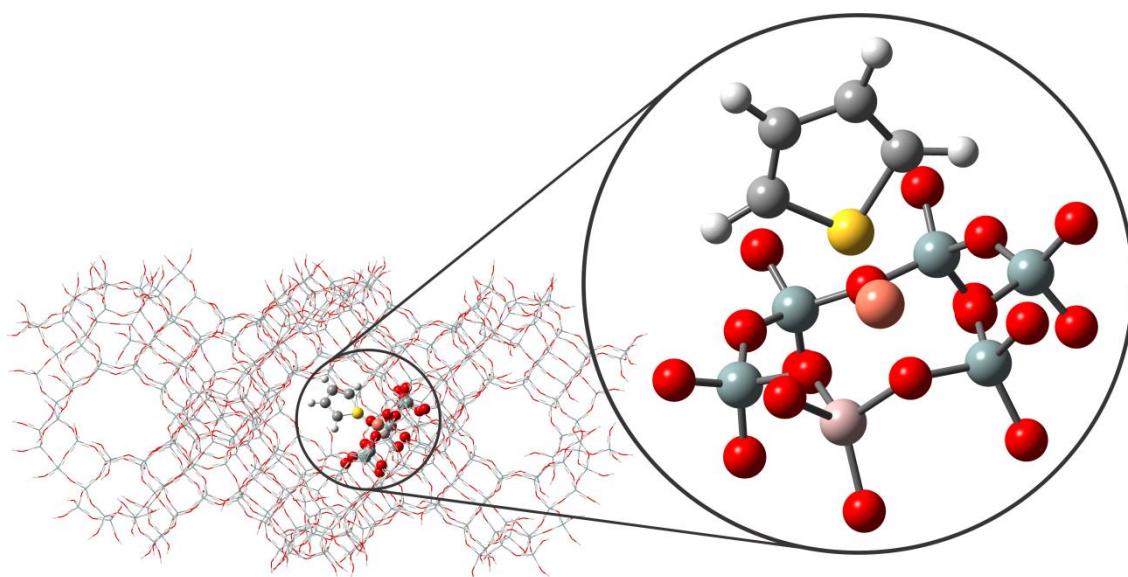


Figura 3.47: Detalhe no modelo Z40 do sítio SII utilizado nos novos cálculos ONIOM em duas camadas.

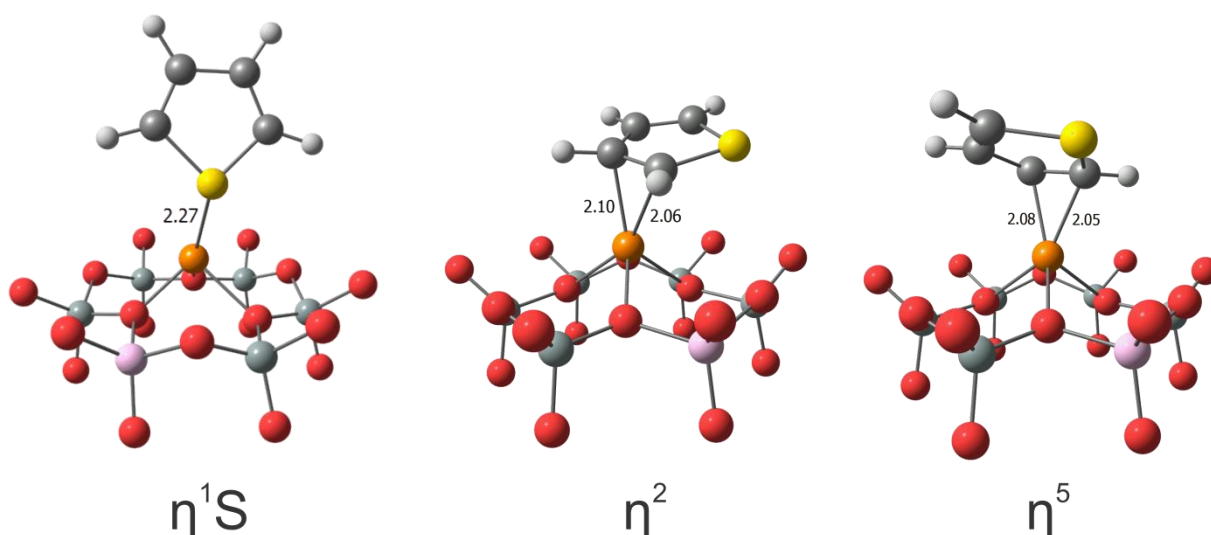


Figura 3.48: Estruturas dos complexos zeólita Cu(I)Y-tiofeno (modos iniciais η^1S , η^2 e η^5) obtidas com o modelo Z40-SII, em que todos os átomos do sítio SII da zeólita foram incluídos na camada *high* do método ONIOM com duas camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

Tal como verificado nos resultados do modelo anterior, o modo η^5 não é preservado, sendo rearranjado para o modo η^2 . As distâncias entre o cátion de cobre e os átomos do anel tiofênico também apresentam concordância com aquelas do modelo anterior para os seus respectivos modos de partida. O que pretendíamos originalmente observar destes resultados era se os valores das energias de adsorção teriam boa aproximação com os resultados da literatura. Realizamos os cálculos de energia (*single-point*) dessas estruturas e obtivemos os valores exibidos na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Energias de adsorção (kcal/mol) do tiofeno na zeólita Cu(I)Y calculadas com o modelo Z40-SII (6 tetraedros), em que todos os átomos do sítio SII da zeólita foram incluídos na camada *high* do método ONIOM com duas camadas, usando o funcional PBE1PBE e duas funções de base diferentes.

Modo	Energia de adsorção (kcal/mol)	
	LANL08	TZVP
$\eta^1\text{S}$	20,53	19,64
η^2	33,62	29,09
η^5	34,99	30,33

Analisando os resultados obtidos observamos que os valores para todos os modos de adsorção concordam bem com os resultados experimentais, principalmente para o modo $\eta^1\text{S}$. Novamente, devemos lembrar que os valores experimentais envolvem médias sobre todos os possíveis modos de coordenação, bem como dos sítios de adsorção.

Notamos que os resultados obtidos com o modelo do sítio II estão mais próximos dos valores experimentais que aqueles calculados com o modelo do sítio SIII, o que concorda com o relato de Rejmak e colaboradores. De acordo com seus experimentos de difração de raios-X e de nêutrons, os autores sugerem que o sítio SIII é mais instável que o SII em termos de alocação do cátion de cobre (REJMAK; SIERKA; SAUER, 2007). Considerando que a adsorção pode ocorrer em todos os sítios mais acessíveis da zeólita Y, ou seja, os SII e SIII, a comparação com a energia experimental nos indica que a adsorção no sítio SII deve ser preferencial.

O propanotiol também foi explorado no contexto da adsorção na zeólita Cu(I)Y. O método ONIOM(PBE1PBE/6-31+G(2df,2p):HF/6-31G(d):UFF=QEQ) foi empregado num modelo com cinco tetraedros na camada *high*, sete na camada intermediária e o restante da rede cristalina na camada *low*, tal qual para as zeólitas discutidas anteriormente. Como se pode verificar na Figura 3.49 a estrutura obtida está relacionada à interação direta entre o enxofre e o íon cobre do sítio de adsorção desta zeólita. Também se verifica certa proximidade do hidrogênio do composto alifático com o oxigênio tetraédrico indicando que essa ação recíproca contribui para a estabilidade do composto na região do sítio de adsorção.

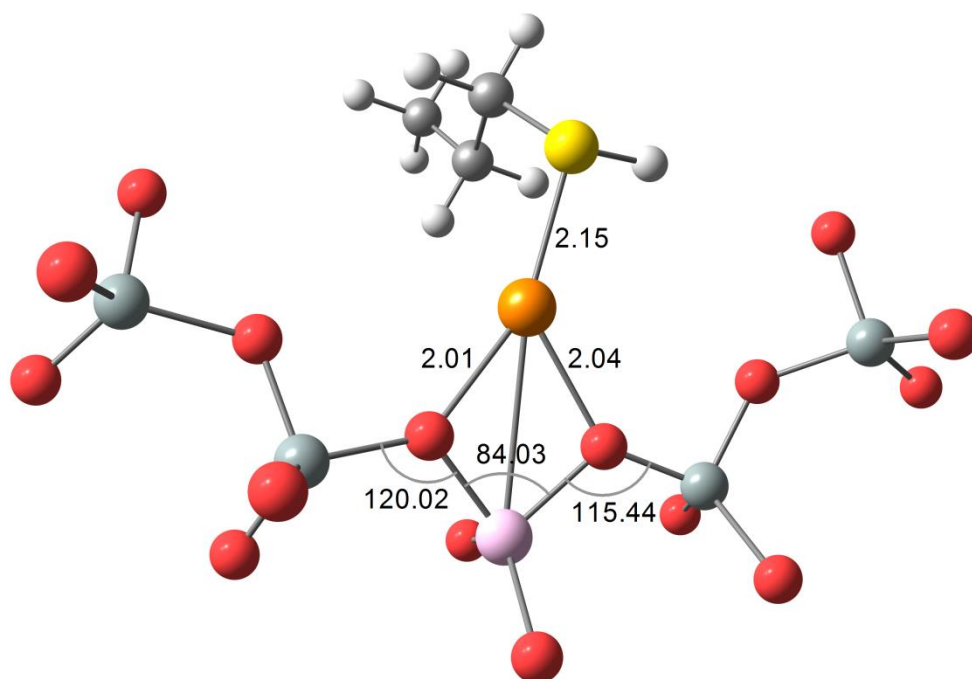


Figura 3.49: Estrutura do complexo zeólita Cu(I)Y-propanotiol (modo η^1S) obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

Para avaliar esse sistema em termos energéticos os cálculos de energia (single-point) foram realizados no modelo com 12 tetraedros (Z40-12T) na camada *high* e a equação 1 foi utilizada para calcular a energia de adsorção. A Tabela 3.11 apresenta os valores obtidos para diferentes funções de base.

Tabela 3.11: Energias de adsorção (em kcal/mol) do propanotiol na zeólita Cu(I)Y calculadas no modelo com 12 tetraedros (Z40-12T) e o funcional PBE1PBE para o único modo de coordenação η^1S .

Energia de adsorção (kcal/mol)	
6-31+G(2df,2p)	DZVP
44,32	45,72

Não há na literatura resultados experimentais nem computacionais para o sistema Cu(I)Y-propanotiol tal que possamos fazer comparações. Entretanto, realizamos cálculos do mesmo sistema, mas considerando como a camada *high* todos os átomos do sítio SII da zeólita. A energia de adsorção obtida com o ONIOM(PBE1PBE/DZVP:UFF=QEQ) foi de 31,20 kcal/mol. Esses resultados nos indicam que o posicionamento do cátion de compensação na zeólita é também fator determinante na adsorção dos compostos sulfurados.

3.5 Zeólita Zn(II)Y

Estudar zeólitas com cátions divalentes exige um pouco mais de detalhes quando consideramos, por exemplo, cátions Cu(II) que podem apresentar diferentes estados eletrônicos dependendo da geometria do complexo formado. Como primeiro estudo de cátions divalentes escolhemos o Zn(II) que apresenta camada fechada e, portanto, atua como Ag^+ e Cu^+ formando complexos π .

As zeólitas Zn(II)Y (diferentes razões Al/Si) têm sido muito bem exploradas na dessulfurização e apresentam resultados interessantes. Assim como a maioria das outras espécies, a Zn(II)Y pode ser sintetizada por meio da troca iônica de uma solução $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ com o sódio da NaY. Os resultados para a adsorção de compostos sulfurados para estes materiais se comparam às das melhores zeólitas já avaliadas (AgY e Cu(I)Y), possivelmente devido às interações π , tal como já discutido anteriormente.

Primeiramente calculamos a estrutura da zeólita Zn(II)Y com o método ONIOM de 3 camadas. Exatamente como nas modelagens anteriores, utilizamos 5 tetraedros, com o adsorvato e o cátion na camada *high*, 7 tetraedros compondo a camada intermediária e os outros átomos do ambiente cristalino da zeólita (modelo Z40) sendo tratados por mecânica molecular com o campo de força UFF e equilíbrio de cargas. É importante ressaltar que o modelo *high* para compensar a carga do íon Zn^{2+} possui dois tetraedros AlO_4 . A partir das estruturas da zeólita, foram determinadas as estruturas do complexo ZnY-tiofeno para os três modos de coordenação ($\eta^1\text{S}$, η^2 e η^5) e as estruturas obtidas serão discutidas em sequência. Estes cálculos foram realizados com o método PBE1PBE/SDD para a camada *high*, HF/6-31G(d) para a camada *medium*, e UFF=QEQ para a camada *low*.

Na Figura 3.50 está ilustrada a estrutura obtida a partir do modo inicial $\eta^1\text{S}$. Tal modo de interação é mantido sugerindo que, possivelmente, esta seja uma das geometrias preferenciais do composto aromático no ambiente químico zeolítico. Verifica-se também uma inclinação do anel para a região negativa do segundo tetraedro AlO_4 configurando interações de ligação de hidrogênio entre o tiofeno e os oxigênios da rede tetraédrica. A influência do tetraedro AlO_4 também é sentida pelo cátion Zn^{2+} , mesmo estando a uma certa distância dele. Ocorre um pequeno deslocamento do cátion para uma configuração entre AlO_4

e SiO_4 que permite a tetracoordenação do metal com os átomos da zeólita e o enxofre do tiofeno.

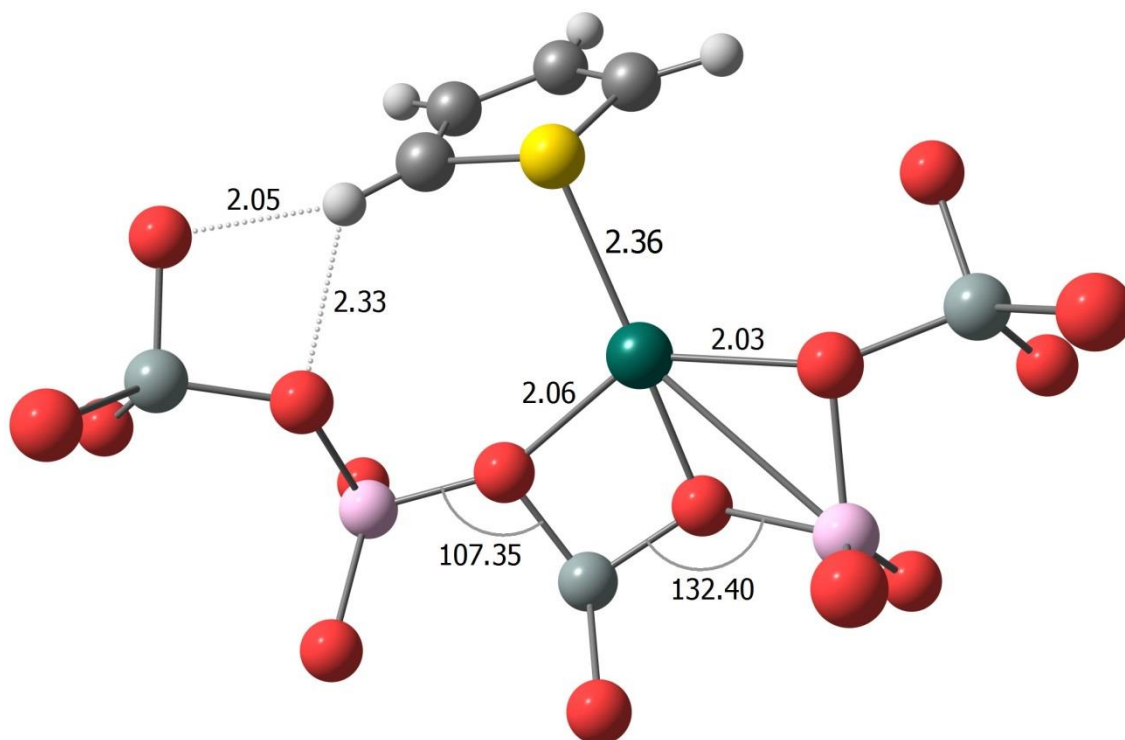


Figura 3.50: Estrutura do complexo zeólita Zn(II)Y-tiofeno (modo inicial $\eta^1\text{S}$) obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM(SDD) com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

O modo inicial η^2 é mantido durante o processo de otimização da geometria conforme podemos perceber na Figura 3.51. Entretanto, diferentemente dos íons Ag(I) e Cu(I) , a geometria de coordenação assemelha-se à tetraédrica, quando consideramos a coordenação com os dois átomos da rede zeolítica mais próximos.

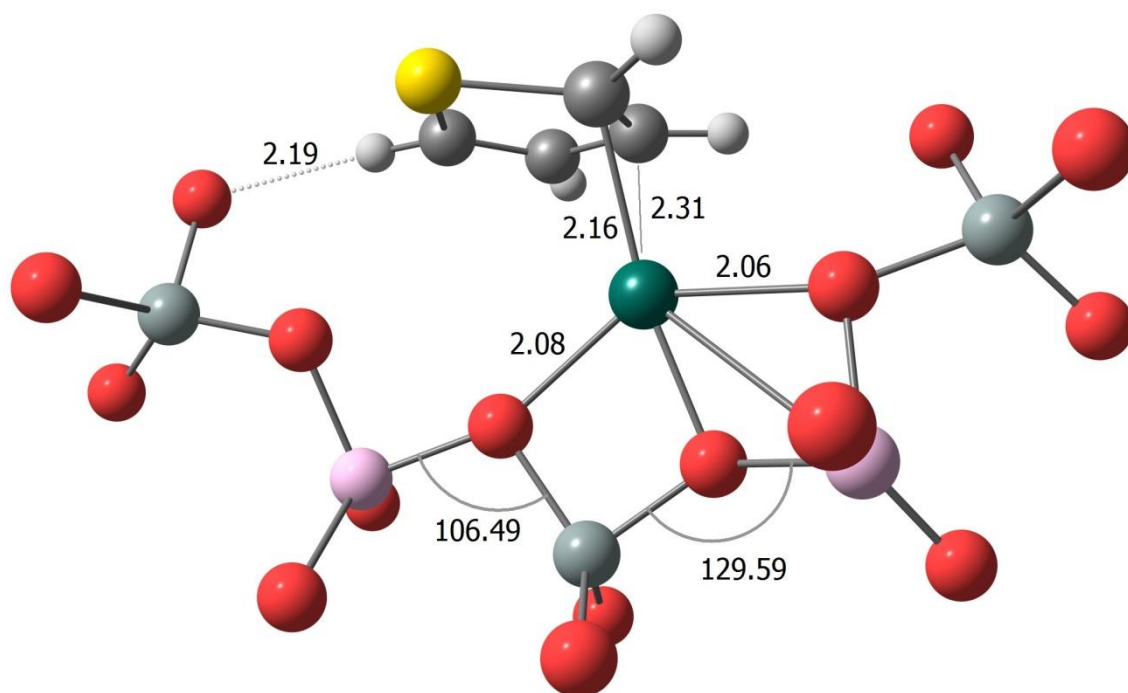


Figura 3.51: Estrutura do complexo zeólita Zn(II)Y-tiofeno (modo inicial η^2) obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM(SDD) com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em ° (grau) e a separação decimal por ponto.

Para o modo inicial η^5 , mais uma vez, tal geometria não foi mantida na estrutura final, rearranjando-se para o modo η^2 . É interessante notar, como observado na Figura 3.52, que a inclinação do anel tiofênico é mais proeminente neste caso, e que as distâncias entre os carbonos do anel e o zinco são pouco maiores que aquelas obtidas no modo inicial η^2 . Observa-se também o menor deslocamento, comparado aos outros, do cátion de zinco na direção do segundo tetraedro de alumínio, cuja influência de carga negativa já está sendo compensada em parte pelo hidrogênio do tiofeno, com a formação de uma ligação de hidrogênio C-H...O muito forte se considerada a curta distância H...O = 179 pm.

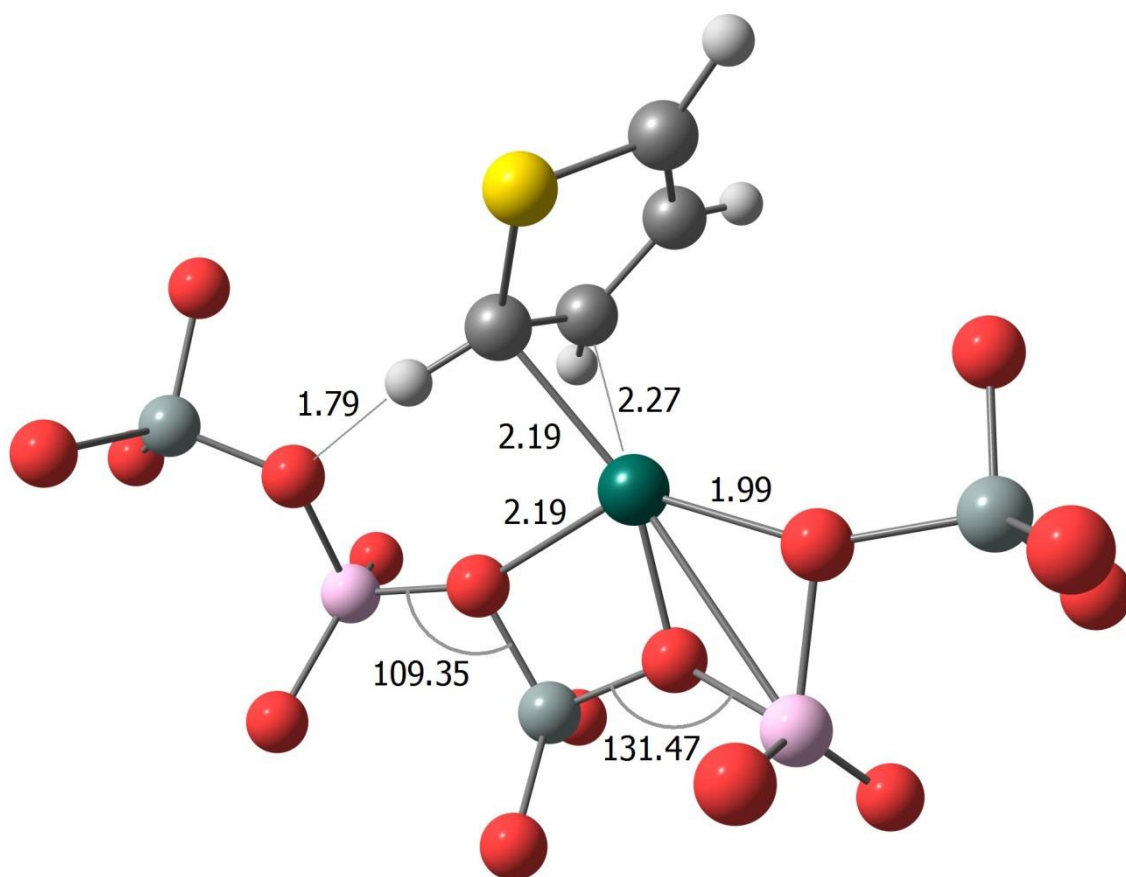


Figura 3.52: Estrutura do complexo zeólita Zn(II)Y-tiofeno (modo inicial η^5) obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM(SDD) com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em ° (grau) e a separação decimal por ponto.

Realizamos cálculos de energia (*single-point*) com o modelo que inclui os 12 tetraedros da coroa do poro da zeólita, isto é, as camadas *high* e *medium*, utilizadas no modelo para a obtenção das estruturas. Os valores das energias de adsorção para cada modo de coordenação do tiofeno estão mostrados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12: Energias de adsorção (kcal/mol) do tiofeno na zeólita Zn(II)Y calculadas com o modelo Z40-12T e o funcional PBE1PBE com dois conjuntos de funções de base.

Modo	Energia de adsorção (kcal/mol)	
	6-31G(2df,2p)	TZVP
η^1S	49,73	44,18
η^2	57,66	48,97
η^5	59,29	51,03

O único resultado encontrado na literatura para a energia de adsorção de tiofeno em Zn(II)Y indica energias de adsorção de 18.7 kcal/mol (HERNÁNDEZ-MALDONADO *et al.*, 2005), obtidas utilizando cálculos com o método B3LYP/LANL2DZ em um modelo de otimização de fórmula $H_{11}Si_3Al_3O_{17}$

considerando o sítio SII da zeólita, onde um OH foi retirado para compensar a carga do modelo.

Evidente que nossos resultados utilizando um modelo diferente, que considera os efeitos do ambiente químico da rede cristalina via campo de força UFF e também um número maior de átomos na camada *high*, são bem distantes daquele encontrado por Yang e colaboradores. Levando em conta que não temos um dado experimental que possa ser utilizado como referência, analisamos se existe dependência com o sítio de adsorção.

Realizamos então novas determinações estruturais, mas agora com um modelo diferente. Assim como fizemos para a zeólita Cu(I)Y, ilustrada na Figura 3.47, modificamos a camada *high* de modo a reproduzir o sítio SII da faujasita. Na Figura 3.53, a seguir, estão apresentadas as estruturas obtidas com este novo modelo.

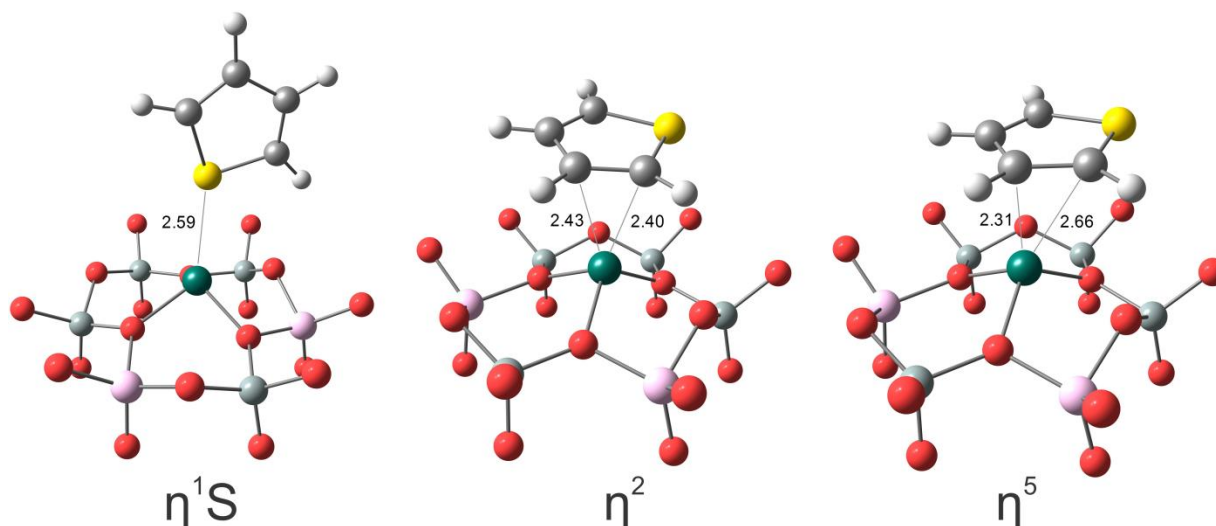


Figura 3.53: Estruturas dos complexos zeólita Zn(II)Y-tiofeno (modos iniciais $\eta^1\text{S}$, η^2 e η^5) obtidas com o modelo Z40-6T que representa o sítio SII e método ONIOM com duas camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m e a separação decimal por ponto.

Os modos de coordenação obtidos são semelhantes àqueles obtidos com o modelo que simula a adsorção no sítio SIII, ou seja, em termos estruturais, o complexo zeólita Zn(II)Y-tiofeno está bem descrito em ambos os modelos. No entanto, para entender como se comportam as interações adsorvente-adsorbato devemos analisar as energias de adsorção, cujos cálculos foram realizados com a metodologia já mencionada. Na Tabela 3.13 exibimos os valores encontrados.

Tabela 3.13: Energias de adsorção (kcal/mol) do tiofeno na zeólita Zn(II)Y calculadas com o modelo Z40-6T que representa o sítio SII e método ONIOM(PBE1PBE) com duas camadas e diferentes conjuntos de funções de base.

Modo	Energia de adsorção (kcal/mol)	
	LANL2DZ	TZVP
$\eta^1\text{S}$	19,24	18,14
η^2	29,90	28,98
η^5	29,21	27,33

Percebe-se que o novo modelo concorda com os resultados encontrados por Hernández-Maldonado e Yang para o modo $\eta^1\text{S}$, o que também nos leva a assumir que os cálculos realizados por estes pesquisadores foram para este modo de coordenação.

É importante ressaltar a significativa diferença nas energias de adsorção calculadas para os sítios SII e SIII, sendo o primeiro sítio o de maior possibilidade para encontrar o cátion de zinco. Entretanto, ambas as situações são factíveis de serem observadas num sistema de adsorção e os valores experimentais, de fato, são médias ponderadas para estes sítios. Essa diferença deve também depender da posição relativa dos dois tetraedros de alumínio (AlO_4) e o estudo dessa dependência é uma das nossas perspectivas. Cabe ressaltar que as posições dos tetraedros de alumínio numa zeólita são aleatórias e, portanto, a comparação com os resultados experimentais a modelagem molecular terá que levar em conta as várias posições relativas desses dois tetraedros.

Avaliamos a adsorção de compostos sulfurados alifáticos em Zn(II)Y utilizando o propanotiol como exemplo. O cálculo da estrutura foi realizado com o método ONIOM(PBE1PBE/6-31G(2df,2p):HF/6-31G(d): UFF=QEQ) utilizando o modelo Z40-5T e está ilustrada na Figura 3.54.

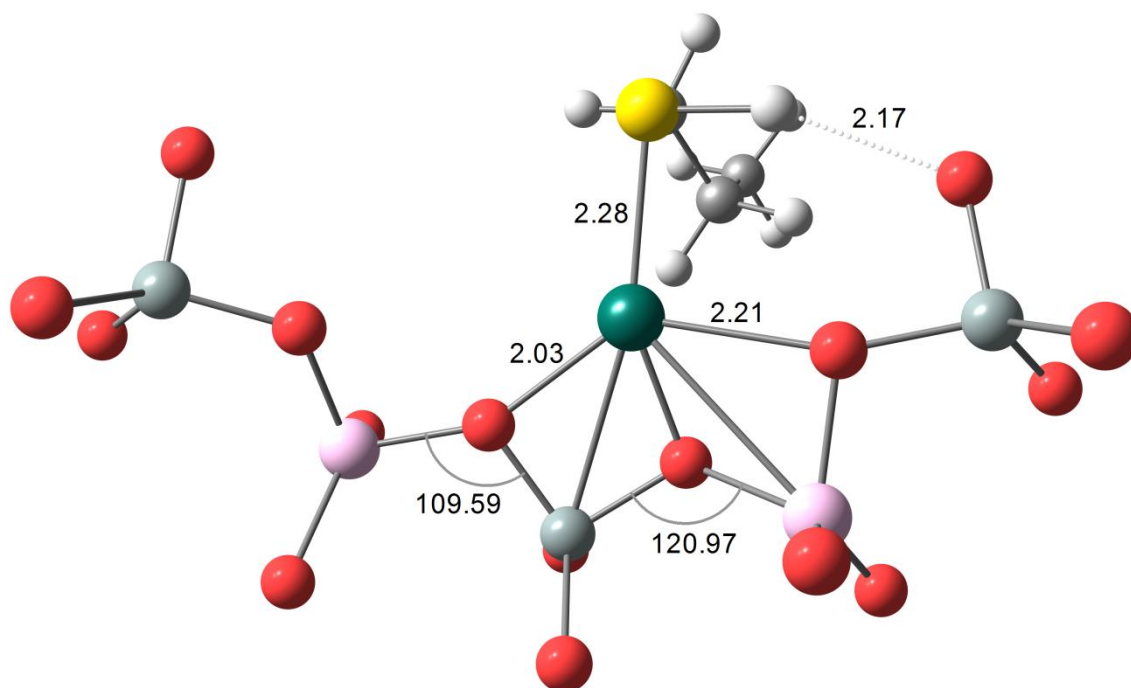


Figura 3.54: Estrutura do complexo zeólita Zn(II)Y-propanotiol (modo $\eta^1\text{S}$) obtida com o modelo Z40-5T e método ONIOM com três camadas. Por motivo de clareza, somente a camada *high* está ilustrada. As distâncias estão em 10^{-10} m, os ângulos em $^\circ$ (grau) e a separação decimal por ponto.

Observamos que o posicionamento do íon Zn^{2+} na rede zeolítica é similar aos que encontramos na adsorção do tiofeno para o mesmo modelo (Z40-5T). Esse resultado deve demonstrar a consistência do modelo e método utilizado, bem como o fato do íon Zn^{2+} estar interagindo fortemente com a rede zeolítica, sendo então pouco perturbado pela adsorção. A interação entre propanotiol e cátion de compensação da zeólita se dá de forma direta, além da formação de uma ligação de hidrogênio $\text{S-H}\cdots\text{O}$. A energia de adsorção associada a esse sistema também foi calculado, agora levando em consideração na camada *high* todos os 12 tetraedros que formam a coroa do poro da zeólita Y. O procedimento de cálculo foi igual aos anteriores e forneceu o valor de 56,31 kcal/mol para a energia de adsorção. Este foi um dos maiores valores calculados para a adsorção de organossulfurados, e similarmente ao estudo da adsorção do tiofeno, realizamos também a mesma análise para o modelo do sítio SII e encontramos uma energia de adsorção igual 30,56 kcal/mol. Este último valor deve ser o mais adequado para comparação com os resultados experimentais, ainda indisponíveis, pois o sítio SII da zeólita Y deve ser preferencial para o cátion de zinco.

4. Conclusões

Do ponto de vista da modelagem, nossos resultados sugerem que o modelo Z40-nT é adequado para descrever sítio de adsorção da zeólita Y com vários cátions de compensação de carga, demonstrando também a importância em considerar o ambiente cristalino na modelagem da adsorção, mesmo sendo esse um processo localizado. O ganho mais significativo ao considerar esse modelo com muitos átomos é a consistência nas estruturas calculadas, as quais se mostraram convergidas com o modelo Z40-5T, isto é, utilizando 5 tetraedros na camada *high* (região da adsorção). De fato, o modelo com 3 tetraedros (Z40-3T) não descreve adequadamente os diferentes modos de adsorção (η^1S , η^2 e η^5) do tiofeno, enquanto que os resultados com o modelo maior (Z40-7T) fornece resultados praticamente idênticos ao modelo Z40-5T. Para o cálculo das energias de adsorção, analisamos vários modelos e o mais adequado considera na camada *high* todos os átomos utilizados nas camadas *high* e *medium* dos cálculos das estruturas. Este modelo envolvendo duas camadas, em que a camada representando a região da adsorção (camada *high*) é mais extensa, não aumenta significativamente a demanda computacional, pois envolve somente cálculos de energia (*single-point*), entretanto, fornece flexibilidade e consistência nas determinações das energias de adsorção.

Com relação à metodologia, a utilização do método híbrido de extrapolação ONIOM com duas e três camadas se mostrou eficiente quando o funcional PBE1PBE, o método Hartree-Fock e o campo de força UFF com equilibração de cargas, foram utilizados nas camadas *high*, *medium* e *low*, respectivamente, para a determinação das estruturas. Nos cálculos das energias de adsorção o método ONIOM(PBE1PBE:UFF=QEQ) é o mais adequado quando a camada *high* é estendida. Notamos certa dependência do valor da energia de adsorção com o conjunto de funções de base utilizado para as zeólitas contendo átomos pesados como Ag^+ , Cu^+ e Zn^{2+} . A utilização de conjuntos de bases estendidos forneceu resultados consistentes e convergentes. Ficou evidente que esta metodologia é comparável e até superior, por fornecer características estruturais e de interação (modos de coordenação) mais confiáveis e consistentes, que aquelas comumente adotadas em trabalhos computacionais similares na literatura.

Uma constatação importante deste trabalho também foi a observação de quais modos de adsorção (η^1S , η^2 e η^5) são os preferenciais na adsorção de tiofeno nas zeólitas avaliadas. Em todos os estudos, quando partimos do modo η^5 ocorria um rearranjo para o modo η^2 , possivelmente devido às restrições espaciais impostas realisticamente pela modelagem do ambiente cristalino da zeólita. Mesmo tendo menores valores de energia de adsorção, o modo η^1S de adsorção do tiofeno, principalmente nas zeólitas Cu(I)Y e Ag(I)Y, parece ser o mais provável, pois os valores da energia de adsorção desse modo de coordenação são os que mais se aproximam dos dados experimentais. Devemos lembrar, entretanto, que os valores experimentais devem ser uma média dos diferentes modos de coordenação e dos diferentes sítios de adsorção e, essa comparação direta precisa ser realizada com cuidado. Para o caso da zeólita Zn(II)Y, observamos também uma forte dependência da energia de adsorção calculada com o sítio SII ou SIII modelado. Isso se deve, provavelmente, à presença de dois tetraedros de AlO_4 , que experimentalmente devem ter distribuição relativa aleatória.

De acordo com os modelos propostos nesse estudo observamos que as energias de adsorção para o tiofeno nas zeólitas MY (com $M = H^+$, Na^+ , Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+}) crescem em função do cátion de compensação de carga na seguinte ordem: $H^+ < Na^+ < Ag^+ < Cu^+ < Zn^{2+}$ para o sítio de adsorção SIII. Para as zeólitas Cu(I)Y e Zn(II)Y as energias de adsorção nesse sítio são muito elevadas e a modificação para um modelo do sítio SII forneceu resultados mais consistentes com o que se conhece sobre esses sistemas. A energia de adsorção do tiofeno na zeólita Cu(I)Y se compara com a calculada para a zeólita AgY, numa tendência observada em diversos trabalhos na literatura.

Para o propanotiol, a ordem da energia de adsorção tem a seguinte sequência: $Na^+ < H^+ < Ag^+ < Cu^+ < Zn^{2+}$ para o sítio de adsorção SIII. Quando consideramos o sítio de adsorção SII nas zeólitas de cobre e zinco, as energias apresentadas para os três metais de transição são próximas.

Em síntese, verificamos a excelência dos materiais porosos Y carregados com metais de transição na capacidade de dessulfurização dos combustíveis derivados do petróleo.

5. Perspectivas

1. Realização dos cálculos BSSE para correção de erros de superposição de bases;
2. Realização de cálculos de simulação computacional para obter as isotermas de adsorção associadas à interação de compostos organossulfurados nas zeólitas MY ($M = H^+, Na^+, Ag^+, Cu^+$ e Zn^{2+});
3. Expandir o estudo de adsorção de tiofeno e propanotiol para zeólitas Y com cátions de compensação como Ni^{2+} e Cu^{2+} ;
4. Estudar a adsorção de outros compostos sulfurados importantes tais como benzotiofeno e dibenzotiofeno em zeólitas MY;
5. Determinar as posições dos cátions de compensação nas zeólitas;
6. Estudo da influência da água de hidratação na competição de adsorção de compostos sulfurados em zeólitas;
7. Aplicar a metodologia proposta com o ONIOM para outros adsorventes tais como os materiais porosos híbridos metal-orgânicos (MOF's) e polímeros de coordenação;
8. Estudar mais detalhadamente via decomposição da energia, as interações tiofeno-zeólita.

Referências

ACHMANN, S. *et al.* Sulfur Removal from Low-Sulfur Gasoline and Diesel Fuel by Metal-Organic Frameworks. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, n. 2, p. 275–280, fev. 2010.

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **Journal of Physical Chemistry**, v. 110, p. 6158–6169, 1999.

ALHAMED, Y. A.; BAMUFLEH, H. S. Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂. **Fuel**, v. 88, n. 1, p. 87–94, jan. 2009.

ANP. **Portaria nº309, de 27 de dezembro de 2001**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp_309_-_2001.xml>. Acesso em: 25 out. 2012.

ANP. **Resolução ANP nº57, de 20 de outubro de 2011**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/outubro/ranp_57_-_2011.xml>. Acesso em: 25 out. 2012a.

ANP. **Resolução nº65, de 9 de dezembro de 2011**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp_65_-_2011.xml>. Acesso em: 25 out. 2012b.

BHANDARI, V. M. *et al.* Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 8, p. 2599–2608, abr. 2006.

BOBUATONG, K.; LIMTRAKUL, J. Effects of the zeolite framework on the adsorption of ethylene and benzene on alkali-exchanged zeolites: an ONIOM study. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 1, p. 49–64, out. 2003.

BRODY, S. S.; CHANEY, J. E. Flame Photometric Detector - The Application of a Specific Detector for Phosphorus and Sulfur Compounds - Sensitive to Subnanogram Quantities. **Journal of Chromatographic Science**, v. 4, p. 42–46, 1966.

BUTTEFEY, S. *et al.* A Simple Model for Predicting the Na + Distribution in Anhydrous NaY and NaX Zeolites. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 39, p. 9569–9575, out. 2001.

CHAER, M. A. **Estrutura Cristalográfica cedida**, [S.d.].

CHANDRA SRIVASTAVA, V. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. **RSC Advances**, v. 2, n. 3, p. 759, 2012.

CONAMA. **Resolução nº415, de 24 de setembro de 2009**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=615>>. Acesso em: 25 out. 2012.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry**. 2. ed. Chichester: Wiley, 2004. p. 593

CYCHOSZ, K. A; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: removal of organosulfur compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 22, p. 6938–9, 4 jun. 2008.

DAPPRICH, S. *et al.* A new ONIOM implementation in Gaussian98 . Part I . The calculation of energies , gradients , vibrational frequencies and electric field derivatives. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 461-462, p. 1–21, 1999.

DASTANIAN, M.; SEYEDEYN-AZAD, F. Desulfurization of Gasoline over Nanoporous Nickel-Loaded Y-Type Zeolite at Ambient Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 22, p. 11254–11259, 17 nov. 2010.

DÍAZ, E. *et al.* Inverse GC Investigation of the Adsorption of Thiophenic Compounds on Zeolites. **Chromatographia**, v. 64, n. 3-4, p. 207–213, 4 ago. 2006.

DIESELNET. **Brazil Emission Standarts**. Disponível em: <<http://dieselnet.com/standards/br/>>. Acesso em: 25 out. 2012.

DONATH, E. E. Early Coal Hydrogenation Catalysis. **Fuel Processing Technology**, v. 1, 1977.

DRAKE, I. J. *et al.* The Local Environment of Cu + in Cu-Y Zeolite and Its Relationship to the Synthesis of Dimethyl Carbonate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 11654–11664, 2006.

EPA. **Environmental Control of Air Pollution From New Motor Vehicles : Tier 2 Motor Vehicle Emissions Standards and Gasoline Sulfur Control**. [S.l: s.n.].

EPA. **2010 Progress Report**. [S.l: s.n.].

GARCIA, C. L.; LERCHER, J. A. Adsorption and Surface Chemistry of Light Thiols on Na-ZSM5 and H-ZSM5. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 7, p. 10729–10736, 1991.

GARCIA, C. L.; LERCHER, J. A. Adsorption of H₂S on ZSM5 Zeolites. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 2230–2235, 1992.

GUOBIN, S. *et al.* Biodesulfurization of hydrodesulfurized diesel oil with *Pseudomonas delafeldii* R-8 from high density culture. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, n. 3, p. 305–309, jan. 2006.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. *et al.* Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1-2, p. 111–126, mar. 2005.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; QI, G.; YANG, R. T. Desulfurization of commercial fuels by π -complexation: Monolayer CuCl/ γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, n. 3-4, p. 212–218, nov. 2005.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; STAMATIS, S. D.; YANG, R. T. New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels via π Complexation : Layered Beds and Regeneration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 769–776, 2004.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of Commercial Liquid Fuels by Selective Adsorption via π -Complexation with Cu (I) -Y Zeolite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 3103–3110, 2003a.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via π Complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 123–129, 2003b.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π -complexation. **AIChE Journal**, v. 126, n. 4, p. 992–3, 4 abr. 2004a.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of Transportation Fuels by Adsorption. **Catalysis Reviews**, v. 46, n. 2, p. 111–150, 26 dez. 2004b.

HOUALLA, M. *et al.* Hydrodesulfurization of Methyl-Substitued Dibenzothiophenes Catalyzed by Sulfided Co-Mo/ γ -Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 61, p. 523–527, 1980.

JEEVANANDAM, P.; KLABUNDE, K. J.; TETZLER, S. H. Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1-3, p. 101–110, abr. 2005.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2. ed. Chichester: Wiley, 2007. p. 599

JIANG, Z. *et al.* Oxidative Desulfurization of Fuel Oils. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 5, p. 707–715, maio. 2011.

JU, S. *et al.* Computer Simulation of the Adsorption of Thiophene in All-Silica Y and Na-Y. **Langmuir**, v. 22, p. 8353–8358, 2006.

KLOPMAN, G. Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 2, p. 223–234, 1968.

KNUDSEN, K. G.; COOPER, B. H.; TOPSØE, H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. **Applied Catalysis A: General**, v. 189, p. 205–215, 1999.

LARRUBIA, M. A. *et al.* A FT-IR study of the adsorption of indole , carbazole , over solid adsorbents and catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 224, p. 167–178, 2002.

LARSEN, S. C. *et al.* Electron Paramagnetic Resonance Studies of Copper Ion-Exchanged ZSM-5. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 44, p. 11533–11540, nov. 1994.

LEE, D.; KO, E.-Y.; *et al.* Adsorptive removal of tetrahydrothiophene (THT) and tert-butylmercaptan (TBM) using Na-Y and AgNa-Y zeolites for fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1-2, p. 129–136, 1 jan. 2008.

LEE, D.; KIM, J.; *et al.* Adsorption Properties of Organosulfur Compounds on Zeolite Clusters: A Density Functional Theory Calculation Study. **Journal of Physical Chemistry C**, p. 18955–18962, 7 nov. 2008.

LEE, S. H. .; KUMAR, R.; KRUMPELT, M. Sulfur removal from diesel fuel-contaminated methanol. **Separation and Purification Technology**, v. 26, n. 2-3, p. 247–258, mar. 2002.

LI, B. *et al.* A theoretical investigation into the thiophene-cracking mechanism over pure Brønsted acidic zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 253, n. 1, p. 212–220, 1 jan. 2008.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 88. ed. [S.I.] CRC Press, 2007. p. 2640

LIU, D. *et al.* **Adsorption structures of heterocyclic sulfur compounds on Cu(I)Y zeolite: a first principle study** From Zeolites to Porous MOF Materials - the 40th Anniversary. **Anais...**2007

M. J. FRISCH *et al.* **Gaussian 09, Revision A.02** Wallingford CT Gaussian, Inc. , 2009.

MA, L.; YANG, R. T. Heats of Adsorption from Liquid Solutions and from Pure Vapor Phase: Adsorption of Thiophenic Compounds on NaY and 13X Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 4874–4882, 2007.

MA, X.; SUN, L.; SONG, C. A new approach to deep desulfurization of gasoline , diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 77, p. 107–116, 2002.

MAYR, H.; BREUGST, M.; OFIAL, A. R. Farewell to the HSAB treatment of ambident reactivity. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 50, n. 29, p. 6470–505, 11 jul. 2011.

MCGAUGHEY, J. F.; GANGWAL, S. K. Comparison of Three Commercially Available Gas Chromatographic-Flame Photometric Detectors in the Sulfur Mode. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 13, p. 2079–2083, 1980.

MINGELS, W.; ENÖDY, E. M.; VANSANT, E. F. M. **Procédé de purification du benzène**, 1988. Disponível em: <<http://www.google.com/patents/EP0275855B1?cl=fr&dq=Mingels+benzene&ei=DQsGUf2YNoqE8AT3n4GgBw>>

MONTICELLO, D. J. Biodesulfurization and the upgrading of petroleum distillates. **Current opinion in biotechnology**, v. 11, n. 6, p. 540–6, dez. 2000.

MOROKUMA, K. ONIOM and Its Applications to Material Chemistry and Catalyses. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 24, n. 6, 2003.

NG, F. T. T. *et al.* A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1-2, p. 127–136, mar. 2005.

NUNTANG, S.; PRASASSARAKICH, P.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Comparative Study on Adsorptive Removal of Thiophenic Sulfurs over Y and USY Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 19, p. 7405–7413, out. 2008.

OLIVEIRA, M. L. M. *et al.* Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II). **Fuel**, v. 88, n. 10, p. 1885–1892, out. 2009.

PALOMINO, G. T. *et al.* XRD , XAS , and IR Characterization of Copper-Exchanged Y Zeolite. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 8641–8651, 2000.

PANJAN, W.; LIMTRAKUL, J. The influence of the framework on adsorption properties of ethylene/H-ZSM-5 system: an ONIOM study. **Journal of Molecular Structure**, v. 654, n. 1-3, p. 35–45, jun. 2003.

PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 26, p. 7512–7516, dez. 1983.

RAPPÉ, A. K.; III, W. A. G. Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 8340, p. 3358–3363, 1991.

REJMAK, P.; SIERKA, M.; SAUER, J. Theoretical studies of Cu(I) sites in faujasite and their interaction with carbon monoxide. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 9, n. 40, p. 5446–56, 28 out. 2007.

ROSENBACH JR., N.; MOTA, C. J. A. A DFT–ONIOM study on the effect of extra-framework aluminum on USY zeolite acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 336, n. 1-2, p. 54–60, 1 mar. 2008.

ROZANSKA, X. A DFT Study of the Cracking Reaction of Thiophene Activated by Small Zeolitic Clusters. **Journal of Catalysis**, v. 200, n. 1, p. 79–90, 15 maio. 2001.

ROZANSKA, X. A periodic density functional theory study of thiophenic derivative cracking catalyzed by mordenite. **Journal of Catalysis**, v. 215, n. 1, p. 20–29, 1 abr. 2003.

SALEM, A. B. S. H. Naphtha Desulfurization by Adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 336–340, 1994.

SALEM, L. Intermolecular Orbital Theory of the Interaction between Conjugated Systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 1967, p. 543–552, 1968.

SANO, Y. *et al.* Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil. **Fuel**, v. 84, n. 7-8, p. 903–910, maio. 2005.

SANTOS, D. DE P. **Simulação Computacional de Materiais Porosos Utilizados na Remoção de Compostos Sulfurados em Combustíveis**. [S.l.] UFPE, 2010.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. **Catalysis Today**, v. 59, n. 3-4, p. 423–442, jun. 2000.

SHAN, H. H. *et al.* Mechanistic studies on thiophene species cracking over USY zeolite. **Catalysis Today**, v. 77, p. 117–126, 2002.

SMITH, S. J. *et al.* Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 3, p. 1101–1116, 9 fev. 2011.

SOLANS-MONFORT, X. *et al.* Keto–Enol Isomerization of Acetaldehyde in HZSM5. A Theoretical Study Using the ONIOM2 Method. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 39, p. 10220–10226, out. 2002.

SOLANS-MONFORT, X. *et al.* Adsorption of NH₃ and H₂O in acidic chabazite. Comparison of ONIOM approach with periodic calculations. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 8, p. 3539–45, 3 mar. 2005.

SOLEIMANI, M.; BASSI, A.; MARGARITIS, A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. **Biotechnology advances**, v. 25, n. 6, p. 570–96, 2007.

SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges , and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, v. 77, p. 17–49, 2002a.

SONG, C. New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline and Diesel Fuels: An Overview. **Fuel Chemistry Division Preprints**, v. 47, n. 2, p. 438–444, 2002b.

SOSCÚN, H. *et al.* Theoretical study of the structural, vibrational, and topologic properties of the charge distribution of the molecular complexes between thiophene and Brønsted acid sites of zeolites. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 87, n. 4, p. 240–253, 14 mar. 2002.

SOSCÚN, H.; CASTELLANO, O.; HERNÁNDEZ, J. Adsorption of CH₃SH in Acidic Zeolites: A Theoretical Study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 5620–5626, 2004.

TAKAHASHI, A.; YANG, F. H.; YANG, R. T. New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene / Benzene Adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 2487–2496, 2002.

VELU, S. *et al.* Desulfurization of JP-8 Jet Fuel by Selective Adsorption over a Ni-based Adsorbent for Micro Solid Oxide Fuel Cells. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 3, p. 1116–1125, maio. 2005.

VELU, S.; MA, X.; SONG, C. Zeolite-Based Adsorbents for Desulfurization of Jet Fuel by Selective Adsorption. **Fuel Chemistry Division Preprints**, v. 47, n. 2, p. 447–448, 2002.

VELU, S.; MA, X.; SONG, C. Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-Based Adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 21, p. 5293–5304, out. 2003.

VREVEN, T.; MOROKUMA, K. Hybrid Methods: ONIOM(QM:MM) and QM/MM. **Annual Reports in Computational Chemistry**, v. 2, p. 35–51, 2006.

WAKITA, H.; TACHIBANA, Y.; HOSAKA, M. Removal of dimethyl sulfide and t-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 46, p. 237–247, 2001.

WANG, L. *et al.* A theoretical study of thiophenic compounds adsorption on cation-exchanged Y zeolites. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 17, p. 7539–7544, jun. 2011.

WEITKAMP, J.; SCHWARK, M.; ERNST, S. Removal of Thiophene Impurities from Benzene. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 1133–1134, 1991.

WELTERS, W. J. J.; BEER, V. H. J. DE; SANTEN, R. A. VAN. Influence of zeolite acidity on thiophene hydrodesulfurization activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 119, n. 94, p. 253–269, 1994.

XU, R. *et al.* **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. Singapore: Wiley, 2007. p. 679

XUE, M. *et al.* Selective adsorption of thiophene and 1-benzothiophene on metal-ion-exchanged zeolites in organic medium. **Journal of colloid and interface science**, v. 285, n. 2, p. 487–92, 15 maio. 2005.

YANG, R. T.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H. Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions. **Science (New York, N.Y.)**, v. 301, n. 5629, p. 79–81, 4 jul. 2003.

YANG, R. T.; TAKAHASHI, A.; YANG, F. H. New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -Complexation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 26, p. 6236–6239, dez. 2001.

ZHANG, Z. Y. *et al.* Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 1–10, jul. 2008.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Benchmark Data for Interactions in Zeolite Model Complexes and Their Use for Assessment and Validation of Electronic Structure Methods. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 17, p. 6860–6868, 1 maio. 2008.

ZIOLEK, M.; SUGIOKA, M. Adsorption of aliphatic and dehydrosulfurization thiols on zeolites. **Research on Chemical Intermediates**, v. 26, n. 4, p. 385–412, 2000.