

Análise das constantes de velocidade de reação de compostos bromomercúricos utilizando cálculos ab-initio e a teoria do estado de transição

Luciana Andrade Torres

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ.

Ian Hovell

Orientador, Engenheiro Químico, Ph. D

Resumo

Este trabalho teve como foco a determinação das constantes de velocidade de reação usando a Teoria do Estado de Transição [TET] em reações bromomercúricas. Os reagentes e produtos em cada reação foram otimizados por meio de cálculos quanto-mecânicos, obtendo-se assim dados referentes à frequência do estado de transição, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs de cada composto e conseqüentemente de cada reação, permitindo o cálculo da constante de equilíbrio, a energia de ativação, o fator pré-exponencial e finalmente as constantes de velocidade das reações usando a equação de Arrhenius. A metodologia proposta para análise das constantes de velocidade de reação mostrou-se eficiente, indicando coerência em seus valores. O melhor método aplicado foi o DFT com híbrido funcional B3LYP e o conjunto de funções de base, TZ2P, demonstrando que pode ser empregado para a estimativa de dados termodinâmicos em reações bromomercúricas, pois seus valores de $\Delta H_{\text{reação}}$ foram correspondentes aos valores experimentais em todas as reações propostas.

1. Introdução

Os combustíveis fósseis, principalmente o petróleo, tendem a ser uma das causas mais significativas da contaminação ambiental, principalmente do ar, que, posteriormente, leva à contaminação de outros meios como o solo e a água. O petróleo e seus gases brutos apresentam considerável quantidade de compostos mercúricos em suspensão e uma das espécies dominantes dissolvidas no petróleo é o mercúrio elementar (Nascimento & Chasin, 2001), que é dificilmente capturado devido a sua insolubilidade na água e alta volatilidade. Felizmente, este mercúrio elementar reage com espécies oxidáveis que são lançadas nos processos de combustão e pode ser conseqüentemente transformado em formas oxidadas, como o HgBr_2 , por exemplo, permitindo sua captação por serem solúveis em água (Padak et al., 2005). Atualmente, não é possível observar diretamente quais espécies mercúricas estão presentes na atmosfera, sendo fundamental estudar sua especiação (Collaborative Mercury Research Network).

2. Objetivo

Este trabalho tem como foco a análise das constantes de velocidade em reações mercúricas envolvendo bromo, usando a Teoria do Estado de Transição. Foi realizado um extensivo estudo das estruturas, frequências vibracionais e energias de cada reagente e produto e a partir dos dados obtidos, calculou-se a constante de equilíbrio (K_{eq}), a energia de

ativação (E_a), o fator pré-exponencial (A) e finalmente as constantes de velocidade das reações (k) usando a equação de Arrhenius, permitindo uma melhor compreensão das interações entre o mercúrio e o bromo para aplicações de captação do mercúrio.

3. Materiais e métodos

Utilizou-se como ferramenta de trabalho o programa GAUSSIAN 03W Revision C.02. Neste programa, os métodos HF, DFT com híbrido funcional B3LYP e mpw1pw91, aliados aos conjuntos de funções de base 6-311++g(3df, 3pd), TZ2P, aug-cc-pVTZ e SDD, foram utilizados com a finalidade de extrair informações tais como entalpia de reação, entropia e energia livre de Gibbs, calculando com isso a constante de equilíbrio, a energia de ativação e o fator pré-exponencial, para finalmente calcular as constantes de velocidade de cada reação. O conjunto de funções de base MDF60 foi aplicado aos 60 primeiros elétrons das camadas internas (considerado um potencial único) do átomo de mercúrio (número atômico oitenta). Os 20 elétrons restantes situados no nível de valência do mercúrio foram calculados usando os conjuntos de funções de base mencionados anteriormente (Wilcox, 2003). As extensões adicionadas foram uma função difusa do tipo d de 0,01 e uma função de polarização do tipo f de 0,9 (Wilcox, 2003). Com estas extensões, os conjuntos de funções de base adquiriram um melhor balanço dos resultados. Os valores experimentais das entalpias de formação a 298K foram obtidos da base de dados na INTERNET (Nist Chemistry WebBook). Para a localização da geometria inicial (próxima do estado de transição), foi utilizado o programa HyperChem versão 7.0 da Hipercube Inc.

3.1. Descrição da metodologia

3.1.1. Estado de Transição

Em uma reação, quando as moléculas dos reagentes colidem, parte de sua energia cinética é convertida para energia potencial. Se a energia é suficientemente convertida, as ligações originais tornam-se enfraquecidas, formando com isso um complexo ativado e novas ligações podem começar a surgir. O complexo ativado originado neste pequeno intervalo entre a quebra e a formação da ligação encontra-se em um estado transicional. A teoria sugere que a medida em que as moléculas dos reagentes se aproximam uma das outras, estas estão momentaneamente em um estado menos estável em relação aos reagentes ou aos produtos. A estrutura inicial para a aplicação do método proposto deve ser muito próxima da estrutura do estado transicional, sendo fundamental para o entendimento do mecanismo da reação. Métodos quanto-mecânicos podem ser utilizados para encontrar este estado de transição. Primeiramente, foi otimizada a geometria do estado de transição usando métodos semi-empíricos AM1 ou PM3, para utilizar posteriormente melhores métodos (HF, DFT e mpw1pw91).

3.1.2. Cálculo das constantes de velocidade de reação

A velocidade das reações químicas depende geralmente da temperatura numa forma exponencial, conhecida como equação de Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot \exp(-E_a / R \cdot T) \quad (1)$$

Nesta equação $k(T)$ é a constante ou coeficiente de velocidade dependente da temperatura, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação e R é a constante dos gases ideais. Mas para o cálculo de $k(T)$, primeiramente foi necessário obter os valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação.

3.1.2.1. Energia de reação ($\Delta H_{\text{reação}}$)

A variação da entalpia de uma reação pode ser calculada conhecendo-se as entalpias de formação de seus reagentes e produtos. Os valores das energias de reação foram obtidos pela diferença entre a soma das entalpias dos produtos com a soma das entalpias dos reagentes, ou seja,

$$\Delta H_{\text{reação}} = \sum H_f (\text{produtos}) - \sum H_f (\text{reagentes}) \quad (2)$$

3.1.2.2. Entropia de reação ($\Delta S_{\text{reação}}$) e energia livre de Gibbs ($\Delta G_{\text{reação}}$)

O mesmo procedimento foi realizado para calcular a variação de entropia e variação da energia livre de Gibbs, ou seja,

$$\Delta S_{\text{reação}} = \sum S (\text{produtos}) - \sum S (\text{reagentes}) \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{reação}} = \sum G (\text{produtos}) - \sum G (\text{reagentes}) \quad (4)$$

3.1.2.3. Constante de equilíbrio (K_{eq})

É um índice revelador da extensão da reação, que indica em que sentido a reação ocorre quando são dadas iguais oportunidades aos reagentes e aos produtos. Valores elevados de K_{eq} indicam que a reação será completa no sentido da reação em questão. O cálculo de K_{eq} foi realizado da seguinte forma:

$$K_{\text{eq}} = \exp (-\Delta G_{\text{reação}} / R^*T) \quad (5)$$

3.1.2.4. Energia de ativação (ΔH^{ET} ou E_a)

A energia de ativação (E_a) ou entalpia referente ao estado de transição (ΔH^{ET}) foi obtida pela diferença entre as entalpias do estado de transição e dos reagentes, conforme representado na Figura 1.

$$\Delta H^{\text{ET}} = E_a = H (\text{estado transição}) - H (\text{reagentes}) \quad (6)$$

Reação Exotérmica X Reação Endotérmica

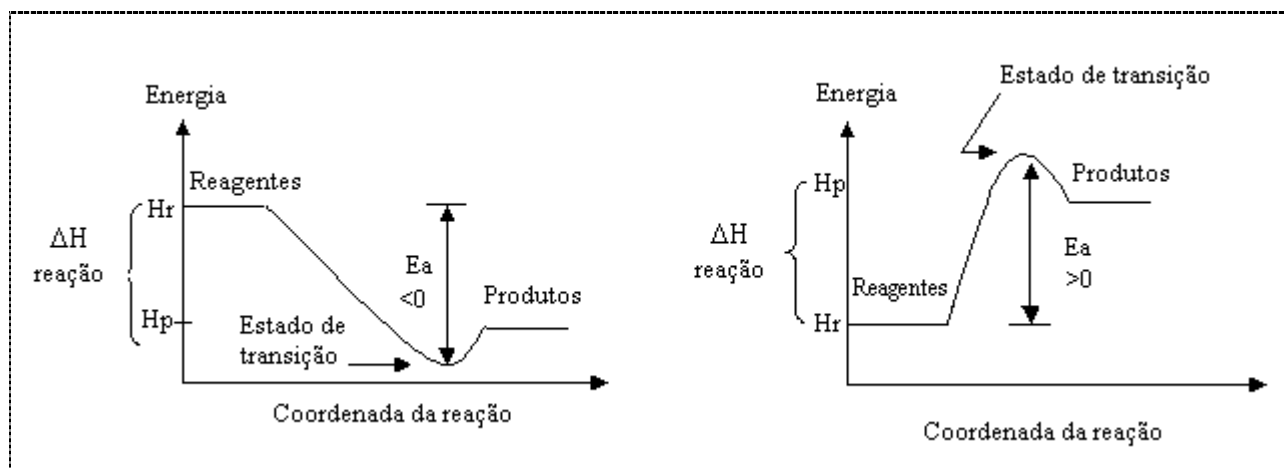


Figura 1. Energia versus coordenada da reação para reações exotérmicas e endotérmicas.

3.1.2.5. Fator pré-exponencial (A)

O cálculo do fator pré-exponencial (A) foi realizado através da seguinte fórmula (para reações bimoleculares):

$$A = [(k_b \cdot T/h) \cdot (Q^{ET}/Q_{\text{reagentes}}) \cdot \kappa \cdot \exp(\Delta H^{ET}/R)], \quad (7)$$

onde: k_b é constante de Boltzmann ; T (temperatura absoluta)= 298,15K; h é constante de Planck ; Q^{ET} e $Q_{\text{reagentes}}$ são funções de partição para o estado de transição e para os reagentes respectivamente, onde $Q_{\text{total}} = Q_{\text{vibração}} \cdot Q_{\text{eletrônico}} \cdot Q_{\text{translacional}} \cdot Q_{\text{rotacional}}$ e κ (coeficiente de Wigner)= $1 + ((1/24) \cdot w^2)$ onde w é o valor da frequência correspondente ao estado de transição.

3.1.2.6. Constantes de velocidade de reação (k)

Com os valores de A e E_a obtidos, pode-se, finalmente, calcular as constantes de velocidade de reação no sentido direto, conforme Equação 1, e reverso sabendo que $k_{\text{reverso}} (k_{\text{rev.}}) = k_{\text{direto}} (k_{\text{dir.}}) / K_{\text{eq}}$.

4. Resultados e discussão

Após a otimização das geometrias dos reagentes, estados de transição e produtos das reações bromomercúrias, obtiveram-se os seguintes resultados a $T=298,15K$, como podem ser vistos nas tabelas 1,2,3,4 e 5:

Tabela 1. Comparação entre os dados termodinâmicos e cinéticos da reação (1) $\text{HgBr} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{HgBr}_2 + \text{Br}$

Exotérmica	w (cm ⁻¹)	ΔH reação (kcal/mol)	E _a (kcal/mol)		K _{eq}		A		k (cm ³ /mol.s)	
			dir.	rev.	dir.	rev.	dir.	rev.	dir.	rev.
experimental		-25,9								
mpw1pw91 / SDD	-70,0	-35,8	-38,5	-2,7	1,9E+24	5,3E-25	5,6E-06	3,4E-02	9,7E+22	5,2E-02
B3lyp / TZ2P	-82,3	-23,0	-26,1	-3,2	1,0E+15	1,0E-15	7,5E-06	1,5E+02	1,1E+14	1,1E-01

B3lyp / aug-cc-pVTZ	-102,5	-120,0	-121,5	-1,5	1,6E+86	6,2E-87	5,1E-06	7,9E+01	6,1E+83	3,8E-03
B3lyp / 6-311++g(3df,3pd)	-119,7	-21,5	-23,3	-1,8	8,7E+13	1,2E-14	6,5E-06	1,3E+02	7,7E+11	8,8E-03
HF / 6-311++g(3df,3pd)	-133,3	-37,6	-27,6	10,1	7,8E+25	1,3E-26	8,2E-06	8,7E+01	1,3E+15	1,7E-11

Tabela 2. Comparação entre os dados termodinâmicos e cinéticos da reação (2) $\text{HgBr}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{HgBr} + \text{HBr}$

Exotérmica	w (cm ⁻¹) *	$\Delta\text{H}_{\text{reação}}$ (kcal/mol)	E_a (kcal/mol)		K_{eq}		A		k (cm ³ /mol.s)	
			dir.	rev.	dir.	rev.	dir.	rev.	dir.	rev.
experimental		-15,5								
mpw1pw91 / SDD	-102,4	-9,9	98,2	108,1	1,7E+00	6,0E-01	4,6E+02	5,0E+06	4,5E-70	2,7E-70
B3lyp / TZ2P	-125,3	-20,2	-6,8	13,4	1,1E+17	9,5E-18	1,8E+06	2,2E-03	1,9E+11	1,8E-06
B3lyp / aug-cc-pVTZ	-115,7	-17,8	-5,2	12,6	1,6E+15	6,3E-16	1,1E+06	1,6E-03	7,4E+09	4,7E-06
B3lyp / 6/311++g(3df,3pd)	-93,2	-16,3	-3,7	12,7	1,6E+14	6,4E-15	7,5E+05	9,0E-04	3,6E+08	2,3E-06
HF / 6-311++g(3df,3pd)	-233,3	-6,2	-14,2	20,4	4,6E+06	2,2E-07	1,3E+06	2,3E-03	5,1E-05	1,1E-11

Tabela 3. Comparação entre os dados termodinâmicos e cinéticos da reação (3) $\text{HgH} + \text{Br} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{HBr}$

Exotérmica	w (cm ⁻¹) *	$\Delta\text{H}_{\text{reação}}$ (kcal/mol)	E_a (kcal/mol)		K_{eq}		A		k (cm ³ /mol.s)	
			dir.	rev.	dir.	rev.	dir.	rev.	dir.	rev.
experimental		77,8								
mpw1pw91 / SDD	-838,0	64,5	-23,5	41,0	7,1E-38	1,4E+37	1,1E+03	5,7E+14	2,0E+20	2,9E+57
B3lyp / TZ2P	-843,3	75,8	-26,0	49,8	1,8E-55	5,5E+54	1,3E+03	3,2E+05	1,5E+22	8,1E+76
B3lyp / aug-cc-pVTZ	-851,5	74,9	4,4	79,4	7,3E-55	1,4E+54	1,3E+03	3,3E+05	7,7E-01	1,1E+54
B3lyp / 6/311++g(3df,3pd)	-845,5	129,9	-79,2	50,8	3,6E-95	2,8E+94	1,2E+03	3,3E+05	1,3E+61	3,7E+155
HF / 6-311++g(3df,3pd)	-1121,0	51,4	13,3	64,7	1,3E-37	8,0E+36	3,0E+03	7,6E+05	5,4E-07	4,3E+30

Tabela 4. Comparação entre os dados termodinâmicos e cinéticos da reação (4) $\text{HgBr} + \text{Br} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{Br}_2$

Exotérmica	w (cm ⁻¹) *	$\Delta\text{H}_{\text{reação}}$ (kcal/mol)	E_a (kcal/mol)		K_{eq}		A		k (cm ³ /mol.s)	
			dir.	rev.	dir.	rev.	dir.	rev.	dir.	rev.
experimental		-29,6								
mpw1pw91 / SDD	-141,7	-7,4	9,5	16,9	2,2E+04	4,6E-05	6,3E-01	6,0E+02	6,6E-08	3,1E-12
B3lyp / TZ2P	-152,9	-23,4	2,7	26,2	1,0E+16	9,8E-17	5,0E-01	7,4E+02	5,1E-03	4,9E-19
B3lyp / aug-cc-pVTZ	-161,5	72,6	4,4	-68,3	3,8E-55	2,6E+54	6,0E-01	7,0E+05	3,8E-04	9,9E+50
B3lyp / 6/311++g(3df,3pd)	-160,5	-25,8	-3,9	29,6	5,2E+17	1,9E-18	5,4E-01	8,0E+02	8,0E-04	1,5E-21
HF/6-311++g(3df,3pd)	-341,3	5,0	56,8	51,8	1,6E-05	6,4E+04	2,8E+00	3,8E+03	6,5E-42	4,1E-37

Apesar de a reação (4) ser exotérmica, os valores obtidos para $\Delta H_{\text{reação}}$ utilizando os cálculos B3LYP aug-cc-pVTZ e HF 6-311++g(3df,3pd), correspondiam a reação endotérmica ($\Delta H_{\text{reação}}$ positivos e iguais a 72,6 e 5,0 kcal/mol, respectivamente), possivelmente significando que este tipo de cálculo não é adequado para a reação em questão.

Tabela 5. Comparação entre os dados termodinâmicos e cinéticos da reação (5) $\text{Hg} + 2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$

Exotérmica	w (cm ⁻¹)	$\Delta H_{\text{reação}}$ (kcal/mol)	E_a (kcal/mol)		K_{eq}		A		k (cm ³ /mol.s)	
			dir.	rev.	dir.	rev.	dir.	rev.	dir.	rev.
experimental		-26,4								
mpw1pw91 / SDD	-351,2	-37,3	43,3	80,6	2,1E+39	4,8E-40	7,4E+19	6,8E+01	1,4E-12	6,6E-52
B3lyp / TZ2P	-348,6	-19,9	55,3	75,2	1,0E+08	9,8E-09	1,8E+01	5,2E+01	5,6E-40	5,5E-48
B3lyp / aug-cc-pVTZ	-392,3	-21,8	56,3	78,1	2,5E+09	4,0E-10	2,4E+01	3,2E+05	1,3E-40	5,2E-50
B3lyp / 6/311++g(3df,3pd)	-382,3	-24,3	55,7	80,1	1,8E+11	5,6E-12	2,3E+01	3,6E+05	3,1E-40	1,8E-51
HF / 6-311++g(3df,3pd)	-3226,7	-29,9	92,4	122,3	2,1E+15	4,8E-16	2,6E+03	4,2E+07	4,6E-65	2,2E-80

*Considerou-se um fator de correção igual a 1,0 para os valores das freqüências (Wilcox, 2003).

Os melhores resultados relativos a $\Delta H_{\text{reação}}$ para as reações (1), (3) e reações (2), (4), (5) foram obtidos pelo método DFT com o híbrido funcional B3LYP e conjuntos de funções de base TZ2P e 6-311++g(3df, 3pd) respectivamente. Este método é conhecido pela confiabilidade nos resultados, ou seja, resultados teóricos compatíveis aos experimentais. Os cálculos mpw1pw91 SDD e B3LYP TZ2P apresentaram $\Delta H_{\text{reação}}$ próximos do experimental para todas as reações, porém com maior destaque para o método DFT com híbrido funcional B3LYP e o conjunto de funções de base TZ2P.

Como os valores da energia de ativação no sentido direto da reação na tabela (1) são menores em comparação aos do sentido reverso e a reação é exotérmica, conseqüentemente haverá um deslocamento do equilíbrio no sentido direto da reação. Isto é comprovado ao confirmar que k_{direto} é maior que k_{reverso} . Quando são dadas iguais oportunidades aos reagentes e aos produtos, valores elevados de K_{eq} , como ocorre neste caso, indicam que a reação será completa no sentido da reação em questão (sentido direto). O mesmo pode ser observado nas reações (2), (4) e (5), ou seja, o equilíbrio também é deslocado para o sentido direto. Observou-se o oposto somente na reação (3). Como a $E_a(\text{reverso}) > E_a(\text{direto})$ e pela reação ser endotérmica, haverá um deslocamento do equilíbrio no sentido reverso da reação, confirmado pelos valores de k_{reverso} serem maiores que k_{direto} .

5. Conclusão

A metodologia proposta para análise das constantes de velocidade de reação envolvendo compostos bromomercúriais mostrou-se eficiente, indicando coerência em seus valores. Analisando os resultados obtidos, sugere-se que o método DFT com híbrido funcional B3LYP e o conjunto de funções de base TZ2P pode ser empregado para a estimativa de dados termodinâmicos em reações mercuriais envolvendo bromo, pois seus valores de $\Delta H_{\text{reação}}$ foram correspondentes aos valores experimentais em todas as reações propostas.

Este trabalho pôde também demonstrar como a utilização da TET é uma ferramenta útil e fundamental para a estimativa das constantes de velocidade de reação, cujos valores não são conhecidos em muito dos casos, auxiliando em um melhor conhecimento sobre a ação química dos compostos bromomercúricos, já que estes possuem um efeito acelerador na destruição da camada de ozônio e capacidade de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar.

6. Agradecimentos

A autora agradece aos professores Ian Hovell e Roberto Rodrigues Coelho pela orientação, ao Centro de Tecnologia Mineral por tornar possível a realização deste trabalho e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. Referências Bibliográficas

1. HUDEC, V.; FERGUSON, A.; Northern & Arctic Meteorological Programs, Meteorological Service of Canada; Canada, p. 30, 2005.
2. KHALIZOV, A. F.; VISWANATHAN, B.; LARREGARAY, P.; ARIYA, P.A.; A Theoretical Study on the Reactions of Hg with Halogens: Atmospheric Implications, **J. Phys. Chem.**, v.107, p.6360-6365, 2003.
3. LEE, T.J.; Ab Initio Characterization of Triatomic Bromine Molecules of Potential Interest in Stratospheric Chemistry, **J. Phys. Chem.**, v.99, p.15074-15080, 1995.
4. NASCIMENTO, E.S.; CHASIN, A.A.M.; Ecotoxicologia do Mercúrio e seus Compostos; Série Cadernos de Referência Ambiental v.1; Salvador, 2001.
5. PADAK, B.; BRUNETTI, M.; LEWIS, A.; WILCOX, J.; Mercury Adsorption on Activated Carbon; In: AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS - AIChE; 2005, Cincinnati, OH.
6. WILCOX, J.; ROBLES, J.; MARSDEN, D.C. J.; BLOWERS, P.; Theoretically Predicted Rate Constants for Mercury Oxidation by Hydrogen Chloride in Coal Combustion Flue Gases; **J. Phys. Chem.**, v.37, p. 4199-4204, 2003.
7. <http://zopyros.ccqc.uga.edu/psi/Psiman/basis_set_info.txt>. Acesso em: Agosto de 2005.
8. Collaborative Mercury Research Network (COMERN). <<http://www.unites.uqam.ca/comern>>. Acesso em: Abril de 2006.
9. Nist Chemistry WebBook. <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: Dezembro de 2005.