

## ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DO HEXAFLUORETO DE ENXOFRE: UM GÁS DE EFEITO ESTUFA

J. L. SILVA<sup>1</sup>, J. V. FERREIRA<sup>2</sup>, E A. C. PAVÃO<sup>3</sup>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas <sup>1,2</sup>, Universidade Federal de Pernambuco<sup>3</sup>  
joacyferreira@hotmail.com<sup>2</sup>

Submetido 29/04/2017 - Aceito 28/03/2020

DOI: 10.15628/holos.2020.5910

### RESUMO

O hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>), bastante utilizado como isolante térmico e em equipamentos elétricos, é um gás totalmente fluorado, se tornando um composto perene na atmosfera. Por ser um bom absorvedor de radiação infravermelha, é considerado um gás de efeito estufa. Neste trabalho através de um estudo teórico computacional, usando a teoria do funcional da densidade

(DFT), determinamos geometria, energia de ligação e propriedades vibracionais da molécula de SF<sub>6</sub>. Os resultados mostraram que essa molécula tem grande potencial de aquecimento, com uma maior faixa de absorção de radiação infravermelho dentro da janela atmosférica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efeito estufa, hexafluoreto de enxofre, Teoria do Funcional da Densidade, Modos vibracionais

## COMPUTATIONAL THEORY STUDY OF SULFUR HEXAFLUORIDE: A GREENHOUSE EFFECT GAS

### ABSTRACT

Sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>), widely used as a thermal insulator and in electrical equipment, is a totally fluorinated gas, becoming a perennial compound in the atmosphere. Because it is a good absorber of infrared radiation, it is considered a greenhouse gas. In this work, through a theoretical computational study using the

density functional theory (DFT), we determine geometry, binding energy and vibrational properties of the SF<sub>6</sub> molecule. The results showed that this molecule has a high warming potential, with a wide range of absorption of infrared radiation within the atmospheric window.

**KEY-WORDS:** Greenhouse effect, Sulfur hexafluoride, Density Functional Theory, Vibrational modes.

## 1 INTRODUÇÃO

Do total da luz de todos os comprimentos de onda que alcança a Terra, cerca de 50% é absorvida em sua superfície. Um pouco mais de 20% dessa luz é absorvida pelas gotículas de água presentes no ar e moléculas de gases, e o restante volta para o espaço pela reflexão nas nuvens, partículas em suspensão, gelo, neve, areia e outros corpos refletivos, sem ser absorvido (COLIN, 2011). A retenção de energia pelos gases estufa decorre de um mecanismo físico-químico. A absorção está associada à ressonância entre a frequência de vibração molecular e a da onda eletromagnética incidente (BELÉM *et al.*, 2016). A luz é absorvida de forma praticamente total quando sua frequência quase se iguala à frequência do movimento interno de uma molécula. Cada molécula possui suas próprias frequências naturais de vibração, absorvendo ondas eletromagnéticas de frequências específicas e gerando um espectro de absorção característico (MISKOLCZI, 2010). Os fótons infravermelhos têm energia suficiente para promover transições entre níveis vibracionais da molécula (BERBERAN & SANTOS, 2012). Uma condição para se observar um sinal correspondente a um modo vibracional num espectro de infravermelho é haver variação de momento dipolo associada à respectiva vibração (GONSALVES *et al.*, 2005). Segundo OLIVEIRA (2009), a diferenciação dos modos vibracionais de uma molécula é feita entre aqueles limitados à variação dos comprimentos de ligação (estiramentos) e aquelas que envolvem a variação dos comprimentos de ângulos de ligação (deformação). O efeito estufa ocorre quando uma parte de radiação infravermelha do Sol (região entre 5  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ ) e a emitida pela superfície da Terra é absorvida por alguns gases que estão presentes na atmosfera (ROCHA *et al.*, 2009). Este fenômeno é responsável por manter o planeta aquecido (OLIVEIRA, 2009 ; COLIN, 2011). Nos comprimentos de ondas de 8 a 13  $\mu\text{m}$ , ocorre a passagem dessa radiação sem qualquer impedimento para o espaço. Esta porção do espectro é chamada de janela atmosférica, apresentando radiação eletromagnética com frequência na faixa de 800 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  (TOLENTINO *et al.*, 1998; MEDEIROS, 2011).

Entre os gases atmosféricos, chamamos a atenção para o hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) devido ao seu potencial de danos no ambiente. Apesar da quantidade de  $\text{SF}_6$  existente na atmosfera ser relativamente pequena, está entre os elementos mais danosos para o efeito estufa. Estima-se que seu ciclo de vida natural esteja entre 800 e 3.200 anos (JABIRI *et al.*, 2010). Absorve no infravermelho ao redor de 12,5  $\mu\text{m}$  (TOLENTINO *et al.*, 1998). A liberação desse gás na atmosfera em grande escala levaria a um significativo aumento de vários graus na temperatura do Planeta. Seu potencial para o efeito estufa é 22.200 vezes mais poderoso que o  $\text{CO}_2$ . Por ser totalmente fluorado, é um composto bastante estável e perene na atmosfera (OGIBOSK, 2013). No Brasil, a liberação de  $\text{SF}_6$  na atmosfera é da ordem de duas toneladas por ano. Como seu consumo tem crescido a uma taxa de cerca de 7% ao ano, seu impacto estufa futuro pode ser bastante significativo (TOLENTINO *et al.*, 1998).

Através de um estudo teórico computacional, com o uso da teoria do funcional da densidade (DFT), este trabalho tem o objetivo de mostrar como a molécula de  $\text{SF}_6$  atua absorvendo e emitindo radiação infravermelha. Verificando como ocorrem as ligações químicas, suas vibrações e as energias absorvidas dentro de uma faixa de comprimento de onda, determinamos onde ocorrem os

maiores picos de absorção de radiação. Esse estudo pretende contribuir para a compreensão em nível molecular do papel do SF<sub>6</sub> para o aquecimento global.

## 2 MÉTODO COMPUTACIONAL

Os cálculos foram realizados usando DFT (VIANNA et al., 2004), com o funcional B3PW91 e o conjunto de funções de bases 6-31++G(d,p) como implementados no programa GAUSSIAN 2009. É um nível de cálculo com capacidade para reproduzir com qualidade dados experimentais de energias e distâncias de ligação da molécula.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentaremos a seguir os resultados das propriedades eletrônicas calculadas: distância da ligação entre os átomos de enxofre e flúor, energia de ligação, frequências vibracionais e intensidade de energia absorvidas para a molécula de SF<sub>6</sub>. Comparamos nossos resultados com resultados experimentais e outros estudos teóricos disponíveis para a molécula de SF<sub>6</sub>.

### 3.1 Otimização geométrica e Energia de ligação

A primeira etapa do trabalho consistiu na otimização geométrica da molécula de SF<sub>6</sub> no estado fundamental. A geometria obtida pode ser vista na Fig. 1.

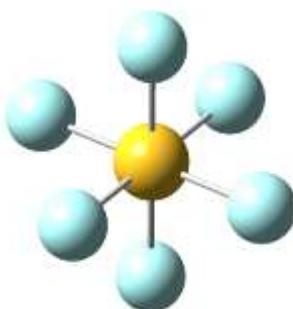


Figura 1. Estrutura molecular para o SF<sub>6</sub>

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para a energia de ligação e distância da ligação (S-F) na molécula de SF<sub>6</sub>.

Tabela 1: Energia e distância de ligação calculados na molécula de SF<sub>6</sub>

Parâmetros	Unidades	Teórico	Experimental
E <sub>LIG</sub>	eV	20,41	20,12
d(S—F)	Å	1,599	1,564

Os cálculos mostram que a molécula SF<sub>6</sub> com sua geometria otimizada apresentou momento dipolo igual a zero no estado fundamental, ângulo de ligação F – S – F de 90° e distâncias de ligações

S—F de 1,599 Å em boa concordância com o valor experimental de 1,564 Å (CHRISTOPHOROU e OLTHOFF, 2000).

A energia de ligação ( $E_{LIG}$ ) foi obtida através da seguinte expressão:

$$E_{LIG} = [E(S) + 6.E(F)] - E(SF_6)$$

$E(S)$  é a energia total do átomo de enxofre,  $E(F)$  a energia total do átomo de flúor e  $E(SF_6)$  a energia total da molécula de  $SF_6$ . A energia de ligação calculada (20,41 eV), se aproxima bem do valor encontrado experimentalmente (20,12 eV). É bem melhor do que o valor obtido por BRUSKA E PIECHOTA (26,81 eV), também através de um estudo DFT. A diferença do nosso trabalho está no funcional e no conjunto de funções de base de melhor qualidade que utilizamos.

### 3.2 Frequências vibracionais

Através da energia de absorção para todos os modos vibracionais do  $SF_6$ , fora e dentro da janela atmosférica é possível identificar a contribuição desta molécula para o aquecimento global. Uma molécula não linear formada por  $N$  átomos possui  $(3N-6)$  modos de vibração (KUMIKO et al., 2011). Assim a molécula de  $SF_6$  possui 15 modos vibracionais. Na Tabela 2 relacionamos cada modo vibracional (MV) da molécula com suas frequências vibracionais ( $\nu$ ), seguido de seus respectivos comprimentos de ondas ( $\lambda$ ) e a intensidade de absorção da radiação infravermelha (IR).

**Tabela 2: Frequências vibracionais, Intensidade de absorção infravermelha e comprimentos de ondas calculados.**

MV	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	IR ( $Km.mol^{-1}$ )	$\lambda$ ( $\mu m$ )
1	316,67	0	31,58
2	316,67	0	31,58
3	316,67	0	31,58
4	475,82	0	21,02
5	475,82	0	21,02
6	475,82	0	21,02
7	554,68	64,84	18,03
8	554,68	64,84	18,03
9	554,68	64,84	18,03
10	616,71	0	16,22
11	616,71	0	16,22
12	729,54	0	13,71
13	883,47	630,71	11,32

14	883,47	630,71	11,32
15	883,47	630,71	11,32

Observa-se na Tabela 2 que dos 15 modos vibracionais existentes na molécula, os modos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11 e 12 apresentam intensidades de absorção nulas, ou seja, não absorvendo luz IV. Os modos vibracionais 7, 8 e 9 são os modos de vibração que apresentam as absorções iniciais de IV (infravermelha) fora do intervalo da janela atmosférica com frequência de  $554,68\text{cm}^{-1}$  e intensidade de  $64,84\text{ km.mol}^{-1}$ . Os modos vibracionais 13, 14 e 15 vibram com as maiores frequências e intensidades,  $883,47\text{ km.cm}^{-1}$  e  $630,71\text{ km.mol}^{-1}$ , respectivamente, e encontram-se inseridas na faixa de comprimento de onda correspondente à janela atmosférica ( $11,32\text{ }\mu\text{m}$ ). Esses modos absorvem as maiores quantidades de energia radiativa infravermelha térmica, sendo assim os responsáveis pelo maior potencial de aquecimento da molécula  $\text{SF}_6$  no efeito estufa, em concordância com BERA *et al.*, 2009.

### 3.3. Intensidades totais absorvidas de radiação infravermelha

A figura 2 apresenta os valores de intensidades de radiação infravermelha absorvida pelo  $\text{SF}_6$ . Verifica-se que a molécula absorve um valor total de energia igual a  $2.086,65\text{ km.mol}^{-1}$ , sendo  $1.892,12\text{ km.mol}^{-1}$  absorvido dentro da faixa da janela atmosférica, correspondendo a uma fração de 93% de energia absorvida, mostrando que o  $\text{SF}_6$  é um gás estufa traço, mas com um grande potencial de aquecimento.

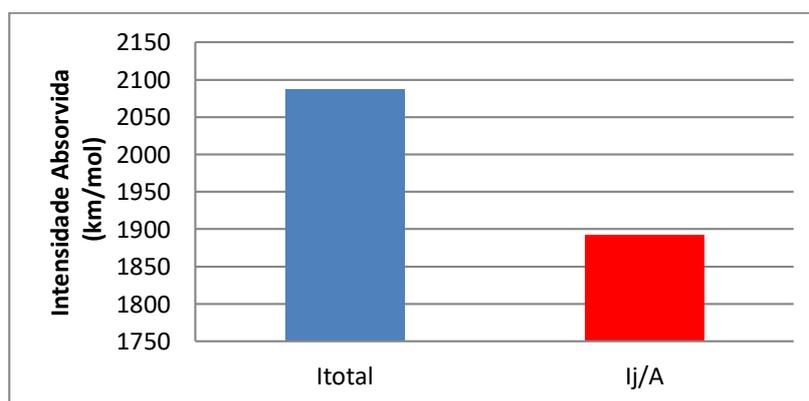


Figura 2. Valores de intensidades totais e absorvidas dentro da janela atmosférica.

## 4 CONCLUSÃO

Os cálculos DFT das propriedades vibracionais mostraram que  $\text{SF}_6$  é uma molécula que essencialmente absorve radiação infravermelha dentro da janela atmosférica. Como consequência, mesmo em pequena concentração na atmosfera, pode ter grande influência no aquecimento global. Daí a necessidade de um maior controle da emissão desse gás na atmosfera.

## REFERÊNCIAS

- BARD, COLIN. (2011). **Química ambiental**, 4<sup>o</sup> ed., Porto Alegre.
- JULIO CESAR ROCHA, ANDRÉ HENRIQUE ROSA, ARNALDO ALVES CARDOSO. (2009). **Introdução à Química Ambiental**. 2<sup>a</sup> Edição.
- GABRIELA BITTO DE OLIVEIRA, LARISSA FERNANDES BATISTA, PEDRO HENRIQUE PICELLI DE AZEVEDO. (2009). **O efeito estufa**. UNESP-FACULDADE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA.
- TOLENTINO M. ; ROCHA-FILHO, R.C. (1998). **A química no efeito estufa**. Química Nova na Escola, n. 8.
- FLÁVIO SOARES MEDEIROS.(2011). **Assinatura Molecular do Aquecimento Global: um estudo teórico de aglomerados de moléculas de gás de efeito estufa**. Universidade Federal do Amazonas.
- BELÉM, F. R. L.; da Silva, D. W. A.; Sena Jr., D. M. (2016). **Desenvolvimento de um Programa para Cálculo do Fator de Escala Vibracional**. Rev. Virtual Quim. Data de publicação na Web: 9 de abril de 2016.
- FERENC MISKOLCZI. (2010). **Greenhouse Effect and the IR Radiative Structure of the Earth's Atmosphere**. Int. J. Environ. Res. Public Health.
- M.N. BERBERAN e SANTOS.(2012). **Espectroscopia – princípios de química – física**. Instituto superior técnico.
- ANTÓNIO M. D' A. ROCHA GONSALVES, MARIA ELIZA DA SILVA SERRA, MARTA PIFIEIRO. (2005). **Espectroscopia vibracional e eletrônica**. Imprensa da Universidade Coimbra.
- JABIRI, Z. N.; Sharafi, D. (2010). **Reducing SF<sub>6</sub> emission from HV circuit breakers - A life cycle approach**. In: **Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)**, Asia-Pacific. Anais mar. 2010.
- LUCIANO OGIBOSKI. (2013). **Extensão de ciclo de vida de uma subestação isolada a gás SF<sub>6</sub> por meio de um sistema de monitoramento de tempo real**. Tese doutorado, São Paulo.
- JOSÉ DAVID M. VIANNA; SYLVIO CANUTO; ADALBERTO FAZZIO. (2004). **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos – Simulação Computacional**. Editora: Livraria da Física.
- GAUSSIAN 09**. (2009). REVISION **A.1**, M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. CARICATO, X. LI, H. P. HRATCHIAN, A. F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J. L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. MONTGOMERY, JR., J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J. J. HEYD, E. BROTHERS, K. N. KUDIN, V. N. STAROVEROV, R.

KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J. M. MILLAM, M. KLENE, J. E. KNOX, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, K. MOROKUMA, V. G. ZAKRZEWSKI, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, O. FARKAS, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI, AND D. J. FOX, GAUSSIAN, INC., WALLINGFORD CT.

L.G. CHRISTOPHOROU, J.K. OLTHOFF, **Electron interactions with SF<sub>6</sub>**, J. Phys. Chem. Ref. Data 29 (2000), p. 267.

JACEK PIECHOTA, MARTA KINGA BRUSKA. (2008). **Density Functional Study of Sulfur Hexafluoride (SF<sub>6</sub>) and its Hydrogen Derivatives**. Molecular Simulation, Journal of Experimental Nanoscience, Taylor & Francis, 34 (10-15), pp.1041-1050.

SAKANE, K. K.; CARDOSO. M. A. G., BELTRAME JÚNIOR, M.; UEHARA, M. (2011). **Espectroscopia Infravermelhos da Creatina**. Revista Univap, São José dos Campos-SP, v. 17, n. 29, ago. 2011.

P. P. BERA, J. S. FRANCISCO and T. J. LEE. (2009). J. Phys. Chem. A , 113, 12694-12699.