

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIEL LUIZ STAMM BALDISSEROTTO

**FISSORÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S) EM LÍQUIDOS IÔNICOS
BASEADOS NO CÁTION 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO [C₄mim]⁺ POR
DINÂMICA MOLECULAR**

Porto Alegre
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIEL LUIZ STAMM BALDISSEROTTO

**FISSORÇÃO DO SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S) EM LÍQUIDOS IÔNICOS
BASEADOS NO CÁTION 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO [C₄mim]⁺ POR DINÂMICA
MOLECULAR**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof.Dr. Hubert Karl Stassen
Orientador

Porto Alegre
2019

Dedico esse trabalho ao meu pai, Zaneto Luiz Baldisserotto, que independente de não ter nenhuma formação acadêmica sempre me incentivou desde muito novo a ler e estudar, sou muito grato a tudo que ele me proporcionou, principalmente as coisas que o dinheiro não compra: amor, carinho, afeto e valores que eu levarei para minha vida toda. Te amo, pai.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos as amizades que eu semeei em Caxias, grandes amigos que levo para a minha vida inteira, que sempre estiveram presentes nos meus melhores e piores momentos, independente da distância. Um agradecimento especial a Rodrigo, Gabriel, Bárbara, Micaela, Perin, Vial e Júlia.

Sou muito grato também a todos os meus familiares que me acompanharam nessa jornada, principalmente Zaneto (meu pai) e Elaine (minha mãe), que se fizeram sempre presente na minha formação como um ser humano, sempre pondo em primeiro lugar a minha educação e o meu bem.

Agradeço meu orientador Hubert, por ser atencioso e sempre se pôr a disposição quando eu precisei de ajuda e também por ter sido um dos melhores professores durante a graduação. Agradeço meus colegas de laboratório, principalmente Jessé que sempre me deu apoio (principalmente nos momentos de maior desespero) e junto com o chefe me introduziu ao mundo da Dinâmica Molecular.

Sou grato também a todas as amizades que eu fiz nessa cidade que eu pouco conhecia, destacando os meus colegas que entraram no 2016/1 que me acolheram com muito carinho, me trazendo alegria e me proporcionando momentos inesquecíveis nessa fase tão corrida de nossas vidas. Desses é impossível não destacar Gui Machado, Xande, Gui Strapasson, Moniqui, Vergani, Nicole e Rodrigo, amizades quais que certamente levarei para vida toda e que me ensinaram muito nessa caminhada.

Sou muito grato também a Andrielle que foi, sem dúvida nenhuma, a pessoa mais importante para mim durante a graduação. Independente de todos os acontecimentos e situações que vieram a ocorrer, tenho certeza que ganhei uma amizade para vida toda.

Agradeço Alexandra Elbakyan por sua luta pela democratização do conhecimento.

Tenho que destacar duas pessoas já citadas: Gui Machado e Bárbara. Me faltam palavras para descrever o apoio que eu tive nesse ano tão conturbado da minha vida, me deram perspectiva quando eu me encontrava perdido, companhia quando eu me encontrava sozinho e bons conselhos quando eu precisei. Por isso sou muito grato, tive sorte de ter um irmão e uma irmã mesmo sendo filho único.

“Fall in love with some activity, and do it! Nobody ever figures out what life is all about, and it doesn't matter. Explore the world. Nearly everything is really interesting if you go into it deeply enough. Work as hard and as much as you want to on the things you like to do the best. Don't think about what you want to be, but what you want to do. Keep up some kind of a minimum with other things so that society doesn't stop you from doing anything at all.”

(Richard P. Feynman)

RESUMO

O gás natural é composto por principalmente por metano e uma mistura de hidrocarbonetos. Ele é utilizado como fonte de energia e também como combustível veicular. Nessa mistura de hidrocarbonetos, muitas vezes estão presentes como impurezas outros gases como: sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2). O H_2S é um gás tóxico que provoca problemas respiratórios e neurológicos aos seres humanos, além disso, a sua presença acidifica o gás natural e contribui para a corrosão dos gasodutos na indústria petroquímica. Uma opção já utilizada para a remoção do sulfeto de hidrogênio em plantas de extração de combustíveis é o uso de aminas, mas tais compostos são muito voláteis e contribuem para a poluição atmosféricas e dos oceanos. Como uma alternativa, foi cogitado o uso de líquidos iônicos, pois além deles possuem baixa pressão de vapor e também são muito versáteis em relação às suas propriedades. Para determinar qual líquido iônico é o mais adequado para o processo de sorção de sulfeto de hidrogênio, foram realizadas simulações de dinâmica molecular com o pacote de softwares GROMACS para os seguintes líquidos iônicos: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, acetato de 1-butil-3-metilimidazólio, imidazolato de 1-butil-3-metilimidazólio e brometo de 1-butil-3-metilimidazólio. Com os resultados das simulações, determinou-se que o líquido mais adequado para a solubilização do sulfeto de hidrogênio foi o tetrafluoroborato, seguido por acetato, imidazolato e brometo respectivamente. A tendência encontrada foi que líquidos iônicos contendo ânions menos volumosos com átomos bastante eletronegativos interagem melhor com os hidrogênios do H_2S resultando em uma melhor fisissorção do gás.

Palavras-chave: Dinâmica Molecular, líquidos iônicos, gás natural, fisissorção, GROMACS, H_2S

ABSTRACT

Natural gas consists mainly of methane and a mixture of other hydrocarbons. It is used as a power source and fuel for vehicles. In this hydrocarbon mixture, other gases such as hydrogen sulfide (H_2S) and carbon dioxide (CO_2) are often present as impurities. H_2S is a very harmful gas that causes respiratory and neurologic problems in humans, and its presence gives acidity to the natural gas, resulting in pipeline corrosion in the petrochemical industry. An alternative for the hydrogen sulfide removal that has already been implemented is the use of amines, but such chemical compounds are very volatile and contribute to atmospheric and ocean pollution. The use of ionic liquids has been considered as an alternative, since they have low vapor pressure and are very versatile in relation to their properties. To determine which ionic liquid is the most suitable for the hydrogen sulfide sorption process, molecular dynamics simulations were performed using the GROMACS software package for the following ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium acetate, 1-butyl-3-methylimidazolium imidazolate and 1-butyl-3-methylimidazolium bromide. With the results of the simulations, it was determined that the most suitable ionic liquid for hydrogen sulfide solubilization was tetrafluoroborate, followed by acetate, imidazolate and bromide respectively. The trend that was found is that ionic liquids containing less bulky anions and very electronegative atoms interact better with H_2S hydrogens resulting in better gas physisorption.

Key words: Molecular Dynamics, ionic liquids, natural gas, physisorption, GROMACS, H_2S

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cátion 1-butil-3-metilimidazólio ([C ₄ mim] ⁺).....	13
Figura 2 - Ânions: tetrafluroborato ([BF ₄] ⁻), acetato ([Acet] ⁻), imidazolato ([Imid] ⁻), brometo ([Br] ⁻)	13
Figura 3 - Modelo adotado para o cátion [C ₄ mim] ⁺	16
Figura 4 - Modelo adotado para o ânion [BF ₄] ⁻	17
Figura 5 - Modelo adotado para o ânion [Acet] ⁻	17
Figura 6 - Modelo adotado para o ânion [Imid] ⁻	18
Figura 7 - Modelo adotado para o ânion [Br] ⁻	18
Figura 8 - Modelo adotado para o H ₂ S.....	19
Figura 9 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C ₄ mim] e F1,F2,F3,F4 do ânion [BF ₄] para o líquido iônico puro.....	23
Figura 10 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C ₄ mim] e O2 e O3 do ânion [Acet] para o líquido iônico puro.....	24
Figura 11 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C ₄ mim] e N2 e N3 do ânion [Imid] para o líquido iônico puro.....	25
Figura 12 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C ₄ mim] e Br1 do ânion [Br] para o líquido iônico puro.....	26
Figura 13 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C ₄ mim] e F1,F2,F3,F4 do ânion [BF ₄] para o líquido iônico puro e também na presença de H ₂ S.....	27
Figura 14 - Função de distribuição radial entre F1,F2,F3 e F4 do ânion [BF ₄] e H1 e H2 do H ₂ S para o líquido iônico na presença de H ₂ S.....	28
Figura 15 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C ₄ mim] e O2 e O3 do ânion [Acet] para o líquido iônico puro e também na presença de H ₂ S.....	29
Figura 16 - Função de distribuição radial entre O2 e O3 do ânion [Acet] e H1 e H2 do H ₂ S para o líquido iônico na presença de H ₂ S.....	30
Figura 17 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C ₄ mim] e N2 e N3 do ânion [Imid] para o líquido iônico puro e também na presença de H ₂ S.....	31

Figura 18 - Função de distribuição radial entre N2 e N3 do ânion [Imid] e H1 e H2 do H ₂ S para o líquido iônico na presença de H ₂ S.....	31
Figura 19 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C ₄ mim] e Br1 do ânion [Br] para o líquido iônico puro e também na presença de H ₂ S...32	32
Figura 20 - Função de distribuição radial entre Br1 do ânion [Br] e H1 e H2 do H ₂ S para o líquido iônico na presença de H ₂ S.....	33
Figura 21 - Perfil de densidade para H ₂ S em camada de [C ₄ mim][BF ₄].....	35
Figura 22 - Perfil de densidade para H ₂ S em camada de [C ₄ mim][Acet].....	36
Figura 23 - Perfil de densidade para H ₂ S em camada de [C ₄ mim][Imid].....	37
Figura 24 - Perfil de densidade para H ₂ S em camada de [C ₄ mim][Br].....	38
Figura 25 - Aumento da densidade de H ₂ S na camada de líquido iônico em função do tempo.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para o cátion [C ₄ mim] ⁺	16
Tabela 2 - Parâmetros utilizados para o ânion [BF ₄] ⁻	17
Tabela 3 - Parâmetros utilizados para o ânion [Acet] ⁻	17
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para o ânion [Imid] ⁻	18
Tabela 5 - Parâmetros utilizados para o ânion [Br] ⁻	18
Tabela 6 - Parâmetros utilizados para o sulfeto de hidrogênio (H ₂ S).....	19
Tabela 7 - Variação da integração da densidade de H ₂ S dentro da camada de líquido iônico para o [C ₄ mim][BF ₄] em função do tempo.....	35
Tabela 8 - Variação da integração da densidade de H ₂ S dentro da camada de líquido iônico para o [C ₄ mim][Acet] em função do tempo.....	36
Tabela 9 - Variação da integração da densidade de H ₂ S dentro da camada de líquido iônico para o [C ₄ mim][Imid] em função do tempo.....	37
Tabela 10 - Variação da integração da densidade de H ₂ S dentro da camada de líquido iônico para o [C ₄ mim][Br] em função do tempo.....	38
Tabela 11 - Variação da integração da densidade de H ₂ S dentro da camada de líquido iônico para todos os líquidos estudados em função do tempo.....	39
Tabela 12 - Variação da integração da densidade de H ₂ S dentro da camada de líquido iônico para o [C ₄ mim][BF ₄] em função para um tempo de até 160 ns.....	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 METODOLOGIA.....	14
2.1 Simulações realizadas.....	19
2.1.1 Líquido iônico puro.....	19
2.1.2 Líquido iônico na presença de sulfeto de hidrogênio (H ₂ S).....	19
2.1.3 Entrada de sulfeto de hidrogênio (H ₂ S) em camada de líquido iônico.....	20
2.2 Função de distribuição radial.....	20
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
3.1 Líquido Iônico Puro.....	22
3.1.1 Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	22
3.1.2 Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	23
3.1.3 Imidazolato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	24
3.1.4 Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.....	25
3.2 Líquido Iônico na presença de H ₂ S.....	26
3.2.1 Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	27
3.2.2 Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	29
3.2.3 Imidazolato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	31
3.2.4 Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.....	32
3.3 Sulfeto de hidrogênio em camada de Líquido Iônico.....	33
3.3.1 Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	35
3.3.2 Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	36
3.3.3 Imidazolato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	37
3.3.4 Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.....	38
3.3.4 Comparação entre os líquidos iônicos estudados.....	39
4 CONCLUSÃO.....	41
REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

O gás natural é uma substância proveniente da extração de petróleo, formada por hidrocarbonetos, principalmente metano (CH_4) e etano (C_2H_6) (HAMMERSCHMIDT, 1934). Ele pode ser empregado como fonte de energia (usinas termoelétricas), como combustível para veículos (gás natural veicular) e também como matéria-prima para processos industriais. Muitas vezes, o gás natural contém como impureza o sulfeto de hidrogênio, quando esses valores são elevados ele é caracterizado como gás ácido (sour gas).

O H_2S é um gás altamente tóxico que afeta os sistemas pulmonares e neurológicos das pessoas que sofrem exposição, esse tipo de exposição é comum aos trabalhadores da indústria petroquímica, desmaios não são incomuns para os trabalhadores dessa indústria (GUIDOTTI, 2010) Ele também é altamente corrosivo (SRINIVASAN; KANE, 1996), e diminui o tempo de vida dos gasodutos utilizados nesse tipo de indústria.

Como uma solução para a remoção e armazenamento do sulfeto de hidrogênio e outros gases, como dióxido de carbono, a partir dos anos 80 começaram a ser empregadas soluções aquosas de aminas (HUTTENHUIS et al., 2007). As aminas são muito voláteis, ou seja, têm alta pressão de vapor, contribuem para a poluição dos oceanos e também contribuem com a poluição da atmosfera. A amina mais famosa empregada nesse tipo de processo é a metildietanolamina (MDEA). Como o H_2S tem caráter ácido e a amina básico, a extração ocorre a partir de reações ácido-base.

A partir dos anos 2000, líquidos iônicos começaram a ser vistos como uma alternativa nesse tipo de processo (BATES et al., 2002), principalmente para a captura do dióxido de carbono (CO_2). Essas substâncias possuem pressão de vapor muito baixa (alto ponto de ebulição), alta estabilidade térmica, são muito versáteis, mudanças na estrutura podem fazer com que eles interajam de forma diferente em um sistema. Além disso, eles já são utilizados como solventes polares na química orgânica (considerados solventes verdes) (EARLE; SEDDON, 2002) e devido à polaridade podem atuar em separação de misturas bifásicas.

A dinâmica molecular é uma técnica computacional baseada na integração numérica das equações clássicas do movimento (Newton), tal integração fornece informações sobre o sistema

estudado. Ela pode ser empregada em sistemas compostos por uma grande quantidade de moléculas, diferentemente de técnicas que demandam um custo computacional maior, como DFT (teoria do funcional da densidade) e HF (Hartree-Fock). Todavia, a Dinâmica Molecular tem suas limitações, como não levar em conta efeitos quânticos, a tentativa de inclusão desses efeitos na descrição clássica muitas vezes pode levar a resultados incorretos nas simulações.

O objetivo do trabalho é a realização de simulações computacionais com líquidos iônicos no intuito de quantificar qual líquido iônico é mais adequado para solubilizar o sulfeto de hidrogênio (H_2S) por fisissorção. Diferentemente da quimissorção, a fisissorção não leva em conta a quebra e formação de ligações químicas no processo de sorção de um gás em um líquido. Para esse fim, foram utilizados líquidos baseados no cátion 1-butil-3-metilimidazólio $[C_4mim]^+$, apresentando quatro ânions diferentes: tetrafluoroborato $[BF_4]^-$, acetato $[Acet]^-$, imidazolato $[Imid]^-$ e brometo $[Br]^-$. Com a dinâmica molecular será possível traçar um comparativo entre esses líquidos iônicos e compreender a maneira, a qual ocorrem as interações entre o H_2S e os líquidos estudados.

Figura 1 - Cátion 1-butil-3-metilimidazólio ($[C_4mim]^+$)

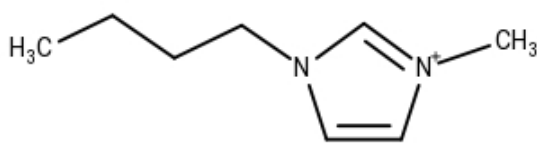
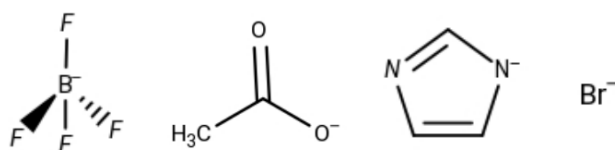


Figura 2 - Ânions: tetrafluoroborato ($[BF_4]^-$), acetato ($[Acet]^-$), imidazolato ($[Imid]^-$), brometo ($[Br]^-$)



2 METODOLOGIA

Para as simulações de Dinâmica Molecular desse trabalho foi utilizado o pacote de softwares GROMACS (BERENDSEN; VAN DER SPOEL; VAN DRUNEN, 1995) na versão 4.5.5, o ensemble utilizado para as simulações foi o isotérmico-isobárico, no qual são mantidos constantes o número de moléculas, a pressão e a temperatura (NpT). A temperatura dos sistemas estudados foi de 298,15 K, essa temperatura foi ajustada pelo algoritmo velocity-rescaling (BUSSI; DONADIO; PARRINELLO, 2007), com uma constante de acoplamento de 0,1 ps. Para os sistemas contendo apenas os líquidos iônicos a pressão foi ajustada para 1,0 bar com o barostato de Parrinello-Rahman (PARRINELLO; RAHMAN, 1981) (constante de acoplamento de 2,0 ps), nos sistemas contendo líquido iônico e o sulfeto de hidrogênio, a pressão foi ajustada para 10,0 bar com o barostato de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984). As ligações químicas foram mantidas restritas durante todas as simulações. Foram utilizadas condições periódicas de contorno nas 3 dimensões (x,y,z), as interações de natureza eletrostática de longo alcance foram tratadas pela metodologia Particle Mesh Ewald (EWALD, 1921). O raio de corte para interações intermoleculares foi de 1,25 nm.

Antes das simulações de dinâmica, é realizada uma minimização inicial de energia potencial a partir do algoritmo Steepest-Descent (CURRY, 1944) e uma etapa de geração de velocidades a partir de números pseudoaleatórios. As simulações de Dinâmica Molecular foram realizadas pela integração das equações clássicas do movimento, a partir do algoritmo padrão desta versão do GROMACS (Leap-Frog (VAN GUNSTEREN; BERENDSEN, 1988)), o passo de integração utilizado foi de 0,002 ps. As simulações ocorreram em caixas cúbicas de aresta de 12 nm, as dimensões das arestas foram diminuindo com a realização de curtas simulações até que fosse obtido um volume constante. Após a minimização do volume da caixa, são realizadas simulações de 10000000 passos (totalizando 20 ns). O tempo total de simulação varia de 80 até 120 ns conforme o tipo de simulação que está sendo realizado. Foram realizados três tipos de simulação: líquido iônico puro, líquido iônico na presença de H₂S e entrada de H₂S em uma camada de líquido iônico.

Os campos de força utilizados para os líquidos iônicos foram desenvolvidos com a metodologia AMBER (CORNELL et al., 1995) por colegas do grupo de química teórica (DE ANDRADE; BÖES; STASSEN, 2002). O campo de força para o sulfeto de hidrogênio é baseado no modelo C de um artigo da referência (SÁNCHEZ-BADILLO et al., 2015).

Os campos de força possuem diversos parâmetros, a principal função deles é o cálculo da energia potencial do sistema. Da mecânica clássica, podemos determinar a força exercida através do potencial da seguinte maneira:

$$\vec{F}_i = m_i \cdot \vec{a}_i = - \sum_{ij} \frac{dU_{pot}}{d\vec{r}_{ij}} \quad (\text{eq. 1})$$

Sendo F_i a força, m_i a massa, a_i a aceleração, U_{pot} o potencial entre pares e r_{ij} a distância entre pares.

Sabendo a força e as massas dos componentes do sistema, torna-se possível o cálculo de suas posições e velocidades. O potencial do sistema pode ser simplificado da seguinte maneira:

$$U_{pot} = U^{Ligados} + U^{N\tilde{a}oLigados} \quad (\text{eq. 2})$$

Os potenciais ligados representam: o modelo de oscilador das ligações químicas, ou seja, a energia do estiramento das ligações químicas, a energia das torções angulares e a rotação das ligações (ângulos diedros próprios). Pertencendo aos potenciais não ligados temos: interações coulombicas e interações de Van der Waals representadas pelo potencial de Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1931).

Os parâmetros utilizados para o cálculo dos potenciais estão presentes nos arquivos com extensão .itp baseados nas referências previamente indicadas. Também em arquivos com essa extensão, temos a descrição química das espécies envolvidas nas simulações: cátions e ânions de líquidos iônicos e a molécula de sulfeto de hidrogênio. Nas tabelas e figuras abaixo estão listados alguns aspectos dessa descrição dos íons e moléculas utilizadas nas simulações. As cargas e ligações duplas ressonantes dos compostos não foram inseridas explicitamente nas imagens das estruturas, de toda forma, sabendo os valores de carga de cada átomo torna-se possível ter a densidade eletrônica das espécies estudadas.

Figura 3 - Modelo adotado para o cátion $[C_4mim]^+$

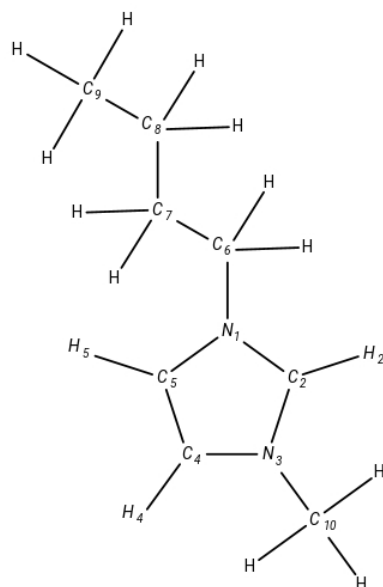


Tabela 1 - Parâmetros utilizados para o cátion $[C_4mim]^+$

Átomo	Tipo de Átomo	Carga (e)	Massa (u)
N1	NA	0,0456	14,007
C2	CR	0,0076	12,011
N3	NA	0,0615	14,007
C4	CW	-0,1262	12,011
C5	CW	-0,2169	12,011
H2	H5	0,2305	1,008
H4	H4	0,2313	1,008
H5	H4	0,2692	1,008
C6	CT	-0,0700	12,011
H61	H1	0,0975	1,008
H62	H1	0,0975	1,008
C7	CT	0,0245	12,011
H71	HC	0,0216	1,008
H72	HC	0,0216	1,008
C8	CT	0,0504	12,011
H81	HC	0,0153	1,008
H82	HC	0,0153	1,008
C9	CT	-0,1578	12,011
H91	HC	0,0513	1,008
H92	HC	0,0513	1,008
H93	HC	0,0513	1,008
CM	CT	-0,1536	12,011
HM1	H1	0,1271	1,008
HM2	H1	0,1271	1,008
HM3	H1	0,1271	1,008

Figura 4 - Modelo adotado para o ânion $[\text{BF}_4]^-$

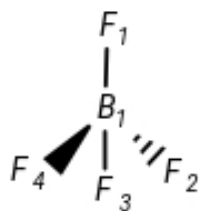


Tabela 2 - Parâmetros utilizados para o ânion $[\text{BF}_4]^-$

Átomo	Tipo de Átomo	Carga (e)	Massa (u)
B	B	0,8275	10,811
F1	F	-0,4569	18,998
F2	F	-0,4569	18,998
F3	F	-0,4569	18,998
F4	F	-0,4569	18,998

Figura 5 - Modelo adotado para o ânion $[\text{Acet}]^-$

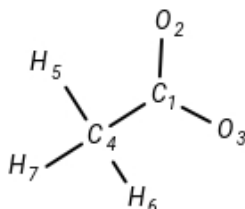


Tabela 3 - Parâmetros utilizados para o ânion $[\text{Acet}]^-$

Átomo	Tipo de Átomo	Carga (e)	Massa (u)
C1	C	0,932	12,011
O2	O2	-0,852	15,999
O3	O2	-0,852	15,999
C4	CT	-0,360	12,011
H5	H1	0,044	1,008
H6	H1	0,044	1,008
H7	H1	0,044	1,008

Figura 6 - Modelo adotado para o ânion [Imid]⁻

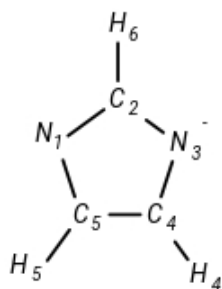


Tabela 4 - Parâmetros utilizados para o ânion [Imid]⁻

Átomo	Tipo de Átomo	Carga (e)	Massa (u)
N1	NB	-0,705	14,007
C2	CR	0,431	12,011
N3	NB	-0,705	14,007
C4	CV	-0,048	12,011
C5	CV	-0,048	12,011
H4	H5	-0,035	1,008
H5	H4	0,055	1,008
H6	H4	0,055	1,008

Figura 7 - Modelo adotado para o ânion [Br]⁻.



Tabela 5 - Parâmetros utilizados para o ânion [Br]⁻

Átomo	Tipo de Átomo	Carga (e)	Massa (u)
Br1	Br	-1	79,904

Figura 8 - Modelo adotado para o H₂S

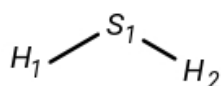


Tabela 6 - Parâmetros utilizados para o sulfeto de hidrogênio (H₂S)

Átomo	Tipo de Átomo	Carga (e)	Massa (u)
S1	SH	-0,380	32,060
H1	HS	0,190	1,008
H2	HS	0,190	1,008

2.1 Simulações realizadas

2.1.1 Líquido iônico puro

A primeira etapa de simulação ocorreu com a adição de 400 cátions e 400 ânions do líquido iônico de interesse na caixa cúbica de aresta de 12 nm, após a minimização do volume, foram realizadas 4 simulações de 20 ns cada (10000000 passos), totalizando em um tempo total de simulação de 80 ns. Essa simulação foi realizada com todos os líquidos iônicos estudados: [C₄mim][BF₄], [C₄mim][Acet], [C₄mim][Imid], [C₄mim][Br]. A terceira etapa de simulação é dependente dessa etapa.

2.1.2 Líquido iônico na presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S)

A segunda etapa de simulação ocorre com a adição de 450 pares iônicos na presença de 150 moléculas de sulfeto de hidrogênio (H₂S). Nessa etapa, os componentes são também inseridos em uma caixa cúbica de aresta 12 nm e essa caixa também é levada a uma minimização de volume. Após a minimização são realizadas 4 simulações de 20 ns cada (10000000 passos), totalizando um tempo total de simulação de 80 ns. Como na etapa anterior, essa simulação é realizada com todos os líquidos iônicos estudados e tem como objetivo compreender a natureza das interações que ocorrem entre o gás e os líquidos.

2.1.3 Entrada de sulfeto de hidrogênio (H₂S) em camada de líquido iônico

A terceira etapa de simulação é baseada no uso de uma caixa cúbica contendo líquido iônico já equilibrado durante a primeira etapa de simulação (80 ns). Essa caixa sua aresta expandida na direção do eixo z, a fim de alocar 200 moléculas de sulfeto de hidrogênio abaixo e acima de uma camada de líquido iônico central. Para o aumento do volume da caixa, é utilizada a equação de estado dos gases ideais:

$$\begin{aligned} pV &= nk_B T \\ pxyz &= nk_B T \\ z &= nk_B T / pxy \end{aligned} \quad \text{(eq. 3)}$$

Sendo p a pressão (10^6 Pa), V o volume da caixa (m^3), n o número de moléculas de H₂S, k_B a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} m^2 kg s^{-2} K^{-1}$), T a temperatura (298,15 K) e x, y e z são as arestas da caixa (m).

Essa etapa ocorre com 6 simulações de 20 ns cada (10000000 passos), totalizando um tempo de 120 ns. Essas simulações são realizadas com todos os líquidos iônicos estudados e com ela extraímos perfis de densidade de H₂S dentro das camadas de líquido iônico, assim quantificando a entrada do gás e demonstrando uma tendência de qual líquido iônico seria o mais adequado para fisissorção do sulfeto de hidrogênio.

2.2 Função de distribuição radial

A função de distribuição radial (RDF) é uma função que pode ser obtida de forma experimental com experimentos de difração de nêutrons e difração de raios-X, ela é chamada de $g(x)$ ou $g(r)$ e tem como base a probabilidade de encontrar pares de átomos ou componentes do sistema a uma certa distância, chamada de x ou de r , e compara essa probabilidade a uma distribuição de gás ideal (que é totalmente aleatória), indicando as propriedades estruturais e também a maneira a qual os componentes do sistema interagem entre si.

Nesse trabalho, com a função g_rdf do pacote de softwares GROMACS (BERENDSEN; VAN DER SPOEL; VAN DRUNEN, 1995), foram gerados gráficos de função de distribuição radial

nas primeiras e segundas etapas de simulação. Com eles se torna possível constatar se houve mudanças na estrutura do líquido iônico com a adição do sulfeto de hidrogênio e também observar as interações entre sítios positivos do líquido iônico e o sítio negativo do H₂S (átomo de enxofre) e da mesma maneira, identificar as interações entre as parcelas mais negativas do líquido iônico e o sítio positivo do H₂S (átomos de hidrogênio). Essas análises foram realizadas para o tempo de 80ns para o líquido iônico puro e para o tempo de 100ns para o líquido iônico na presença de H₂S.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Líquido Iônico Puro

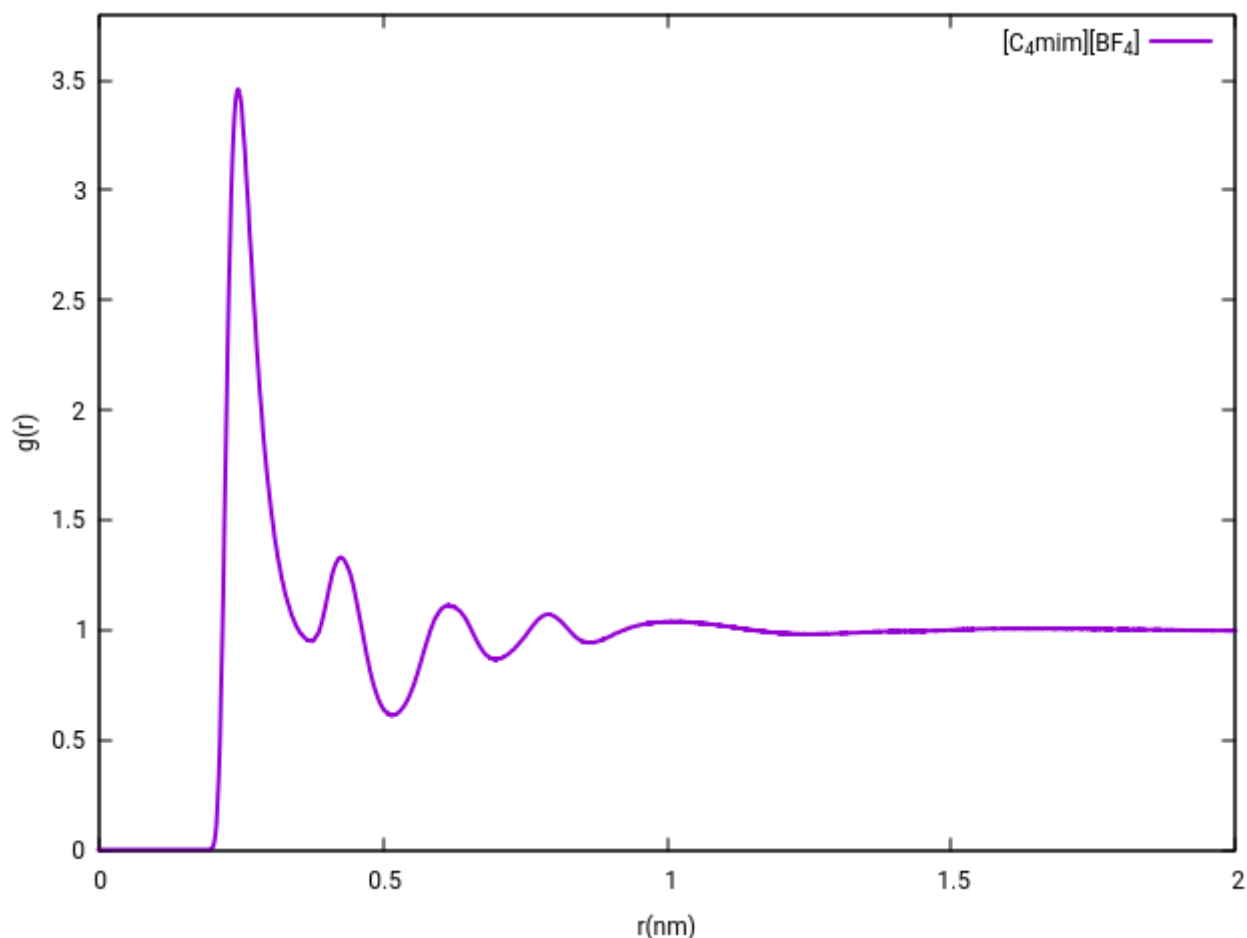
Após a realização das simulações de Dinâmica Molecular como constam na seção 2.1.1 para os quatro líquidos iônicos estudados, foram obtidas funções de distribuição radial para esses líquidos. A primeira função de distribuição obtida para cada um é a comparação entre os hidrogênios do anel imidazólico (sítios positivos no cátion) com os sítios negativos de cada ânion estudado. Como podemos ver na tabela 1 o hidrogênio H5 do cátion é o que possui a carga mais positiva, ou seja, tem o caráter mais ácido e interage melhor com a porção negativa do ânion.

Essa etapa de simulação é importante, pois a partir dela será construído um comparativo com as posteriores etapas com o intuito de verificar se houve uma mudança muito grande na estrutura da rede iônica com a entrada do H₂S e também a construção de uma camada de líquido iônico que representam as simulações realizadas na etapa 2.3.1

3.1.1 Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

Como consta na tabela 2, os sítios negativos se encontram concentrados nos átomos de flúor (F1,F2,F3,F4) do ânion tetrafluoroborato. Desta forma, foi construída uma função de distribuição radial onde o par escolhido foi o H5 do cátion e os quatro átomos de flúor do ânion. Com essa função se torna possível identificar em qual distâncias há maior interação entre os pares escolhidos.

Figura 9 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion $[C_4mim]$ e F1,F2,F3,F4 do ânion $[BF_4]$ para o líquido iônico puro.

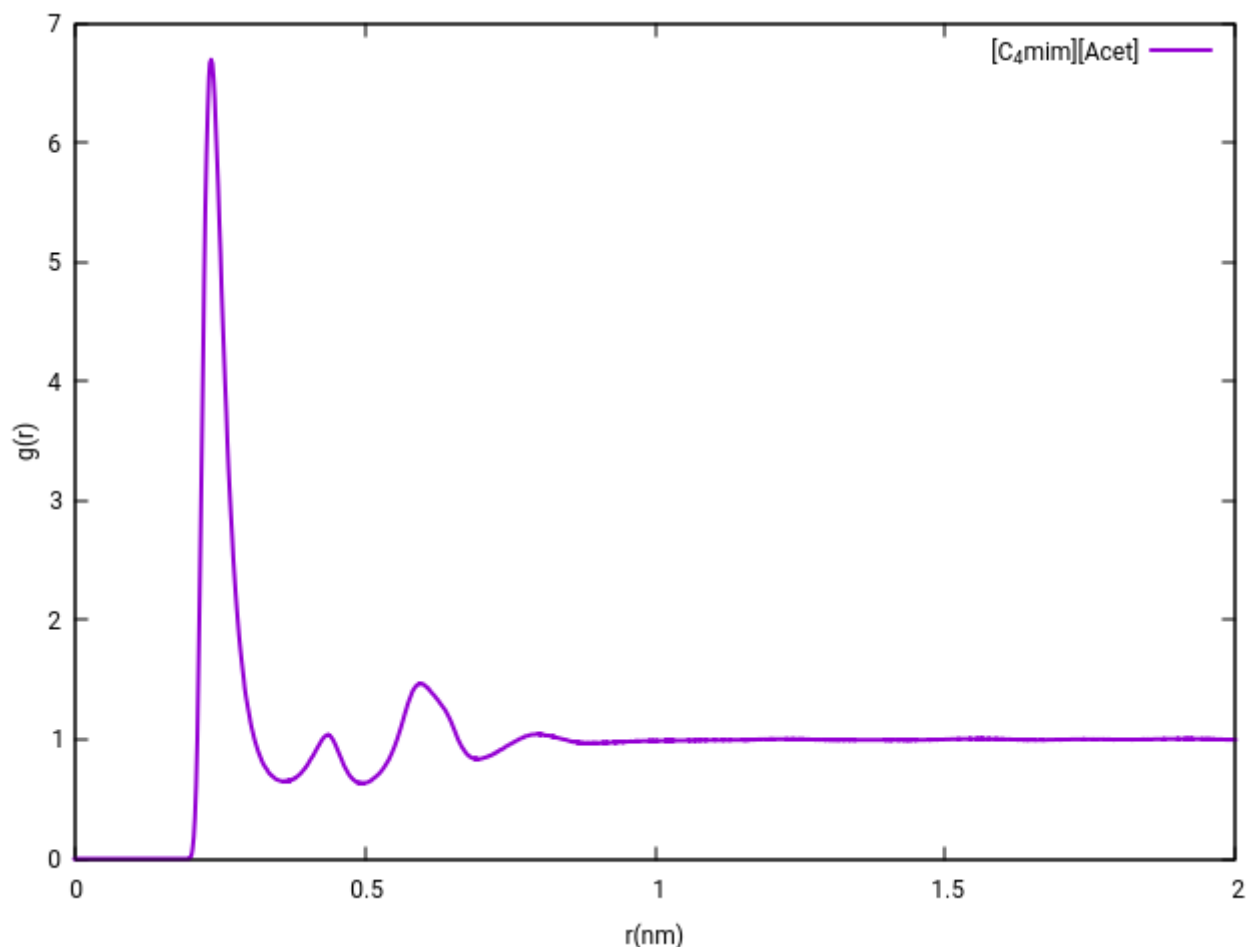


Partindo do fato de que quando a $g(r)$ possui o valor unitário representa como seria a interação do H5 com moléculas de gás ideal, aleatoriamente distribuídas, o primeiro pico que se encontra a uma distância de 0,24 nm com um valor de $g(r)$ de 3,45 indica que a probabilidade de encontrar esse sítio negativo é 3,45 maior do que se fosse uma distribuição aleatória.

3.1.2 Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio

Na tabela 3 temos que a densidade eletrônica negativa da espécie aniônica se encontra nos oxigênios (O2 e O3), em analogia ao procedimento que foi realizado na etapa anterior, foi também construído um gráfico representado a distribuição de função radial entre o hidrogênio mais ácido do ânion e o sítio negativo do cátion.

Figura 10 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C₄mim] e O2 e O3 do ânion [Acet] para o líquido iônico puro.

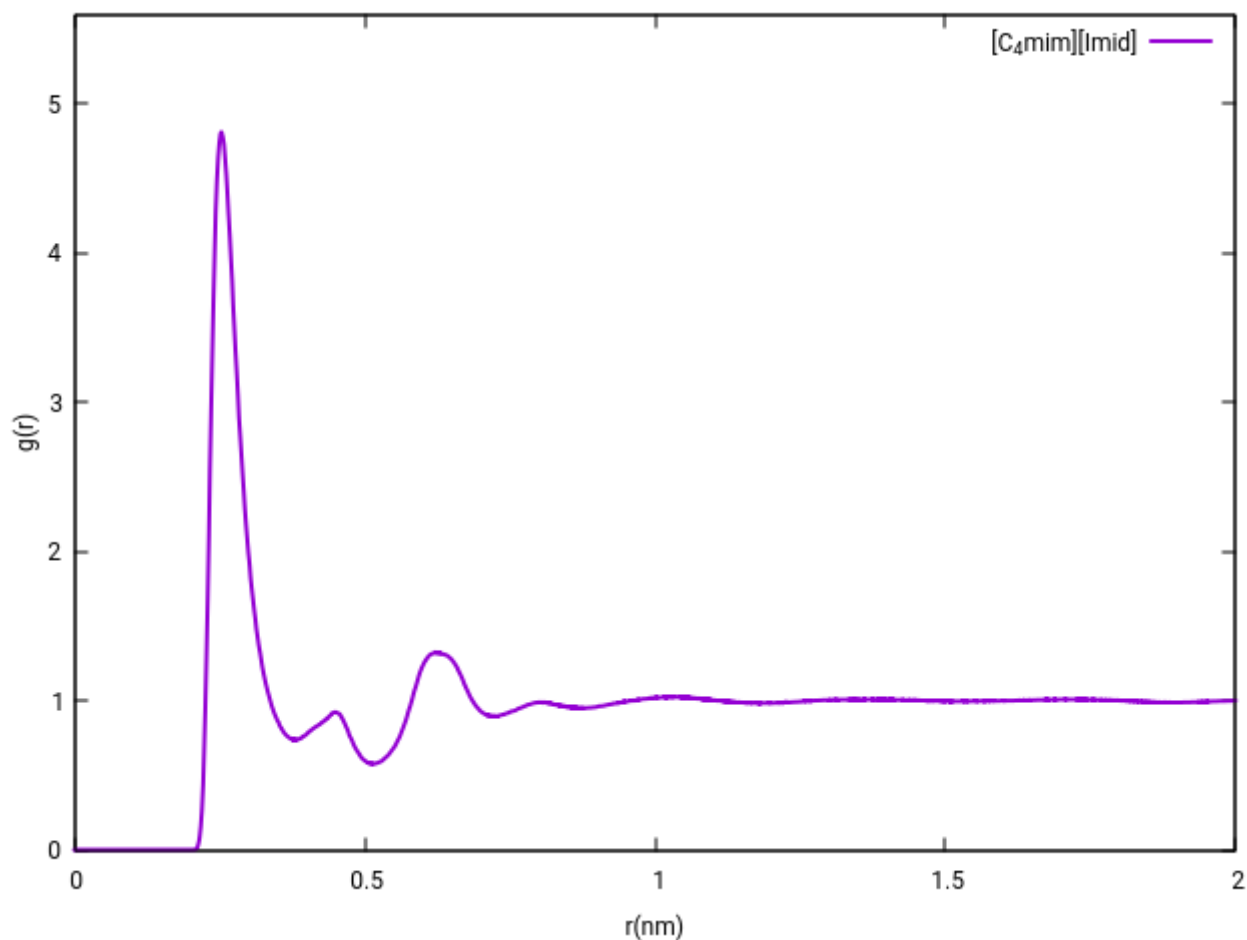


Para esse líquido iônico, temos uma interação muito intensa entre os sítios carregados a uma distância de 0,24 nm, nessa distância temos um valor de $g(r)$ de 6,66. Ou seja, é teoricamente 6,66 vezes mais provável encontrar um par de oxigênios do ânion acetato ao redor do H5 do cátion do que um gás ideal (nenhuma interação específica).

3.1.3 Imidazolato de 1-butil-3-metilimidazólio

Na tabela 4 consta que para o imidazolato, temos as cargas negativas desse ânion concentradas nos dois nitrogênios (N1 e N3). Analogamente, se traça um gráfico de função de distribuição radial deste sítio negativo com o sítio positivo do cátion.

Figura 11 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C₄mim] e N2 e N3 do ânion [Imid] para o líquido iônico puro.

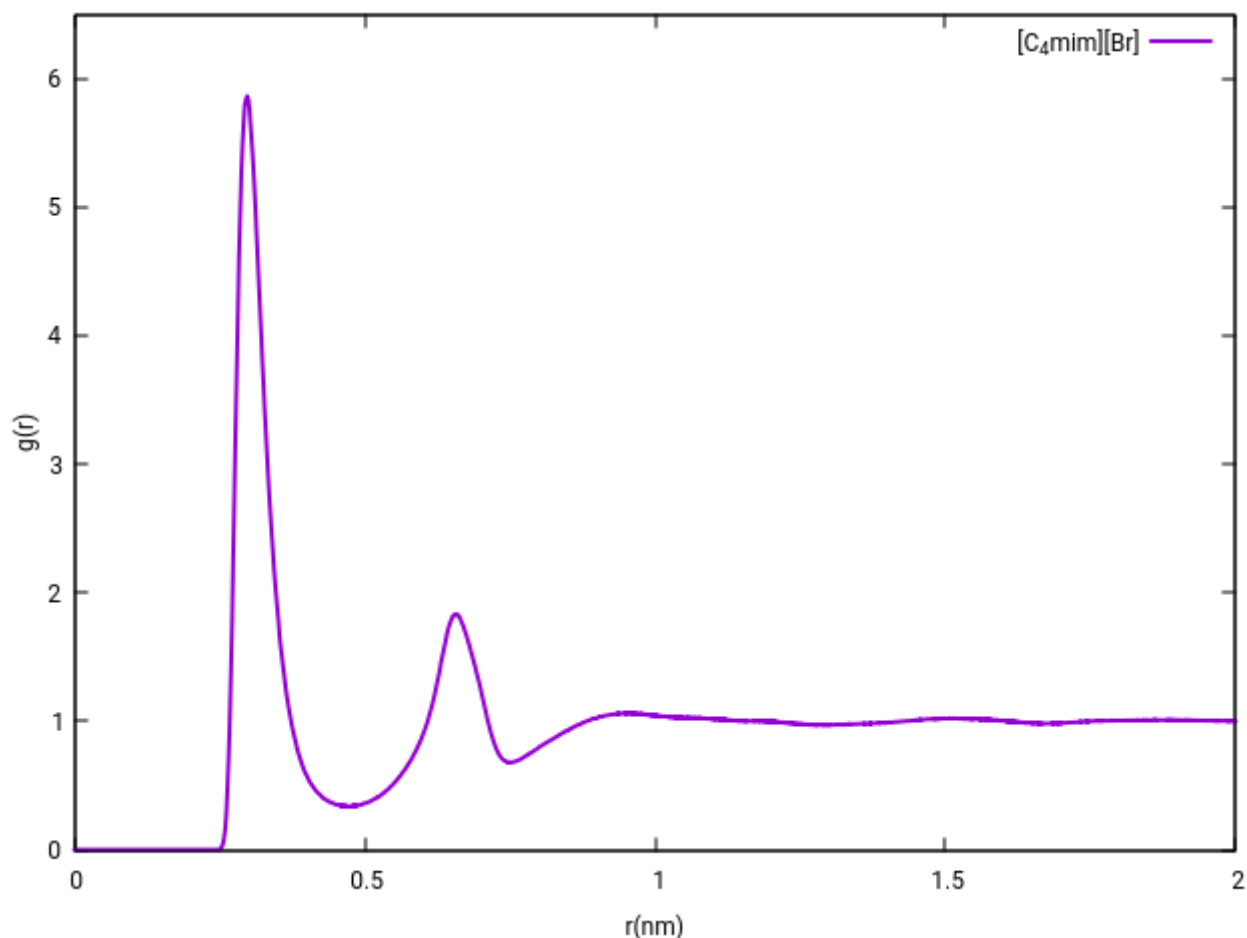


Nesse gráfico podemos ver a presença de um pico com intensidade de 4,78 a uma distância de 0,25 nm resultando em uma zona de alta interação.

3.1.4 Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio

No caso do brometo, o próprio ânion representa um sítio negativo e é traçada uma função de distribuição radial baseada na interação desse sítio com o hidrogênio mais ácido do cátion em questão.

Figura 12 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C₄mim] e Br1 do ânion [Br] para o líquido iônico puro.



Nessa interação pode-se perceber que a $g(r)$ apresenta um pico bastante pronunciado de 5,82 a uma distância de 0,29 nm.

3.2 Líquido Iônico na presença de H₂S

Nessa etapa foram realizadas as simulações como consta na seção 2.1.2 deste trabalho. O intuito desse tipo de simulação é demonstrar as mudanças que ocorreram (ou não) com a presença de sulfeto de hidrogênio. Primeiramente foram extraídas funções de distribuição radial entre o sítio negativo de cada ânion com o sítio positivo do cátion estudado, da mesma forma a qual foi realizada na etapa anterior.

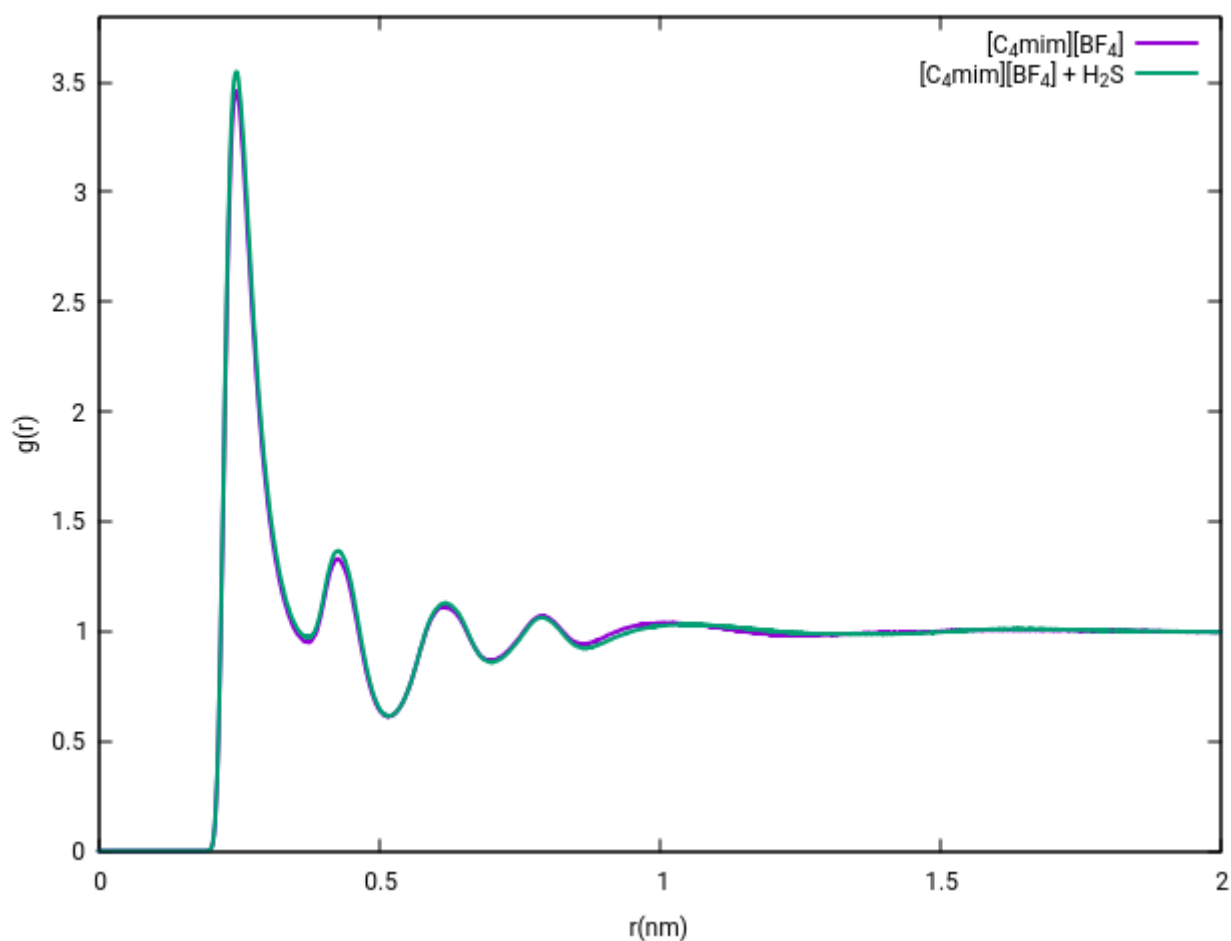
Como consta na literatura (CHIAPPE; POMELLI, 2017) a interação entre líquidos iônicos e o sulfeto de hidrogênio ocorre preferencialmente entre o sítio negativo do ânion e a porção positiva

do H₂S, ou seja, os hidrogênios (H1 e H2). Dessa forma, traçando uma função de distribuição radial entre tais pares, torna-se possível identificar as interações entre o gás e o líquido iônico.

3.2.1 Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

Baseado na etapa anterior, foi traçado um gráfico análogo que contém os dados de líquido iônico puro (figura 9) em comparação aos dados da simulação com o sulfeto de hidrogênio.

Figura 13 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C₄mim] e F1,F2,F3,F4 do ânion [BF₄] para o líquido iônico puro e também na presença de H₂S

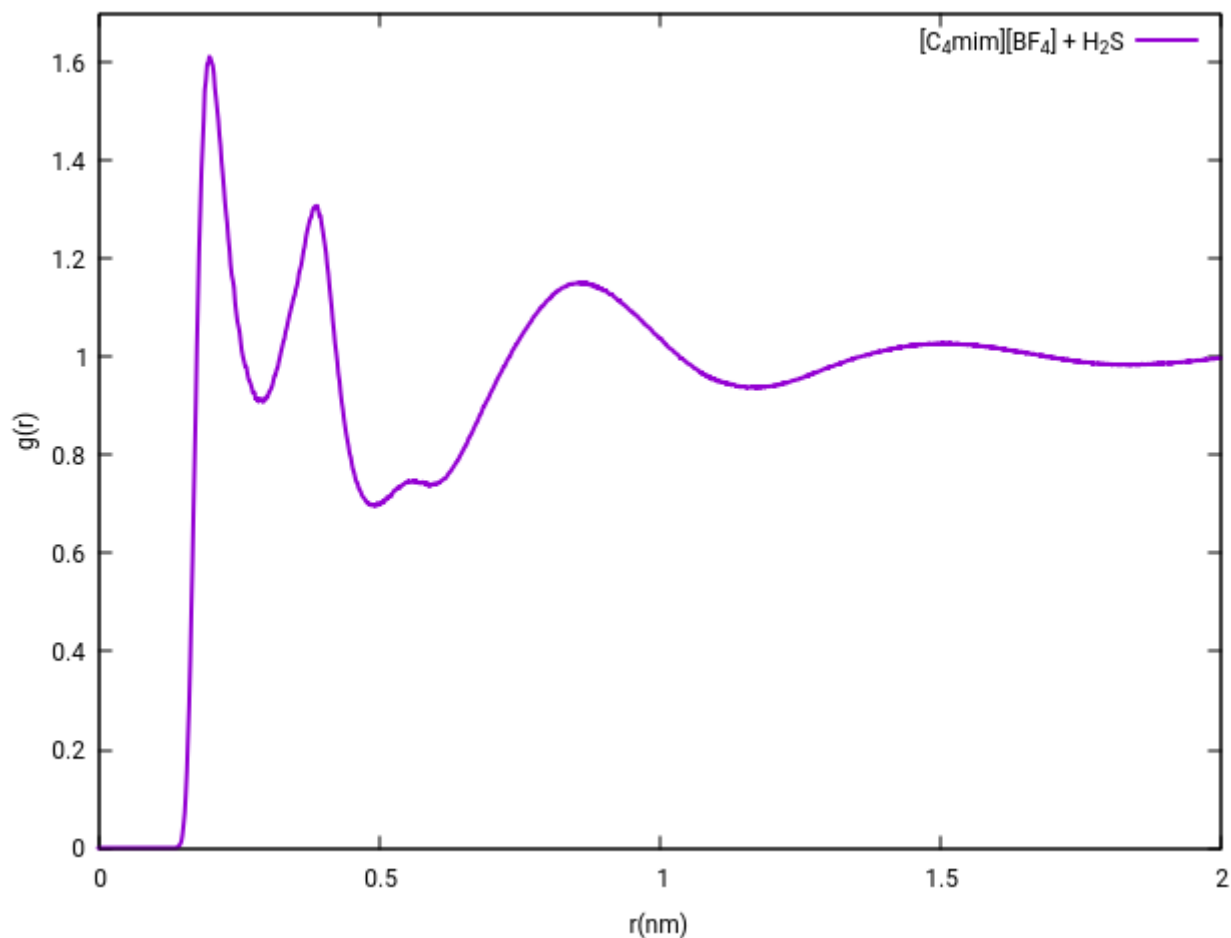


Com base nessa RDF, torna-se possível perceber que a presença de H₂S não fez com que ocorressem mudanças estruturais significativas na estrutura iônica do líquido, esse comportamento já era esperado, como consta na literatura, onde foram realizadas simulações análogas com o CO₂

(CADENA et al., 2004). Ocorreu um aumento de interação entre os sítios nas distâncias de 0,24 nm e 0,43 nm, onde a $g(r)$ aumentou de 3,45 para 3,52 e de 1,31 para 1,35 respectivamente.

Também foi traçada uma função de distribuição radial partindo dos átomos de flúor dos ânions em comparação com os átomos de hidrogênio do ácido.

Figura 14 - Função de distribuição radial entre F1,F2,F3 e F4 do ânion $[BF_4]$ e H1 e H2 do H_2S para o líquido iônico na presença de H_2S .

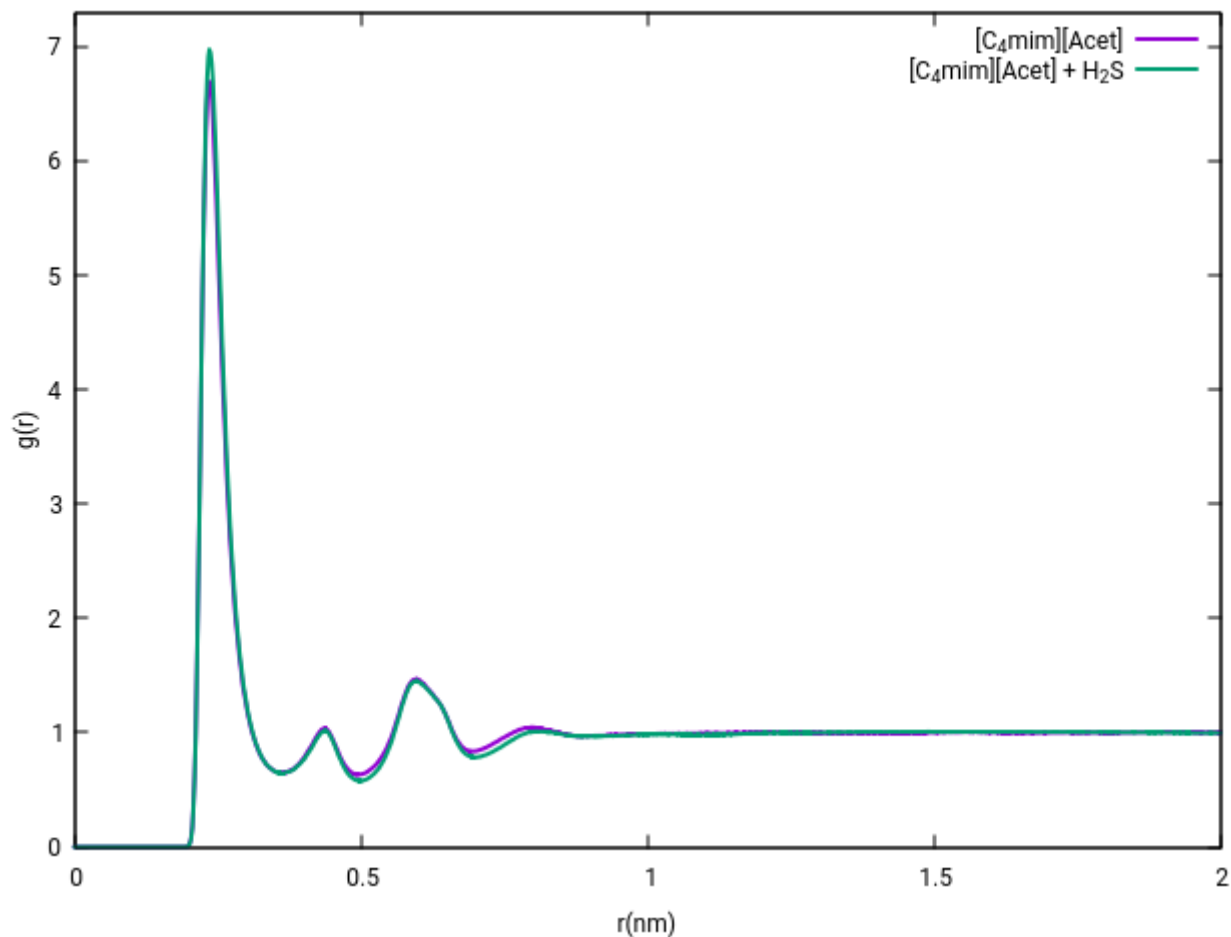


Nesse gráfico é possível perceber a presença de três picos proeminentes que demonstram zonas de maior interação entre o ânion e o H_2S , essas zonas se encontram em distâncias de 0,20 nm, 0,39 nm e 0,85 nm com picos de intensidade de 1,61, 1,30 e 1,15 respectivamente. Também há uma zona de menor interação representada por um vale em uma distância de 0,49 nm com um valor de $g(r)$ de 0,70.

3.2.2 Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio

Para o ânion acetato também foi feita a comparação com os resultados obtidos na seção 3.1.2. Dessa forma temos a seguinte função de distribuição radial:

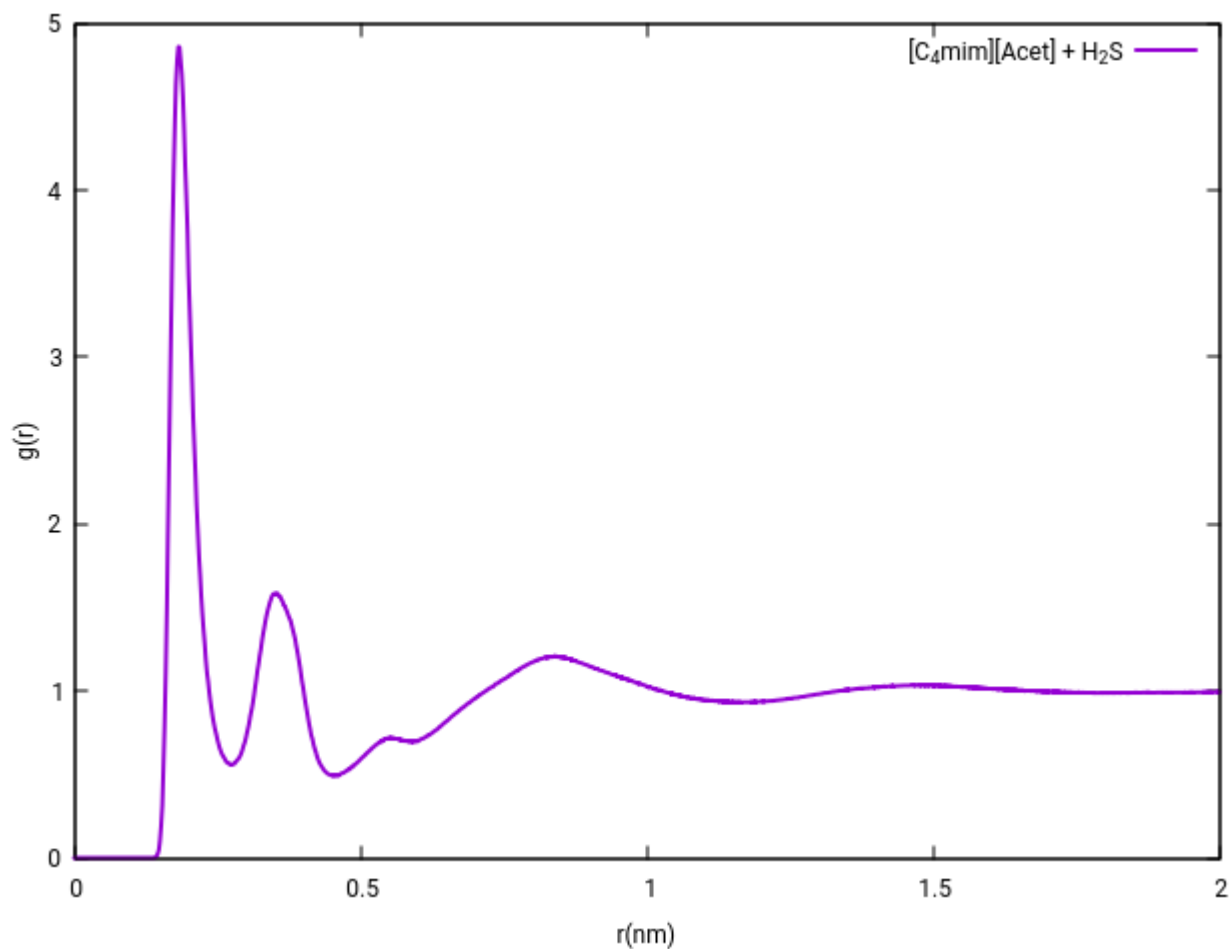
Figura 15 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C₄mim] e O2 e O3 do ânion [Acet] para o líquido iônico puro e também na presença de H₂S



Como podemos certificar, não houve mudanças significativas na morfologia do líquido iônico com a entrada do sulfeto de hidrogênio, apenas um pequeno aumento no valor de $g(r)$ de 6,66 para 6,94 na distância de 0,24 nm.

Foi também traçada uma RDF que demonstra a interação entre os átomos de oxigênio do ânion acetato (O2 e O3) com os hidrogênios do sulfeto de hidrogênio (H1 e H2)

Figura 16 - Função de distribuição radial entre O2 e O3 do ânion [Acet] e H1 e H2 do H₂S para o líquido iônico na presença de H₂S.



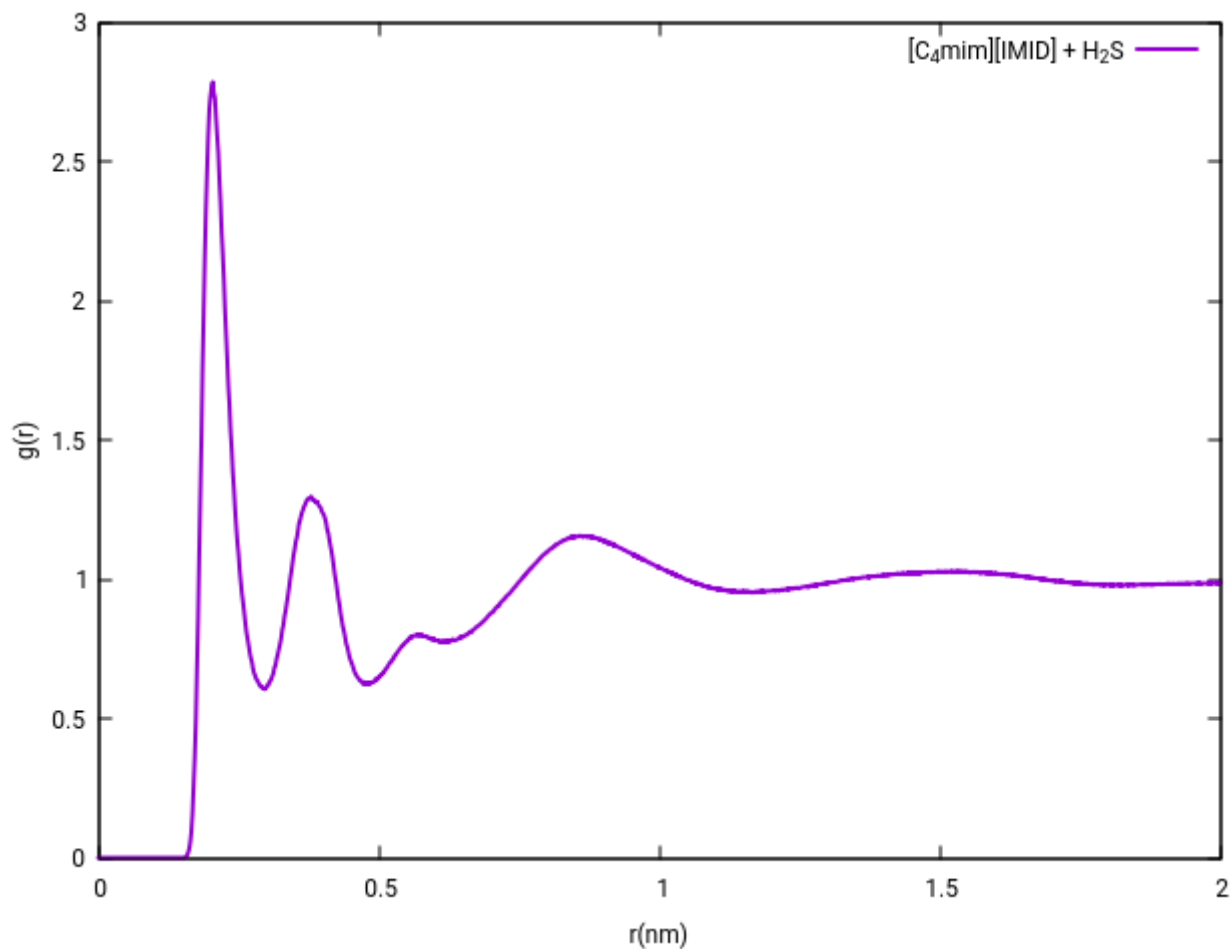
Nessa distribuição temos uma zona de maior interação a uma distância de 0,18 nm e outros picos em distâncias de 0,36 nm e 0,85 nm. A intensidade encontrada para esses picos foram de 4,85, 1,57 e 1,21 respectivamente. A uma distância de 0,46 nm temos um mínimo de interação com uma $g(r)$ de 0,49.

3.2.3 Imidazolato de 1-butil-3-metilimidazólio

Foi gerada uma RDF análoga a gerada na seção 3.1.3 deste trabalho com a presença do sulfeto de hidrogênio e realizada a comparação com a do líquido iônico puro.

Foi gerado também um gráfico de RDF entre os nitrogênios do ânion imidazolato (sítio negativo) com os hidrogênios do sulfeto de hidrogênio (sítio positivo).

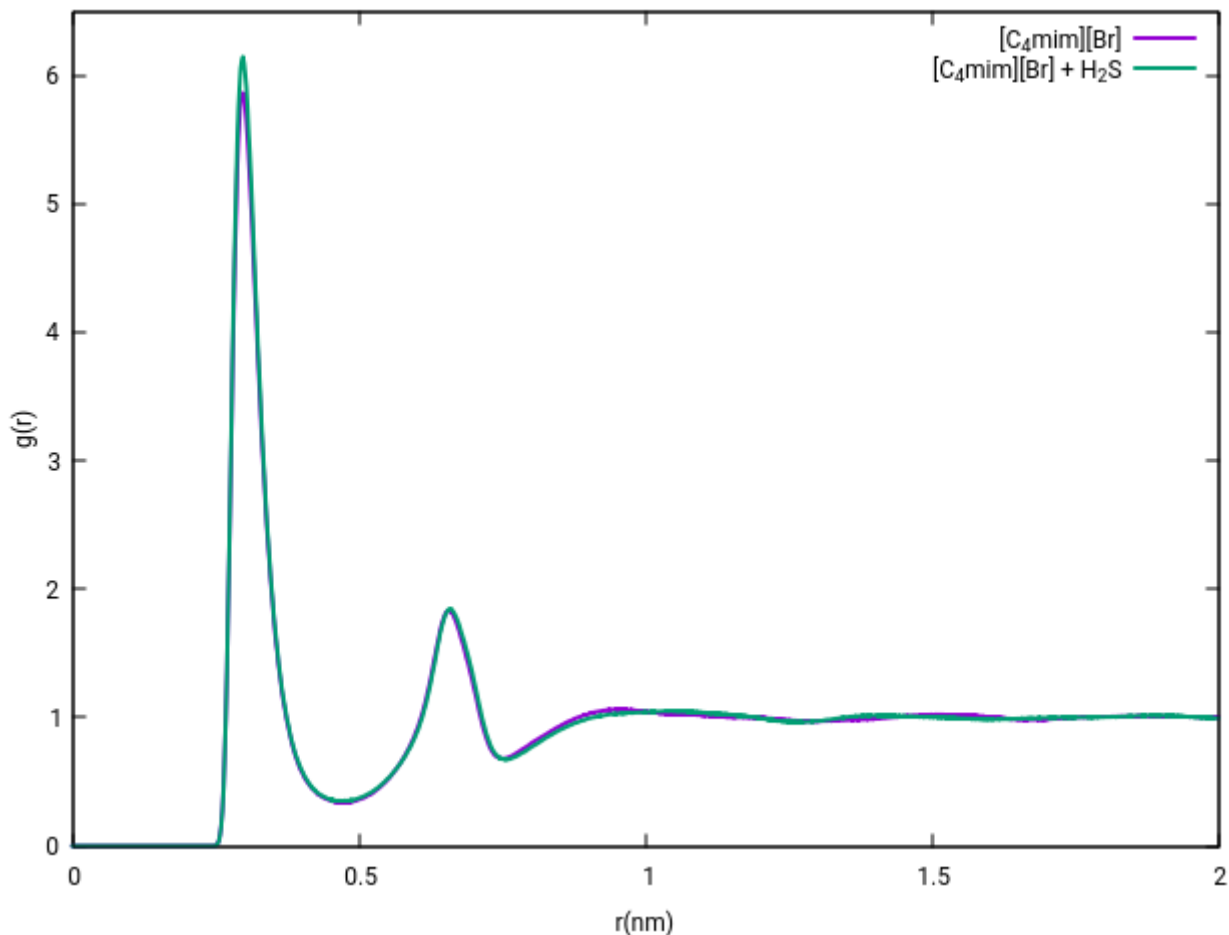
Figura 18 - Função de distribuição radial entre N2 e N3 do ânion [Imid] e H1 e H2 do H₂S para o líquido iônico na presença de H₂S.



Nesse gráfico de distribuição temos 3 picos principais nas distâncias de 0,20 nm, 0,38 nm e 0,86 nm com valores de $g(r)$ de respectivamente 2,78, 1,30 e 1,15. Para esse líquido temos um mínimo de interação em 0,29 nm como um valor de $g(r)$ de 0,60.

3.2.4 Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio

Figura 19 - Função de distribuição radial entre H5 do cátion [C₄mim] e Br1 do ânion [Br] para o líquido iônico puro e também na presença de H₂S.

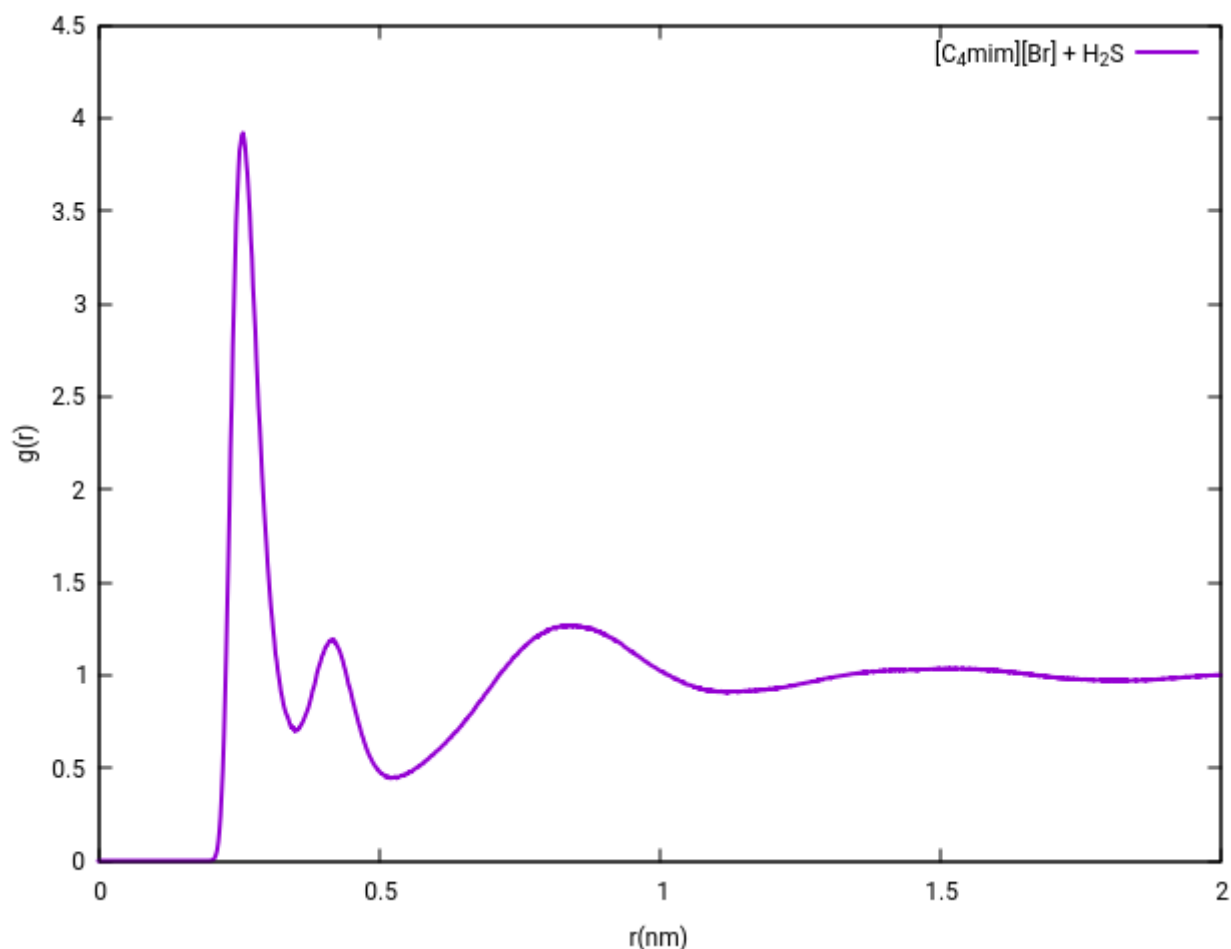


Para o brometo também foi realizada a comparação das RDF do líquido iônico puro e do líquido iônico na presença de sulfeto de hidrogênio.

Com a entrada do H₂S, temos o mesmo fenômeno que ocorre com os demais líquidos iônicos, não houve mudanças na morfologia, apenas um aumento no primeiro pico de interação entre os sítios positivos e negativos a uma distância de 0,29 nm de 5,82 para 6,11.

Foi também confeccionado um gráfico de função de distribuição radial entre o bromo negativamente carregado e a porção positiva do H₂S.

Figura 20 - Função de distribuição radial entre Br1 do ânion [Br] e H1 e H2 do H₂S para o líquido iônico na presença de H₂S.



Analogamente aos outros líquidos iônicos temos 3 picos em distâncias de 0,26 nm, 0,42 nm e 0,83 nm com picos de intensidade de 3,89, 1,17 e 1,27. Também temos um mínimo de interação a uma distância de 0,52 nm com uma intensidade de 0,45.

3.3 Sulfeto de hidrogênio em camada de Líquido Iônico

Foram realizadas simulações em camada de líquido iônico a partir das simulações de líquido iônico puro, como consta na seção 2.1.3 deste trabalho. Com o resultado dessas simulações foram gerados gráficos de densidade em função do eixo z (eixo vertical da caixa de simulação). Os gráficos foram gerados a partir da simulação ao fim do tempo de 120 ns. O objetivo desse tipo de simulação é a integração numérica da curva de densidade que representa o sulfeto de hidrogênio,

essa integração ocorre utilizando o software Xmgrace e torna possível a comparação entre os líquidos iônicos estudados em suas capacidades de solubilizar H₂S.

O processo de sorção de um gás por um líquido pode ocorrer de duas formas distintas, quimissorção e fisissorção. A quimissorção é baseada na solubilização do gás através de reações químicas com o solvente, neste caso, o líquido iônico. Já a fisissorção é baseada em interações eletrônicas entre sítios carregados das espécies envolvidas. Com as técnicas utilizadas nesse estudo foi possível apenas quantificar o fenômeno de fisissorção, para a quimissorção seriam necessárias técnicas que levam em conta reações químicas e mecanismos de reação, como é o caso de DFT (teoria do funcional da densidade) e outras técnicas baseadas na mecânica quântica.

Esse processo de sorção também ocorre em escalas de tempo muito maiores do que as utilizadas nas simulações (nanossegundos), experimentalmente a sorção de um gás por um líquido pode se estender por minutos, ou até mesmo, horas. Desta forma, os resultados obtidos nesse tipo de simulação servem apenas para obtermos uma tendência de qual líquido iônico seria o mais adequado para a solubilização de H₂S.

Para realizar a integração numérica, foi necessário determinar que os limites de integração são representados quando a densidade de líquido iônico é diferente de zero, isso determina, o início da camada (layer) de líquido iônico que está centralizada na caixa de simulação. Para quantificar a entrada do sulfeto de hidrogênio, também foi subtraído do resultado final a densidade do gás que se encontra dentro da camada de líquido iônico em um tempo 0 de simulação.

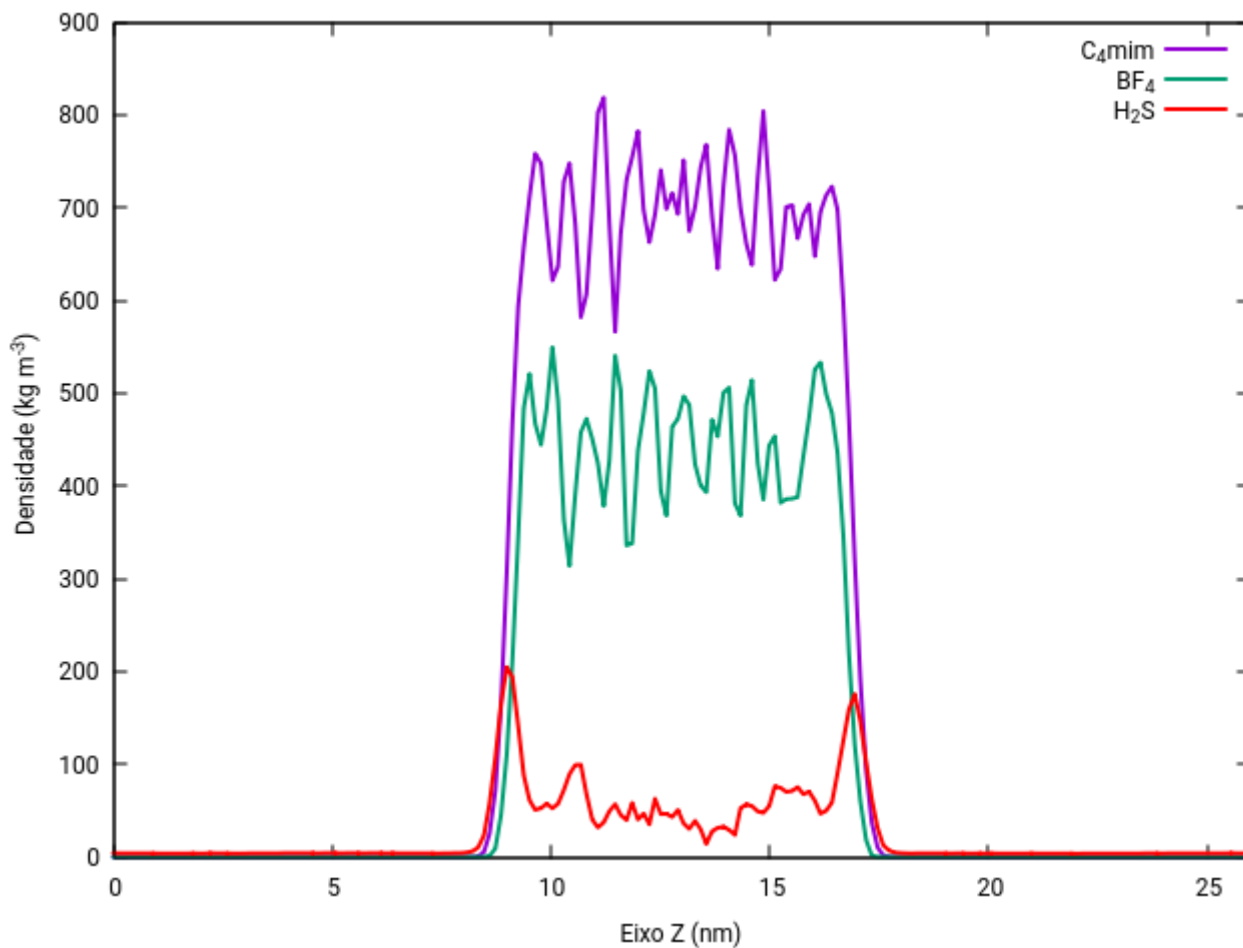
Nas próximas seções serão mostrados os gráficos de densidade no tempo de 120 ns e junto a eles tabelas que demonstram a variação de densidade de sulfeto de hidrogênio em função do tempo de simulação (em intervalos de 20 ns).

3.3.1 Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

Tabela 7 - Variação da integração da densidade de H₂S dentro da camada de líquido iônico para o [C₄mim][BF₄] em função do tempo.

Tempo de Simulação (ns)	Integração da densidade (kg.m ⁻³ .nm)
20	366,002
40	406,649
60	442,983
80	504,591
100	562,441
120	581,523

Figura 21 - Perfil de densidade para H₂S em camada de [C₄mim][BF₄].

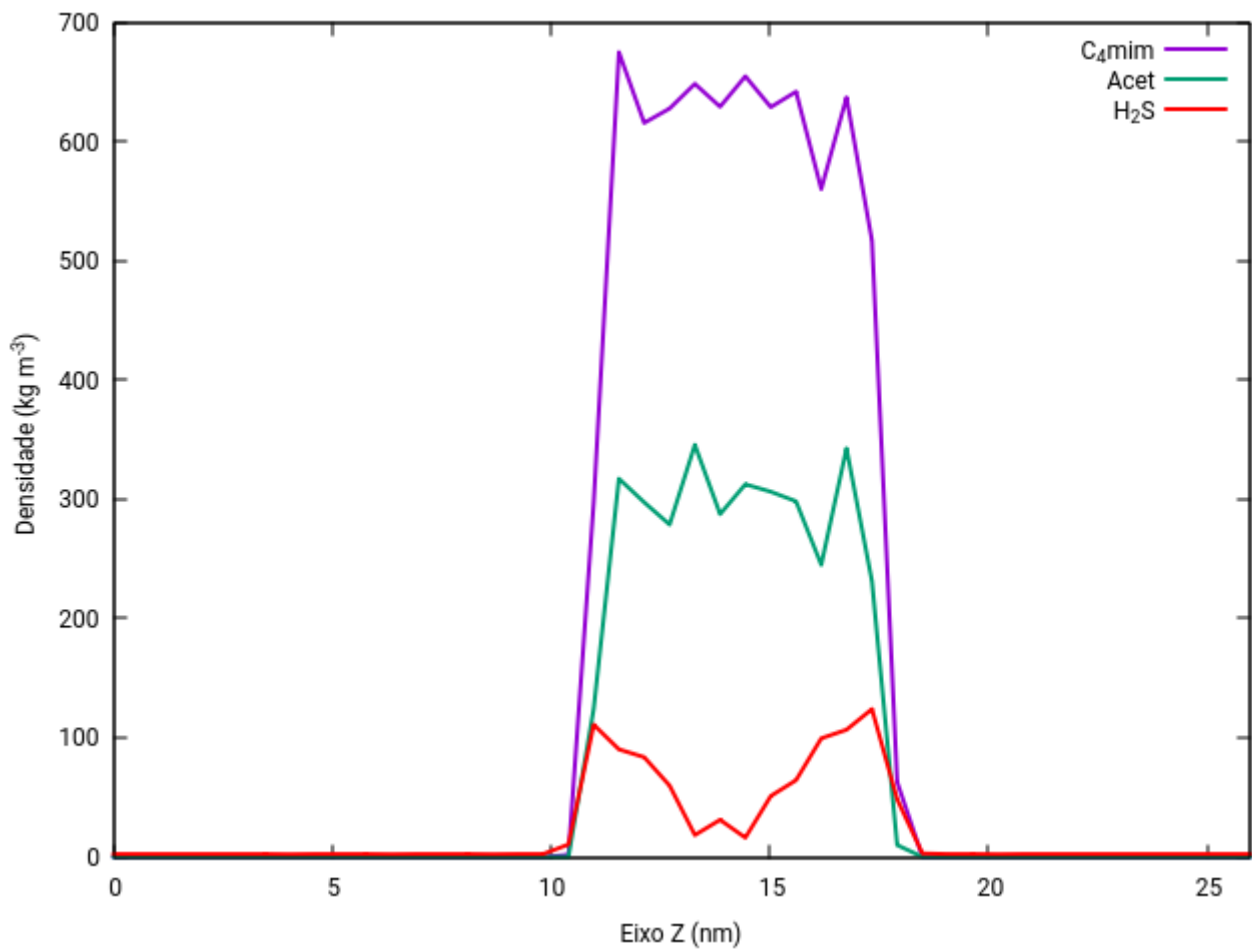


3.3.2 Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio

Tabela 8 - Variação da integração da densidade de H₂S dentro da camada de líquido iônico para o [C₄mim][Acet] em função do tempo.

Tempo de Simulação (ns)	Integração da densidade (kg.m ⁻³ .nm)
20	390,878
40	458,495
60	465,000
80	476,381
100	483,707
120	488,753

Figura 22 - Perfil de densidade para H₂S em camada de [C₄mim][Acet].

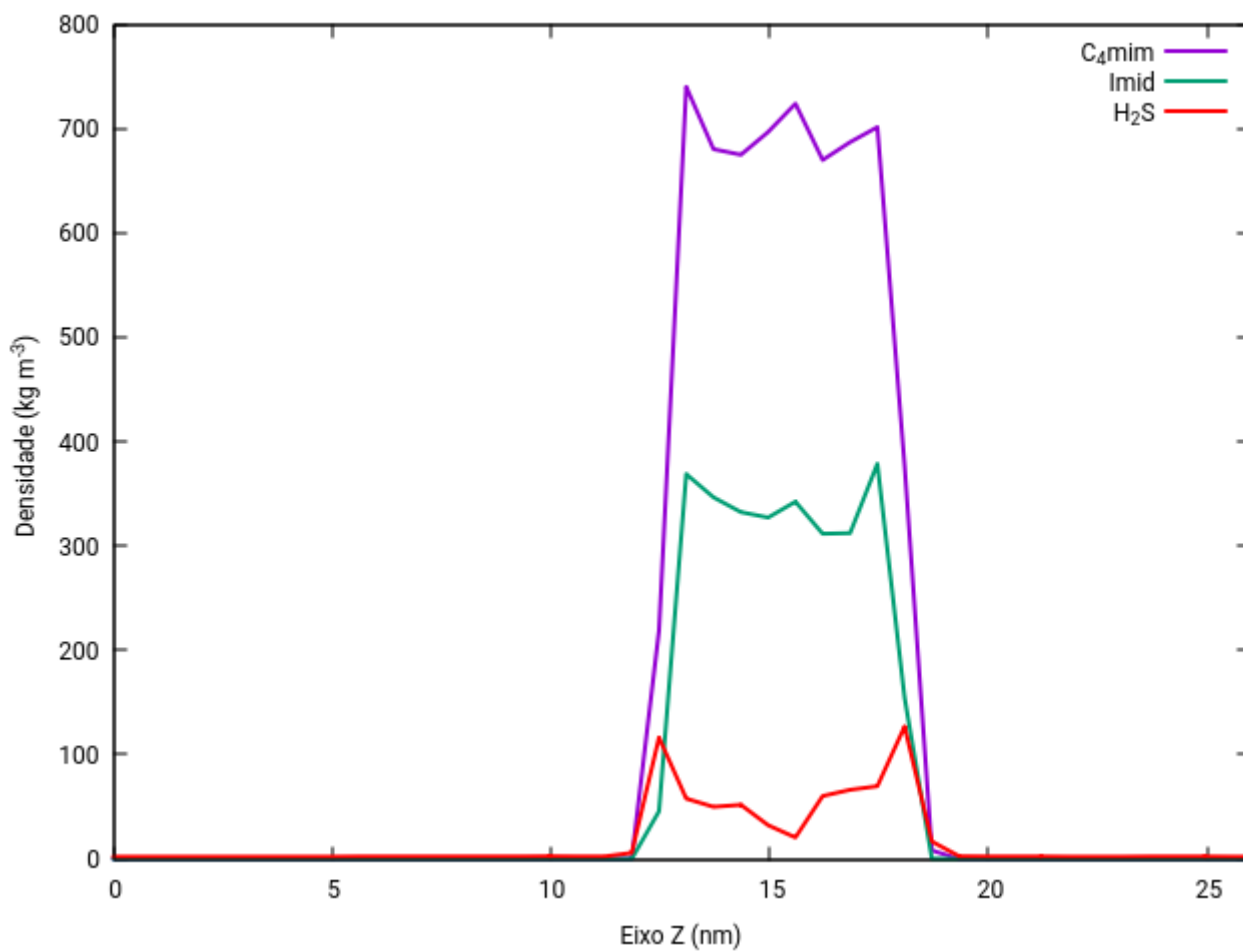


3.3.3 Imidazolato de 1-butil-3-metilimidazólio

Tabela 9 - Variação da integração da densidade de H₂S dentro da camada de líquido iônico para o [C₄mim][Imid] em função do tempo.

Tempo de Simulação (ns)	Integração da densidade (kg.m ⁻³ .nm)
20	338,295
40	396,896
60	402,155
80	404,562
100	408,505
120	413,405

Figura 23 - Perfil de densidade para H₂S em camada de [C₄mim][Imid].

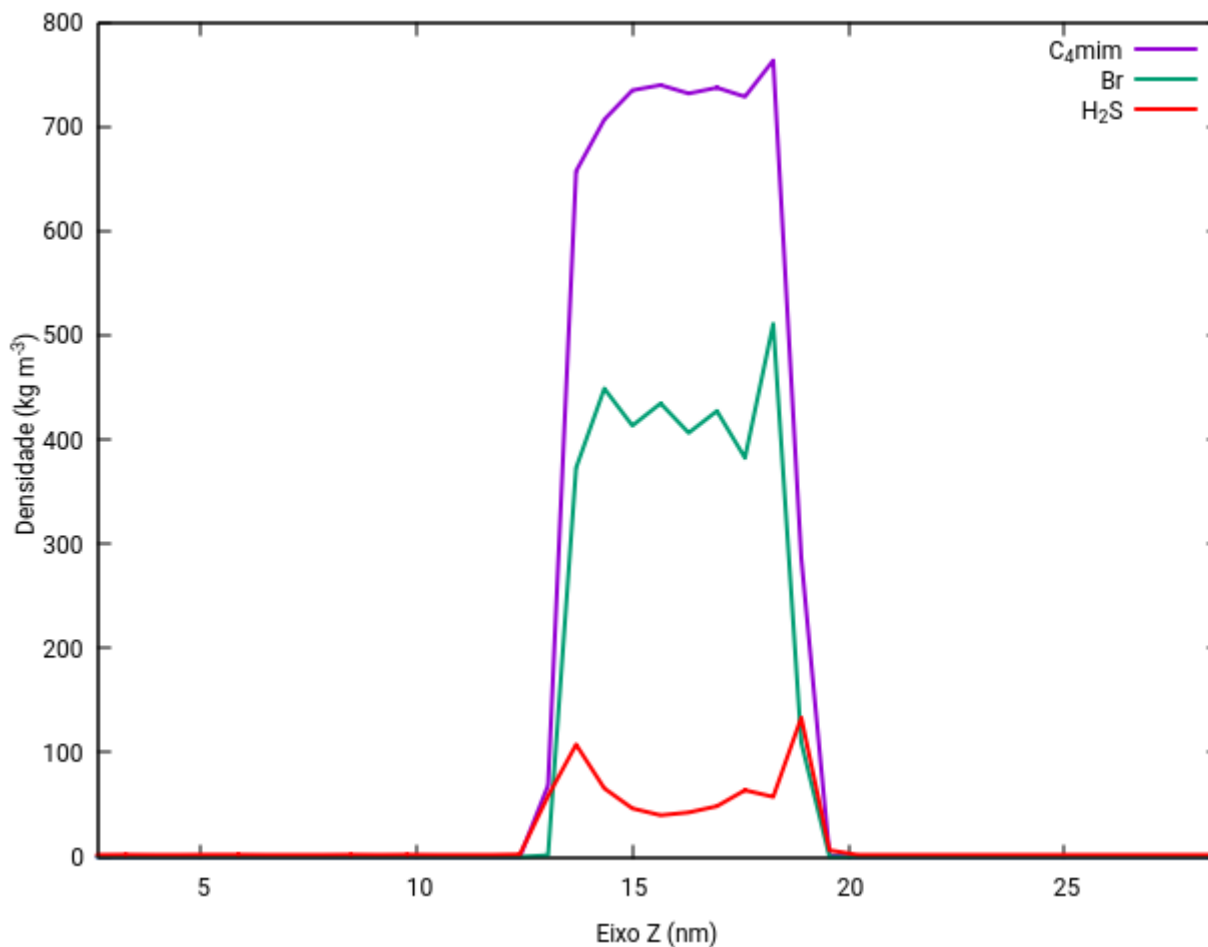


3.3.4 Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio

Tabela 10 - Variação da integração da densidade de H₂S dentro da camada de líquido iônico para o [C₄mim][Br] em função do tempo.

Tempo de Simulação (ns)	Integração da densidade (kg.m ⁻³ .nm)
20	389,352
40	405,852
60	412,925
80	412,004
100	409,925
120	417,399

Figura 24 - Perfil de densidade para H₂S em camada de [C₄mim][Br].



3.3.4 Comparação entre os líquidos iônicos estudados

Tabela 11 - Variação da integração da densidade de H₂S dentro da camada de líquido iônico para todos os líquidos estudados em função do tempo.

Tempo de Simulação (ns)	Integração da densidade (kg.m ⁻³ .nm)			
	[C ₄ mim][BF ₄]	[C ₄ mim][Acet]	[C ₄ mim][Imid]	[C ₄ mim][Br]
20	366,002	390,878	338,295	389,352
40	406,649	458,495	396,896	405,852
60	442,983	465,000	402,155	412,925
80	504,591	476,381	404,562	412,004
100	562,441	483,707	408,505	409,925
120	581,523	488,753	413,405	417,399

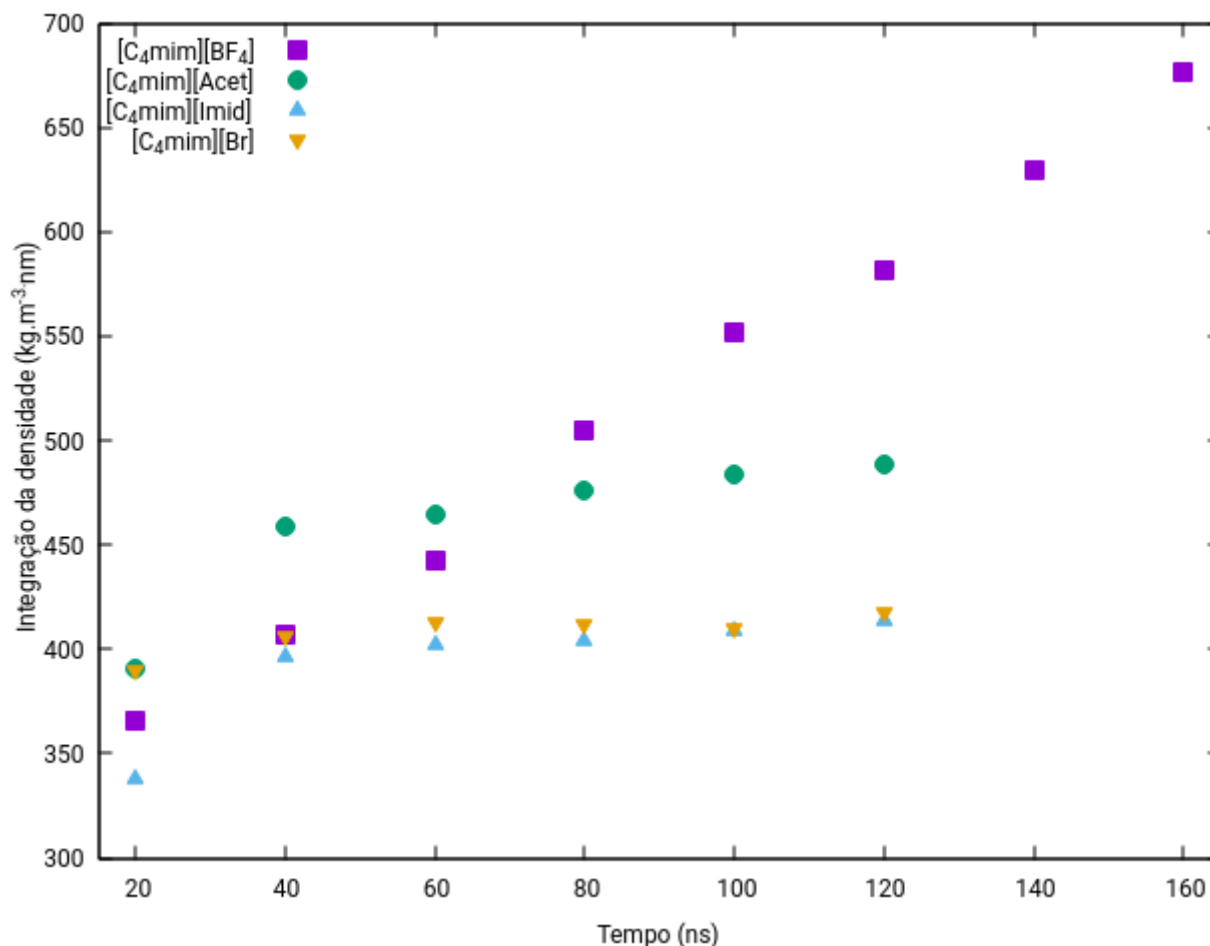
Após o tempo de 120 nanossegundos, foi determinado que o líquido iônico mais adequado para a fisissorção do sulfeto de hidrogênio foi o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, desta forma, foram realizadas mais duas simulações de 20 ns com esse líquido para verificar se a tendência do aumento de densidade se estenderia em um tempo maior do que 120 ns.

Tabela 12 - Variação da integração da densidade de H₂S dentro da camada de líquido iônico para o [C₄mim][BF₄] em função para um tempo de até 160 ns.

Tempo de Simulação (ns)	Integração da densidade (kg.m ⁻³ .nm)
20	366,002
40	406,649
60	442,983
80	504,591
100	562,441
120	581,523
140	629,653
160	676,231

Também foi gerado um gráfico demonstrando que a tendência do aumento da densidade de sulfeto de hidrogênio dentro da camada do líquido iônico é muito mais pronunciada no caso do tetrafluoroborato, enquanto nos outros líquidos já se tem uma tendência de estagnação em um tempo de até 120 ns.

Figura 25 - Aumento da densidade de H₂S na camada de líquido iônico em função do tempo.



É sempre importante lembrar que o processo de sorção de um gás por um líquido ocorre em escalas de tempo muito maiores do que as possíveis simular com a metodologia utilizada, também ressalta-se que o processo de sorção ocorre por fisissorção e quissorção. Com a metodologia de dinâmica molecular utilizada não é possível levar em consideração se houve reação química entre o líquido iônico e o sulfeto de hidrogênio, dessa maneira, o estudo leva em conta apenas a fisissorção do H₂S nessa camada de líquido iônico.

4 CONCLUSÃO

O objetivo desse trabalho foi obtenção da tendência de fisissorção de diferentes líquidos iônicos baseados no mesmo cátion (1-butil-3-metilimidazólio). Como explicando anteriormente, não podemos ter uma noção absoluta do fenômeno da sorção macroscópica devido a limitações no modelo físico empregado (dinâmica molecular) e, também, à extensão das simulações comparado com o tempo que tais processos físicos ocorrem experimentalmente.

Como consta na segunda etapa de simulação, a presença do H₂S junto ao líquido iônico não resultou em mudanças significativas na estrutura espacial dos íons, assim infere-se que o H₂S se coordena nos espaços vazios entre os cátions e ânions. Também nessa etapa de simulação, através das funções de distribuição radial foram encontradas interações semelhantes entre os ânions estudados e os sítios positivos do sulfeto de hidrogênio.

Com a terceira etapa de simulação, conseguimos encontrar a tendência de fisissorção entre os diferentes líquidos estudados. O que apresentou o melhor resultado foi o [C₄mim][BF₄], seguido por [C₄mim][Acet], [C₄mim][Br] e por último [C₄mim][Imid]. Isso pode ser devido ao pequeno volume do ânion [BF₄]⁻ e a presença de quatro átomos de flúor negativamente carregados, possuindo grande interação com os hidrogênios do sulfeto.

Baseado nesse estudo é possível traçar um panorama para novas simulações para compreender a interação entre líquidos iônicos e sulfeto de hidrogênio. Líquidos iônicos, em sua maioria, são bastante higroscópicos e nas simulações realizadas não foram consideradas as moléculas de água que estariam presentes no sistema real. É também uma perspectiva para o futuro o cálculo de energia livre dos sistemas, esse tipo de cálculo permite a determinação de propriedades presentes no sistema macroscópico. Também pode ser realizado um estudo mais extensivo baseado nas trajetórias obtidas durante as simulações através de SDFs (Funções de distribuição espacial), que possibilita a elucidação dos sítios de interação entre as espécies do sistema.

REFERÊNCIAS

- BATES, Eleanor D. et al. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 6, p. 926–927, 2002.
- BERENDSEN, Herman J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- BERENDSEN, Herman J. C.; VAN DER SPOEL, David; VAN DRUNEN, Rachel GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. **Computer Physics Communications**, v. 91, n. 1–3, p. 43–56, 1995.
- BUSSE, Giovanni; DONADIO, Davide; PARRINELLO, Michele. Canonical sampling through velocity rescaling. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 1, 2007.
- CADENA, Cesar et al. Why is CO₂ so Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 16, p. 5300–5308, 2004.
- CHIAPPE, Cinzia; POMELLI, Christian Silvio. Hydrogen Sulfide and Ionic Liquids: Absorption, Separation, and Oxidation. **Topics in Current Chemistry**, v. 375, n. 3, 2017.
- CORNELL, Wendy D. et al. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 19, p. 5179–5197, 1995.
- CURRY, Haskell B. The method of steepest descent for non-linear minimization problems. **Quarterly of Applied Mathematics**, v. 2, n. 3, p. 258–261, 1944.
- DE ANDRADE, Jones; BÖES, Elvis S.; STASSEN, Hubert. A force field for liquid state simulations on room temperature molten salts: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 14, p. 3546–3548, 2002.
- EARLE, Martyn J.; SEDDON, Kenneth R. Ionic liquids: Green solvents for the future. **ACS Symposium Series**, v. 819, n. 1, p. 10–25, 2002.
- EWALD, Paul P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. **Annalen der Physik**, v. 369, n. 3, p. 253–287, 1921.
- GUIDOTTI, Tee L. Hydrogen sulfide: Advances in understanding human toxicity. **International Journal of Toxicology**, v. 29, n. 6, p. 569–581, 2010.
- HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 851–855, 1934.
- HUTTENHUIS, Patrick J. G. et al. Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 55, n. 1–2, p. 122–134, 2007.

LENNARD-JONES, John E. Cohesion. **Proceedings of the Physical Society**, v. 43, n. 5, p. 461–482, 1931.

PARRINELLO, Michele; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 12, p. 7182–7190, 1981.

SÁNCHEZ-BADILLO, Joel et al. Solvation Thermodynamic Properties of Hydrogen Sulfide in [C₄mim][PF₆], [C₄mim][BF₄], and [C₄mim][Cl] Ionic Liquids, Determined by Molecular Simulations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 33, p. 10727–10737, 2015.

VAN GUNSTEREN, Wilfred F.; BERENDSEN, Herman J. C. A Leap-Frog Algorithm for Stochastic Dynamics. **Molecular Simulation**, v. 1, n. 3, p. 173–185, 1988.