

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA

Ary Rodrigues Ferreira Junior

ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE SILOXANOS
SOBRE SUPERFÍCIES DA γ -ALUMINA

Juiz de Fora

2013

Ary Rodrigues Ferreira Junior

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE SILOXANOS
SOBRE SUPERFÍCIES DA γ -ALUMINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora

2013

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rodrigues Ferreira, Ary.

Estudo teórico da adsorção de siloxanos sobre superfícies da gama-alumina / Ary Rodrigues Ferreira. -- 2013.
206 p.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. hidrotreatamento. 2. siloxanos. 3. alumina. 4. DFT. 5. GIPAW. I. Amaral Leitão, Alexandre, orient. II. Título.

Ary Rodrigues Ferreira Junior

ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE SILOXANOS SOBRE SUPERFÍCIES DA γ -ALUMINA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em 28 de novembro de 2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dr. José Luiz Zotin
CENPES - Petrobras

Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Antônio Carlos Sant'Ana
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico esta tese à minha amada
esposa Clarissa Salles Costa Ferreira.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão por sua orientação e por todas as oportunidades concedidas durante os períodos de graduação e pós-graduação.

Agradeço a Petrobras pelo apoio financeiro e aos pesquisadores desta empresa Dra. Sandra Shirley Ximeno Chiaro e Dr. Wladimir Ferraz de Souza, pelas ideias e atenção dispensada durante todo o doutorado.

Agradeço a Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati (SISSA) pela hospitalidade e aos pesquisadores Prof. Dr. Stefano de Gironcoli e Dra. Emine Küçükbenli, pelo suporte na interpretação e discussão de vários resultados apresentados nesta tese.

Agradeço aos membros do Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces (GFQSI/UFJF) pela tolerância durante todos estes anos.

RESUMO

A alumina, Al_2O_3 , é um material largamente utilizado na indústria. A fase α é o produto mais estável da calcinação de hidróxidos e oxi-hidróxidos como a boehmita, $\gamma\text{-AlO(OH)}$, a bayerita, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, e a gibbsita $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, acima de 1.000°C . Em temperaturas intermediárias, diferentes fases da alumina podem ser observadas, as quais são denominadas aluminas de transição (η , γ , χ , δ , κ e θ). A fase γ deste óxido é reconhecida como um material extremamente importante em vários processos industriais atuando como adsorvente, catalisador ou suporte. Esta alumina de transição é muito utilizada na indústria petroquímica como suporte para catalisadores a base de sulfetos de metais de transição Co(Ni)MoS no processo de hidrotratamento (HDT).

O polidimetilsiloxano (PDMS) é um polímero de fórmula geral $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$, empregado como fluido de perfuração na indústria do petróleo, porém a sua aplicação como agente antiespumante em processos de transformação e tratamento nas refinarias merece maior atenção, devido ao problema da contaminação de catalisadores utilizados no processo de HDT. A sua degradação pode ocorrer a temperaturas superiores a 400°C alcançadas nos processos térmicos não catalíticos. Logo, as frações do petróleo que seguem para o processo de HDT, como a nafta leve e pesada ou o óleo diesel, já podem estar carregando para o reator oligômeros em concentrações suficientes para a desativação do catalisador.

Neste trabalho, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi utilizada na modelagem das superfícies (100) e (110) da γ -alumina e também da fase ativa do catalisador $\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Foi possível realizar a simulação de propriedades como os parâmetros espectrais de Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido de ^{27}Al e ^{29}Si bem como as frequências vibracionais dos modos normais associados aos grupos hidroxila superficiais. Este conjunto de simulações permitiu que uma série de trabalhos experimentais relevantes relacionados à caracterização das superfícies do óxido e do catalisador envenenado fossem revisitados. Com a termodinâmica estatística foi possível discutir a presença de sítios ácidos de Lewis tricoordenados Al^{III} em amostras do suporte submetidas a tratamento térmico. Uma análise de energias livres dos primeiros estágios do envenenamento do catalisador sugeriu que os sítios ácidos de Brønsted do suporte são consumidos preferencialmente.

Palavras-chave: Hidrotratamento. Siloxanos. Alumina. DFT. GIPAW.

ABSTRACT

Alumina, Al_2O_3 , is a material widely used in the industry. The α phase is the most stable product in the calcination of boehmite, γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, bayerite α - $\text{Al}(\text{OH})_3$, and gibbsite γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$, at temperatures above 1.000°C . At intermediate temperatures, different phases of alumina can be observed, which are termed transition aluminas (η , γ , χ , δ , κ e θ). The γ phase of this oxide is known as an extremely important material in a number of industrial processes acting as an adsorbent, a catalyst or a catalyst support. This transition alumina is extensively used in petroleum and petrochemical industries as a support for transition-metal sulfides $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ in hydrotreatment (HDT) process.

Polydimethylsiloxane (PDMS) is a polymer with chemical formula $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ applied in the oil industry as a drilling fluid, but its application as an anti-foaming agent in oil refineries deserves attention, because of the problem associated with catalyst deactivation in the HDT process. Its degradation can occur at temperatures exceeding 400°C in non-catalytic thermal processes. So, some oil fractions which follows to the HDT process, as naphtha or diesel, may already be carrying to the reactor some oligomers like siloxanes, silanes, and silanols, in very low concentrations, but enough for catalyst deactivation due to the accumulation of silicon over the surfaces.

In the present work, the Density Functional Theory (DFT) was used for the modeling of the (100) and (110) surfaces of γ -alumina as well as of the active phase of $\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. With the structural models it was possible to perform simulations of properties like the ^{27}Al and ^{29}Si Solid-State Nuclear Magnetic Resonance spectral parameters as well as the vibrational frequencies of the normal modes associated with the surfaces hydroxyl groups. With this set of simulated data, it was possible to reassess a number of experimental works related to the characterization of the oxide surfaces and the catalyst poisoning. From statistical thermodynamics, the presence of tri-coordinated Lewis acid sites Al^{III} in samples subjected to thermal treatment was discussed and a free energy analysis considering the first steps of the catalyst poisoning process suggested that the Brønsted acid sites of the support are consumed preferentially.

Key-words: Hydrotreating. Siloxanes. Alumina. DFT. GIPAW.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.1 – Envenenamento por silício no processamento de petróleo..... 20
- Figura 2.1 – a) Distribuição percentual de publicações relacionadas com a especiação e quantificação de silício em diferentes áreas de aplicação de compostos contendo este elemento. b) Distribuição de siloxanos cíclicos (D_n) oriundos da degradação térmica do PDMS reportadas na literatura..... 23
- Figura 2.2 – Estruturas das espécies existentes sobre as superfícies do catalisador de HDT envenenado propostas por Kellberg et al. (1993)..... 26
- Figura 2.3 – Esquema da relação entre os precursores, os diferentes tratamentos térmicos e as respectivas aluminas de transição..... 32
- Figura 2.4 – Exemplo de um modelo conceitual das superfícies da γ -alumina..... 38
- Figura 2.5 – Ilustração de alguns defeitos comuns nas superfícies de sólidos..... 40
- Figura 2.6 – Esquema dos possíveis produtos da interação de uma molécula de água com a superfície de um óxido..... 41
- Figura 2.7 – Modelos das superfícies da γ -alumina propostos por (a) Tsyganenko e Filimonov (1972; 1973) e por (b) Knözinger e Ratnasamy (1978)..... 43
- Figura 2.8 – Espectro de SSNMR de uma amostra de γ -alumina obtido com um campo magnético de 21.1 T retirado da referência (KWAK, 2007). Na figura estão marcados os sinais geralmente atribuídos aos núcleos tetracoordenados (Al^{IV}), pentacoordenados (Al^V) e hexacoordenados (Al^{VI}), com geometrias tetraédrica, piramidal quadrática e octaédrica, respectivamente..... 46
- Figura 2.9 – Transformação das nanopartículas de boehmita em nanopartículas da γ -alumina com os planos correspondentes..... 52
- Figura 2.10 – Tipos de sítios expostos de acordo com a orientação dos aglomerados do catalisador de HDT com estrutura tipo lamelar do MoS_2 57
- Figura 2.11 – (a) Modelo de esferas de um aglomerado no catalisador modelo $MeMoS_2/Au(111)$ dopado. A linha preta indica a continuação do triângulo truncado. Visão lateral (b) da borda Mo do molibdênio e (c) da borda Me-S do enxofre dopada com o metal Me..... 61
- Figura 2.12 – (a) Modelo estrutural da tira infinita utilizado para simular com a DFT as (b) bordas Mo saturadas com dímeros de S dos (c) catalisadores modelo $MoS/Au(111)$ observados por STM. Nesta figura os átomos de Mo são apresentados em cor rosa e os átomos de S em amarelo..... 62
- Figura 3.1 – Orbitais atômicos (parte radial) de um átomo de carbono no vácuo calculados com o revPBE e uma base..... 87
- Figura 4.1 – Modelos estruturais da γ -alumina propostos em trabalhos disponíveis na literatura: (a) $\gamma-Al_2O_3(A)$ de Gutiérrez et al. (2001); (b) $\gamma-Al_2O_3(B)$ de Krokidis et al. (2001); (c) $\gamma-Al_2O_3(C)$ e (d) $\gamma-Al_2O_3(D)$ de Paglia et al. (2005). Nesta figura e nas demais desta seção, 4 os átomos de Al são apresentados na cor rosa e os átomos de O em vermelho..... 113
- Figura 4.2 – Espectro vibracional na região do infravermelho simulado para (a) o modelo não espinélio e (b) para o modelo tipo espinélio. As linhas tracejadas representam os dados experimentais de Saniger (SANIGER, 1995)..... 115

- Figura 4.3 – Comparação termodinâmica entre a transição de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ dos dois modelos de γ -alumina. As energias livres de Gibbs (a) e as entalpias (b) são dadas em kcal/mol por unidade de Al_2O_3 , em um intervalo de temperaturas de 0 a 1.000 K. A região entre as duas linhas tracejadas corresponde a medidas experimentais de entalpia da literatura (YOKOKAWA, 1964) para as transições $\alpha \rightarrow \gamma$ e $\alpha \rightarrow \delta$, nomeadas como $\Delta(\gamma-\alpha)$ e $\Delta(\delta-\alpha)$, respectivamente..... 116
- Figura 4.4 – Estruturas lamelares da (a) gibbsita e da (b) boehmita, obtidas das referências (SAALFELD, 1974) e (CHRISTENSEN, 1982), respectivamente. Nesta figura e em todas as demais nesta seção 4 os átomos de H são apresentados na cor azul clara..... 120
- Figura 4.5 – Comparação entre os espectros de SSNMR de ^{27}Al teóricos simulados com o PBE e o experimental reportado por O'Dell et al. (2007) para a mistura das fases α e θ obtidos a 14,1 T. As curvas tracejadas indicam os picos simulados com os dados apresentados na Tabela 4.2..... 124
- Figura 4.6 – Espectros de SSNMR de ^{27}Al teóricos simulados com o PBE para a estrutura da κ -alumina obtida no trabalho de Ollivier et al. (1997) considerando diferentes campos magnéticos. Os picos individuais de cada um dos quatro ambientes químicos identificados na estrutura refinada por XRPD são apresentadas e foram rotuladas de acordo com o trabalho experimental citado..... 124
- Figura 4.7 – Comparação entre os espectros de SSNMR de ^{27}Al teóricos simulados com diferentes aproximações para o potencial de XC e o experimental obtido com um campo magnético de 9,4 T por Hill et al. (2007). As linhas tracejadas no espectro externo simulado com o funcional vdW-DF representam a sua decomposição para cada sítio não equivalente..... 128
- Figura 4.8 – Visão (vetor [001] saindo do plano) de uma única lamela da gibbsita exibindo o arranjo dos diferentes grupos OH ao redor dos cátions Al^{3+} . Nesta figura, os átomos de Al são apresentados na cor cinza e os átomos de oxigênio (em vermelho) não equivalentes estão rotulados de acordo com a Tabela 4.4..... 129
- Figura 4.9 – Comparação entre os espectros de SSNMR de ^{27}Al teóricos simulados com diferentes o funcional PBE (linhas vermelhas tracejadas) e os experimentais (linhas contínuas pretas) reportados por O'Dell et al. (2007) (esquerda) e por Hill et al. (2007) (direita). As estruturas consideradas nas simulações DFT estão apresentadas na Figura 4.1..... 132
- Figura 4.10 – Diagramas de box plot para os (a) deslocamentos químicos isotrópicos de ^{27}Al (δ_{iso}) e as (b) constantes de acoplamento quadrupolar (C_Q) calculados com o PBE para todos os sítios Al^{IV} e Al^{VI} existentes no modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$. Adicionalmente em (c), os respectivos valores calculados para o índice de distorção longitudinal (LSI) e em (d) a correlação entre C_Q e LSI apenas para os sítios Al^{IV} 134
- Figura 4.11 – Comparação entre o espectro de SSNMR de ^1H experimental reportado por Piedra *et al.* (1996) para a gibbsita e as simulações correspondentes com diferentes potenciais de XC. Uma distribuição Lorentziana com uma FWHM de 500 MHz foi definida para cada um dos seis componentes as áreas dos espectros totais foi normalizada com a da versão experimental..... 139
- Figura 4.12 – Visão na direção da camada de vácuo dos modelos estruturais das superfícies da γ -alumina. Em (a) a superfície (100) completamente desidroxilada ($\theta_{(100)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$) e não relaxada. Em (b) a superfície (110) completamente desidroxilada ($\theta_{(110)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$) e não relaxada. Em (c) a superfície (110) completamente hidroxilada ($\theta_{(110)} = 12,0 \text{ OH/nm}^2$) e relaxada. De (d) a (i) as estruturas energeticamente mais favoráveis encontradas no método de

busca por tentativa e erro com $\theta_{(110)}$ igual a 9,9, 9,0, 6,0, 6,0, 3,0 e 0,0 OH/nm², respectivamente. As estruturas (e) e (g) são “metaestáveis” nos seus respectivos graus de hidroxilação..... 145

Figura 4.13 – Energia livre de Gibbs em função da temperatura para os modelos estruturais selecionados para as superfícies (100) e (110) da γ -alumina. Em (a) e (b) as energias foram calculadas para o processo de hidroxilação da superfície (100), descrito pela equação (4.5) a 1 atm e $1,3 \times 10^{-8}$ atm, respectivamente. Em (c) e (e) as energias foram calculadas para o processo de desidroxilação da superfície (110), descrito pela equação (4.4) a 1 atm e $1,3 \times 10^{-8}$ atm, respectivamente. Em todos os diagramas as linhas em preto, vermelho, verde, azul e laranja foram calculadas para as estruturas com n_{ads} igual a 4, 3, 2 e 1, respectivamente. Linhas tracejadas correspondem aos modelos estruturais “metaestáveis” nos seus respectivos valores de $\theta_{(hkl)}$ 149

Figura 4.14 – Simulação DFT da curva tipo vulcão experimental representando a atividade dos CUS Al^{III} como uma função da temperatura de pré-tratamento reportada por Wischert et al. (2012)..... 151

Figura 4.15 – Correlação entre as frequências dos modos vibracionais associados ao estiramento O-H e os valores de deslocamento químico isotrópico de ¹H calculados para os grupos OH listados nas Tabelas 4.10 e 4.11..... 156

Figura 4.16 – Espectros de SSNMR de ¹H simulados com os funcionais PW91 (vermelho) e vdW-DF (preto) para os grupos OH presentes sobre os modelos de superfície da γ -alumina..... 159

Figura 4.17 – Geometrias moleculares de referência e algumas distorções comuns nas distâncias Al-O observadas nos modelos estruturais das superfícies (100) e (110) da γ -alumina. As distâncias Al-O dos átomos de oxigênio marcados (O*) são maiores do que 2,3 Å..... 162

Figura 4.18 – Diagramas de box plot para os (a) deslocamentos químicos isotrópicos de ²⁷Al (δ_{iso}) e as (b) constantes de acoplamento quadrupolar (C_Q) calculados com o PW91 para todos os sítios Al³⁺ existentes nos 12 modelos estruturais das superfícies (100) e (110) da γ -alumina. Adicionalmente em (c), os respectivos valores calculados para o índice de distorção longitudinal (LSI) e em (d) a correlação entre C_Q e LSI apenas para os sítios Al^{IV}. O número de sítios Al^{IV}, Al^V e Al^{VI} em cada grupo são 23, 28 e 30, respectivamente..... 163

Figura 4.19 – Exemplos selecionados para ilustrar alguns dos ambientes químicos de alumínio presentes nos 12 modelos estruturais das superfícies (100) e (110) da γ -alumina. Ao lado de cada fragmento extraído das estruturas de slab são apresentados os valores espectrais calculados e o índice de distorção longitudinal (LSI). Distâncias maiores ou iguais a 2,3 Å são exibidas como linhas tracejadas exceto para o sítio Al^{III} da estrutura (f), o qual foi classificado como um sítio Al^{IV} com uma grande distorção nos ângulos do tetraedro..... 165

Figura 4.20 – Fragmento da estrutura da Poldervaartita evidenciando a ligação de hidrogênio existente no interior do sólido, indicada com uma distância d(DH---A). Cada átomo de oxigênio (em vermelho) está ligado a um grupo [OCa₂Si] indicados, os quais dão continuidade ao arranjo periódico da estrutura. Nesta e em todas as outras figuras, os átomos de Ca são apresentados na cor verde, os átomos de Si e H em azul claro, sendo o primeiro elemento em esferas maiores e o segundo em esferas menores..... 173

Figura 4.21 – Valores de δ_{iso} de ²⁹Si e das distâncias de ligação Si-O e Si-C, calculados com todas as estruturas modeladas para representar uma molécula do TMSol após a quimissorção dissociativa sobre um CUS Al^V da superfície (100) da γ -alumina completamente desidroxilada

($\theta_{(100)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$). Em (a) e (c) os cálculos foram realizados com o funcional PBE e em (b) e (d) com o PBE-D. Advertindo que as distâncias $d(\text{Si-C})$ exibidas são as médias das três distâncias de ligação Si-C..... 176

Figura 4.22 – Uma das estruturas modeladas para representar uma molécula do TMSol após a quimissorção dissociativa sobre um CUS Al^{V} da superfície (100) da γ -alumina completamente desidroxilada ($\theta_{(100)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$). Nesta e em todas as outras figuras os átomos de C são apresentados na cor amarela..... 178

Figura 4.23 – Modelos conceituais de estruturas do tipo D, T e Q modeladas a partir da estrutura mais estável contendo uma molécula do TMSol após a quimissorção dissociativa sobre um CUS Al^{V} da superfície (100) da γ -alumina completamente desidroxilada ($\theta_{(100)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$). A nomenclatura segue as que foram propostas nas referências (ENGELHARDT, 1971; KELLBERG, 1993)..... 179

Figura 4.24 – Processos de adsorção (P1) e condensação (P2) entre oligômeros do PDMS e grupos OH presentes sobre o modelo estrutural da superfície (110) da γ -alumina completamente hidroxilada ($\theta_{(110)} = 12,0 \text{ OH/nm}^2$) considerados neste estudo, ou então grupos SH presentes nas bordas da fase ativa MoS_2 183

Figura 4.25 – Visão superior da supercélula $1 \times 2 \times 2$ da superfície (110) da γ -alumina completamente hidroxilada ($\theta_{(110)} = 12,0 \text{ OH/nm}^2$), propagada uma vez nas direções dos vetores b e c. Os quatro tipos não equivalentes de grupos OH considerados como sítios ácidos de Brønsted neste estudo estão marcados..... 185

Figura 4.26 – Exemplos de algumas das estruturas calculadas neste trabalho, considerando a adsorção e condensação de oligômeros do PDMS sobre sítios superficiais do catalisador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (a) Molécula do D3 adsorvida sobre o sítio OH(1) da estrutura $1 \times 2 \times 2$ -PBE-Db da Tabela 4.16. (b) Molécula do D3 aberta sobre o sítio OH(2) da $1 \times 2 \times 2$ -PBE-Db da Tabela 4.17. (c) Molécula do TMSol adsorvida sobre o sítio OH(2) da estrutura $1 \times 2 \times 2$ -PBE-D. (d) Resultado da condensação (P2) da estrutura em (c). (e) Molécula do D3 adsorvida sobre o sítio SH da tira infinita do MoS_2 . (f) Molécula do D3 aberta sobre o sítio SH da tira infinita do MoS_2 . Os átomos de Mo são indicados na cor cinza e os átomos de S na cor amarela, em esferas maiores do que as correspondentes aos átomos de C..... 190

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Níveis de promoção e resultados dos testes catalíticos das amostras analisadas por Ninh et al. (2011).....	59
Tabela 4.1 – Volumes das células experimentais e otimizadas com os funcionais PBE, revPBE e vdW-DF para os aluminatos com estrutura bem definida.....	121
Tabela 4.2 – Comparação entre os parâmetros espectrais de SSNMR de ^{27}Al calculados nesta tese e dados da literatura.....	122
Tabela 4.3 – Distâncias médias Al-O otimizadas para a estrutura da κ -alumina. Adicionalmente, para as estruturas experimentais (OLLIVIER, 1997) e otimizadas com o PBE são apresentadas as médias dos desvios absolutos nas distâncias, D_{dist} , e nos ângulos das ligações O-Al-O, D_{ang} , de acordo com as equações (4.1) e (4.2). Adicionalmente são apresentados os valores calculados para o índice de distorção longitudinal (LSI) apenas nas estruturas otimizadas, de acordo com a equação (4.3).....	125
Tabela 4.4 – Cargas efetivas de Born (Z^*), valores isotrópicos calculados para os tensores de blindagem σ_{iso} e tipos de ligações de hidrogênio (LH) nas quais os grupos OH estão envolvidas (DI = doador interlamelar, AI = acceptor interlamelar). Os sítios estão rotulados de acordo com a Figura 4.8. Todas as propriedades foram calculadas com o potencial vdW-DF.....	129
Tabela 4.5 – Valores médios e desvios padrão correspondentes dos parâmetros espectrais para os diferentes sítios Al nos quatro modelos da γ -alumina apresentados na figura 4.1. A ocupação de sítios está indicada na última coluna (%)......	133
Tabela 4.6 – Parâmetros geométricos dos seis diferentes tipos de ligações de hidrogênio (LH) presentes na estrutura da gibbsita otimizada com quatro diferentes funcionais de troca e correlação. As distâncias são dadas em Å e os átomos de oxigênio aceptores e doadores foram rotulados como A e D, respectivamente.....	137
Tabela 4.7 – Valores de δ_{iso} (em ppm) de ^1H calculados para os seis diferentes grupos OH presentes na estrutura da gibbsita, considerando quatro diferentes aproximações para o potencial de troca e correlação.....	138
Tabela 4.8 – Frequências dos modos normais de vibração para o estiramento OH (em cm^{-1}) calculados para os seis diferentes grupos OH presentes na estrutura da gibbsita, considerando quatro diferentes aproximações para o potencial de troca e correlação.....	140
Tabela 4.9 – Energias livres de adsorção de CO sobre os CUS Al^{3+} presentes sobre os modelos estruturais das superfícies da γ -alumina. Adicionalmente são apresentados os valores calculados para o índice de distorção longitudinal (LSI), de acordo com a equação (4.3)...	152
Tabela 4.10 – Frequências dos modos normais de vibração para o estiramento OH e valores de δ_{iso} de ^1H calculados para os grupos OH presentes sobre os modelos estruturais da superfície (100) da γ -alumina, considerando todos os graus de hidroxilação. Os tipos de ligação de hidrogênio (LH) foram classificados de acordo com parâmetros geométricos. Estruturas otimizadas com o funcional de troca e correlação PW91.....	154
Tabela 4.11 – Frequências dos modos normais de vibração para o estiramento OH e valores de δ_{iso} de ^1H calculados para os grupos OH presentes sobre os modelos estruturais da superfície (110) da γ -alumina, considerando todos os graus de hidroxilação. Os tipos de ligação de hidrogênio (LH) foram classificados de acordo com parâmetros geométricos.	

Estruturas otimizadas com o funcional de troca e correlação PW91.....	155
Tabela 4.12 – Valores de δ_{iso} de ^1H calculados para os grupos OH presentes sobre os modelos estruturais das superfícies (100) e (110) da γ -alumina, considerando todos os graus de hidroxilação. Os tipos de ligação de hidrogênio (LH) foram classificados de acordo com parâmetros geométricos. Estruturas otimizadas com o funcional de troca e correlação vdW-DF.....	158
Tabela 4.13 – Efeito do potencial de troca e correlação no cálculo de propriedades de silicatos com estruturas bem definidas obtidas na literatura.....	171
Tabela 4.14 – Valores de δ_{iso} de ^{29}Si e distâncias médias calculados para siloxanos no vácuo.....	174
Tabela 4.15 – Valores de δ_{iso} de ^{29}Si e distâncias calculados para as estruturas do tipo D, T e Q modeladas a partir da estrutura mais estável contendo uma molécula do TMSol após a quimissorção dissociativa sobre um CUS Al^{V} da superfície (100) da γ -alumina completamente desidroxilada ($\theta_{(100)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$). Para estruturas do tipo Q, os quatro valores de distâncias d_n são $d(\text{Si-O})$. Para estruturas do tipo T, os três primeiros valores de distâncias d_n são $d(\text{Si-O})$ e o último $d(\text{Si-C})$. Para estruturas do tipo D, os dois primeiros valores de distâncias d_n são $d(\text{Si-O})$ os dois últimos $d(\text{Si-C})$. As duas últimas colunas contém as médias dos respectivos tipos de ligações.....	181
Tabela 4.16 – Energias livres calculadas em kcal/mol para o processo de adsorção (P1) do D3 sobre os sítios ácidos de Brønsted da superfície (110) com $\theta_{(110)} 12,0 = \text{OH/nm}^2$, rotulados como ADS. Na primeira coluna é indicada propagação da célula em conjunto com o funcional de XC utilizado. Como complemento também são apresentados os valores calculados para a interação entre as imagens periódicas das moléculas de D, rotulados como AI. Os grupos hidroxila estão rotulados de acordo com a Figura 4.25.....	186
Tabela 4.17 – Energias livres calculadas em kcal/mol para o processo de condensação (P2) ou abertura do anel da molécula de D3 sobre os sítios ácidos de Brønsted da superfície (110) com $\theta_{(\text{hkl})} 12,0 = \text{OH/nm}^2$, rotulados como AB. Na primeira coluna é indicada propagação da célula em conjunto com o funcional de XC utilizado. A energia total (P1 + P2) é indicada na coluna TOT. Alguns valores que não foram calculados estão indicados como n.c.. Os grupos hidroxila estão rotulados de acordo com a Figura 4.25.....	189
Tabela 4.18 – Valores de δ_{iso} de ^{29}Si calculados para os três átomos de Si existentes na estrutura do D3 aberto e condensado à um sítio OH da superfície da superfície (110) com $\theta_{(110)} 12,0 = \text{OH/nm}^2$. Os rótulos dos átomos de silício estão de acordo com a Figura 4.26-b...	194
Tabela B1 – Parâmetros geométricos (distâncias $d(\dots)$ em angstrom (\AA) e ângulos $a(\text{DHA})$ em graus ($^\circ$) e energia de dissociação (D_e em kcal/mol) do dímero de água otimizado no mínimo global (ver referência (SHANK, 2009)) em uma caixa cúbica de 15 \AA com diferentes funcionais de XC. Na coluna “ref.” estão os valores de referência reportados por Ireta et al. (2004).....	221

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3Q-MAS	triplo quantum MAS
ADF-HA	imagem de campo escuro anular em alto ângulo
AE	cálculo considerando todos os estados eletrônicos
CP/MAS	polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico
CUS	sítios coordenadamente insaturados
D3	hexametilciclotrisiloxano
DFPT	teoria da perturbação do funcional da densidade
DFT	teoria do funcional da densidade
DNP-SENS	espectroscopia de ressonância magnética nuclear amplificada por polarização nuclear dinâmica de superfície
EFG	gradiente do campo elétrico
EXAFS	estrutura fina de absorção de raios X estendido
FID	decaimento exponencial da magnetização induzida
FTIR	espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier
FWHM	largura de linha à meia altura
GC-MS	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
GEA	aproximação do gradiente expandido
GGA	aproximação do gradiente generalizado
GIPAW	do inglês Gauge-Including Projector Augmented-Wave
HDN	hidrodesnitrogenação
HDS	hidrodessulfurização
HDT	hidrotratamento
HF	Hartree-Fock
HMDS	hexametildisiloxano

HRTEM	microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
IBZ	primeira zona de Brillouin
IR	espectroscopia vibracional na região do infravermelho
KB	Kleinman e Bylander (1982)
KR	Knözinger e Ratnasamy (1978)
KS	Kohn-Sham
LDA	aproximação da densidade local
LSDA	aproximação da densidade local por spin
LSI	índice de distorção longitudinal
MAS	rotação segundo o ângulo mágico
NCPP	pseudopotencial de norma conservada
NMR	espectroscopia de ressonância magnética nuclear
PAF	sistema principal de coordenadas de referência
PAW	do inglês Projector Augmented-Wave
PDMS	polidimetilsiloxano
PES	superfície de energia potencial
SSNMR	espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido
STM	microscopia de varredura de tunelamento
STEM	microscopia eletrônica de transmissão com varredura do feixe de elétrons
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TM	Tsyganenko e Mardilovich (1996)
TMSol	trimetilsilanol
TPD	dessorção a temperatura programada
USPP	pseudopotencial ultra suave
XAS	espectroscopia de absorção de raios X
XC	troca e correlação eletrônica

XPS espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
XRD difração de raios X
XRPD difração de raios X por pó

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVO	18
1.1	INTRODUÇÃO	18
1.2	OBJETIVO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	SILÍCIO DE ANTIESPUMANTES E O CATALISADOR DE HDT	22
2.2	O SUPORTE γ -Al ₂ O ₃ : ESTRUTURA CRISTALINA E SUPERFÍCIES	30
2.2.1	Estrutura cristalina	31
2.2.2	Superfícies	36
2.3	SULFETOS METÁLICOS SUPOSTADOS	54
3	METODOLOGIA TEÓRICA	67
3.1	CÁLCULOS AB INITIO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	67
3.1.1	A Teoria do Funcional da Densidade	67
3.1.2	Potenciais de troca e correlação	74
3.1.3	Forças de dispersão na DFT	80
3.1.4	A DFT aplicada ao estado sólido	83
3.1.5	Pseudopotenciais	87
3.1.6	O método PAW	94
3.1.7	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear e o método GIPAW	97
3.1.8	Métodos e procedimentos complementares	106
3.2	TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA	107
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	111
4.1	ALUMINAS E ALUMINATOS	111
4.1.1	Modelos da γ-Al₂O₃	111
4.1.2	Comparação entre os modelos mais simétricos	113
4.1.3	Simulações de espectros de SSNMR de ²⁷Al de aluminatos	118
4.1.4	Simulação do espectro de SSNMR de ¹H da gibbsita	136
4.1.5	Simulação das frequências vibracionais de estiramento O-H da gibbsita	140
4.2	SUPERFÍCIES DA γ -Al ₂ O ₃	141
4.2.1	Modelagem dos planos (100) e (110)	143
4.2.2	Tratamento térmico das superfícies	148
4.2.3	Simulação de propriedades espectroscópicas dos grupos OH superficiais	153
4.2.4	Simulação de parâmetros espectrais de SSNMR de ²⁷Al das superfícies	160

4.3	PRIMEIROS ESTÁGIOS DO ENVENENAMENTO DO CATALISADOR DE HDT	168
4.3.1	Testes iniciais com simulações dos valores de δ_{iso} de ^{29}Si	169
4.3.2	Modelagem do catalisador envenenado	182
4.3.3	Simulações de δ_{iso} de ^{29}Si com os modelos do catalisador envenenado	193
5	CONCLUSÕES	195
	REFERÊNCIAS	198
	APÊNDICE A – DETALHES DOS CÁLCULOS DFT	205
	APÊNDICE B – TESTES COM O DÍMERO DE H_2O	207

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

1.1 INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo movimenta a economia mundial de maneira bastante expressiva e a quantidade de produtos industrializados derivados deste recurso natural é vasta. Segundo relatório do Fórum Econômico Mundial (WEF, 2013), mesmo com a atual tendência global de fomento à busca por formas renováveis de geração de energia, os combustíveis fósseis não serão substituídos a curto prazo. Economias emergentes como o Brasil têm apresentado uma crescente demanda por energia em um ritmo inconciliável com qualquer possível programa de acesso a fontes mais modernas e sustentáveis. Associadas a este cenário, informações provenientes do banco de dados do departamento de energia do governo dos Estados Unidos apontam as reservas do pré-sal como um recurso que poderá elevar o Brasil à posição de maior produtor de petróleo do mundo neste século.

A presença de contaminantes, principalmente nas frações mais pesadas do óleo cru, é considerada um problema sério para as refinarias por se tornarem um empecilho para os processos de conversão aos quais várias correntes são submetidas. Tais compostos são responsáveis pelo caráter corrosivo das frações e também por prejudicarem a atividade dos catalisadores utilizados. Para remediar este problema, as cargas contendo elementos químicos indesejáveis são encaminhadas para os processos de tratamento dentre os quais se destaca o hidrotreatamento (HDT). No HDT são removidos enxofre, nitrogênio, oxigênio, halogênios e metais, bem como a saturação de olefinas e aromáticos. Além das adversidades relacionadas com o comprometimento da estrutura de reatores e com o envenenamento de catalisadores empregados no refino de petróleo, especificações cada vez mais rigorosas que visam controlar a emissão de gases como o óxido de enxofre na atmosfera têm exigido um grande esforço por parte das refinarias para a redução principalmente do teor deste elemento. O enxofre é removido no processo conhecido como hidrodessulfurização (HDS), cujo produto final contendo enxofre é o sulfeto de hidrogênio, H_2S . Já o nitrogênio é removido hidrodessnitrogenação (HDN), com liberação de gás amônia, NH_3 . A emissão de óxidos de nitrogênio em motores à combustão interna vem, na maior parte, da oxidação do N_2 presente na atmosfera e não dos compostos nitrogenados detectados no combustível. Portanto, a

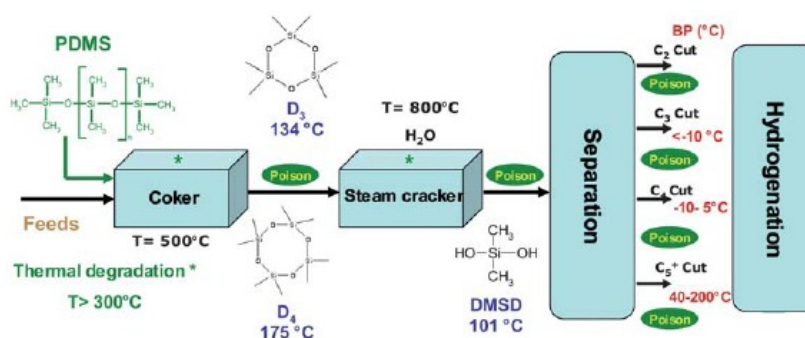
motivação para a remoção deste elemento através do HDN não está relacionada com as legislações de emissões, mas sim com a necessidade de se aumentar a qualidade do combustível. Segundo Murti *et al.* (2005), a remoção prévia de compostos nitrogenados permite o alcance de níveis mais profundos na remoção de compostos sulfurados no processo de HDS.

Os catalisadores de HDT mais comumente empregados são compostos por nanopartículas de sulfetos de metais de transição do grupo VI com destaque para o dissulfeto de molibdênio, MoS_2 . Estas nanopartículas podem ser promovidas por cobalto ou níquel, convencionalmente sendo denominadas fases $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}$, e são normalmente suportadas em óxidos com grande área específica como a fase γ da alumina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ROCHA, 2007). A caracterização destes catalisadores em escala atômica é possível através de um microscópio de varredura de tunelamento (STM, do inglês Scanning Tunneling Microscope). No entanto, esta técnica exige que sejam assumidos sistemas modelo como nanopartículas suportadas em superfícies de materiais metálicos como o plano (111) do ouro em condições de ultra-alto vácuo. Esta aproximação, todavia, tem sido utilizada com sucesso em uma série de trabalhos nos quais cálculos de estrutura eletrônica com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) são combinados com imagens de STM dos sistemas $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}/\text{Au}(111)$ e testes catalíticos realizados com o material real $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em condições de HDS. Nestes trabalhos, mecanismos catalíticos foram elucidados de maneira satisfatória para uma série de compostos sulfurados relevantes e um bom resumo sobre este assunto foi publicado por Hinnemann *et al.* (2008). É importante frisar que a caracterização destas nanopartículas em suportes reais é possível, porém fica limitada a uma escala espacial bem maior, como no caso do uso da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês High-Resolution Transmission Electron Microscopy). Mais detalhes sobre a caracterização dos catalisadores de HDT, bem como a modelagem computacional destes sistemas em trabalhos disponíveis na literatura, serão apresentados e discutidos na seção 2.3 desta tese.

Além dos catalisadores, a supressão de espuma pela adição do óleo de silicone polidimetilsiloxano (PDMS) em várias etapas do processo de obtenção dos derivados de

petróleo também contribui para a eficiência da remoção destes compostos sulfurados e nitrogenados (KELLBERG, 1993). O PDMS é um silicone de fórmula geral $[(CH_3)_2SiO]_n$, muito utilizado na indústria devido à sua alta estabilidade química e térmica (LÖTTTERS, 1997). Não obstante, é sabido que sua degradação térmica pode ocorrer (CHAINET, 2011a) e que este composto é susceptível à hidrólise (LEHMANN, 1995; VARAPRATH, 1997). O PDMS é empregado como fluido de perfuração na indústria do petróleo, porém a sua aplicação como agente antiespumante em processos de transformação e tratamento nas refinarias merece maior atenção, devido ao problema da contaminação de catalisadores utilizados no processo de HDT. O óleo cru já contendo PDMS utilizado na extração é encaminhado para a refinaria onde este será submetido ao processo de dessalinização, seguido da destilação atmosférica e destilação a vácuo. Até este ponto, todas as frações coletadas já podem conter vários tipos de oligômeros derivados da degradação térmica do PDMS devido as temperaturas superiores a 400°C alcançadas nos processos térmicos não catalíticos (ver Figura 1.1). Ademais, uma possível acidez do petróleo pode promover o processo de hidrólise resultando em mais oligômeros. Logo, as frações separadas que irão seguir para o processo de HDT, como a nafta leve e pesada ou o óleo diesel, já podem estar carregando para o reator oligômeros como siloxanos, silanos e silanóis em concentrações muito baixas (CHAINET, 2011a).

Figura 1.1 – Envenenamento por silício durante a produção de produtos petroquímicos.



Fonte: Chainet *et al.* (2011a).

A deposição de silício sobre as superfícies do catalisador durante o processo de HDT das frações mais leves da destilação do óleo cru já foi reportada na literatura (KELLBERG, 1993). Os efeitos relacionados à desativação são similares aos detectados nas frações mais

pesadas (FURIMSKY, 1999), como a influência nas propriedades texturais e a diminuição da função catalítica dos sítios metálicos. Complementando, os sítios responsáveis pela remoção de compostos nitrogenados (processo de HDN) são mais prejudicados do que aqueles responsáveis pela remoção de compostos sulfurados (processo de HDS) (PÉREZ-ROMO, 2012). Vale a pena destacar também a grande afinidade das superfícies do suporte γ -alumina por agentes contendo silício, explorada em trabalhos focados na modificação controlada dos grupos hidroxila (OH) das superfícies (SLAVOV, 1995a, 1995b, 1998) e também na captura de oligômeros do PDMS como o hexametilciclotrisiloxano (D3) e o octametilciclotetrasiloxano (D4) (FINOCCHIO, 2008; LEE, 2001).

1.2 OBJETIVO

O objetivo específico do trabalho descrito nesta tese foi o de fornecer, através de uma abordagem puramente teórica com a DFT, um maior entendimento da natureza do envenenamento do catalisador de HDT pelo contato com os oligômeros oriundos da despolimerização do PDMS. É esperado que os dados teóricos possam ser utilizados com moderação para complementar os experimentos de caracterização do catalisador contaminado reportados até o momento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SILÍCIO DE ANTIESPUMANTES E O CATALISADOR DE HDT

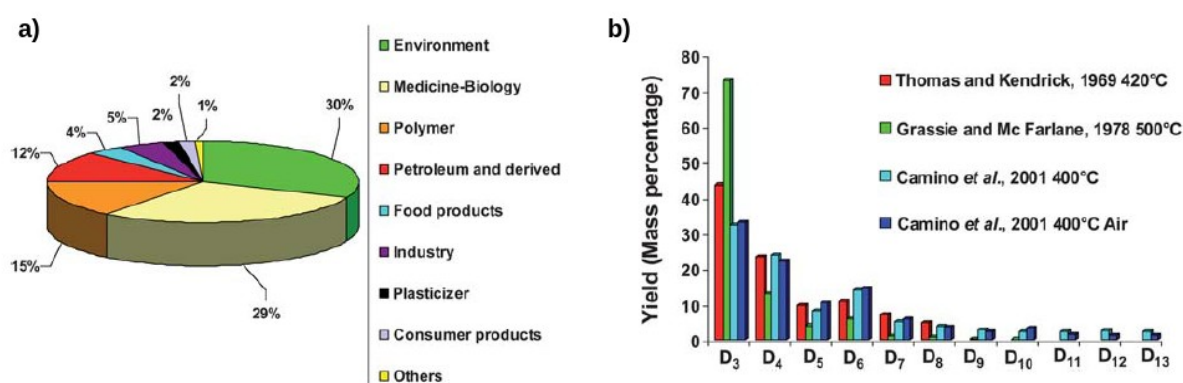
A especiação do silício, ou seja, a identificação da sua distribuição por entre as diferentes espécies químicas existentes em uma amostra, é um tema explorado em diversas áreas de aplicação dos polímeros contendo este elemento químico (ver Figura 2.1). Uma série de fatores podem desencadear a degradação de um polímero como a exposição à luz, ao calor ou a outros produtos químicos. Tal processo de despolimerização pode ser desejável do ponto de vista ambiental se os oligômeros gerados não forem reativos e capazes de causar algum tipo de alteração negativa ao meio ambiente. Do contrário, os esforços devem se voltar para o entendimento dos processos envolvidos, a identificação e a quantificação dos produtos. No caso do agente antiespumante PDMS utilizado nas refinarias de petróleo existe o agravante econômico, devido ao envenenamento dos catalisadores de HDT (CHAINET, 2011a; DUFRESNE, 2007; KELLBERG, 1993; PÉREZ-ROMO, 2012). Este é o tema da presente tese e nesta seção serão apresentadas as principais publicações relacionadas com a especiação do silício tanto nas superfícies dos catalisadores quanto nas frações do petróleo que normalmente são submetidas ao processo de HDT.

Em um artigo de revisão publicado recentemente sobre técnicas de detecção de silício, Chainet *et al.* (2011a) destacaram a motivação para a análise em nível de traço de compostos derivados principalmente do PDMS. Os autores ressaltam que vários oligômeros de baixo peso molecular podem estar presentes na atmosfera e nos solos, oriundos de aplicações que geram resíduos voláteis. Além disso, estes mesmos tipos de compostos já foram detectados em amostras de sangue, plasma e tecidos de humanos submetidos a implantes de silicone. Igualmente, uma série de bens de consumo contêm metilsiloxanos voláteis cíclicos (D_n) e acíclicos (L_n), onde n é o número de unidades de $(CH_3)_2SiO$, os quais podem tanto penetrar no organismo quanto escoar para os solos.

O interesse pela decomposição do PDMS não é tão recente. Varaprath e Lehmann (VARAPRATH, 1997) desenvolveram uma metodologia baseada em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS, do inglês Gas Chromatography–Mass

Spectrometry) para analisar uma série de produtos da degradação do PDMS no solo. Os autores reportaram que o mais abundante foi o dimetilsilanodiol (DMSD), $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$, e detectaram em quantidades menores uma mistura oligômeros de acíclicos L_n (com n de 2 até 5) e cíclicos D_n (com n de 4 até 6). Em um trabalho anterior (LEHMANN, 1995) os mesmos autores já haviam estudado a degradação do PDMS em sete tipos de solos com indicadores distintos como pH, porcentagem de matéria orgânica, textura, constituição mineralógica e origem geográfica. Deste trabalho foi constatado que, quando o PDMS é depositado no solo, dentro de uma ou duas semanas até 70% dos produtos da degradação podem ser extraídos em fase aquosa. Há estudos (BUCH, 1979; CARPENTER, 1995) relatando como produtos da hidrólise do PDMS compostos de baixo peso molecular como dióis acíclicos solúveis em água, e produtos hidrofóbicos como dimetilsiloxanos cíclicos ou acíclicos com grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ terminais. Outras referências (BUCH, 1979; XU, 1998) também reportaram que certas argilas podem catalisar a reação de hidrólise do PDMS e que os níveis de umidade podem influenciar tanto na velocidade de degradação quanto nos produtos.

Figura 2.1 – a) Distribuição percentual de publicações relacionadas com a especiação e quantificação de silício em diferentes áreas de aplicação de compostos contendo este elemento. b) Distribuição de siloxanos cíclicos (D_n) oriundos da degradação térmica do PDMS reportadas na literatura.



Fonte: Chainet *et al.* (2011a).

A degradação térmica do PDMS é um outro ponto crítico relacionado ao emprego deste composto na indústria. Thomas e Kendrick (1968) publicaram os resultados de um trabalho experimental no qual uma série de análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em atmosfera controlada e temperaturas dentro do intervalo de 400 a 600°C,

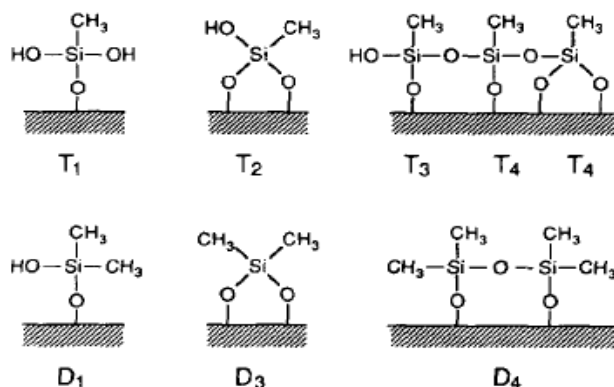
permitindo uma estimativa de energias de ativação do processo de despolimerização térmica. Adicionalmente, um resultado quantitativo sobre os produtos de degradação mais abundantes revelou o cíclico D3. Suportados neste trabalho e na dificuldade de se obter dados experimentais relacionados aos mecanismos de decomposição térmica, uma série de estudos teórico-experimentais foram publicados. Camino *et al.* (2001) usaram dados experimentais e teóricos para simular curvas de TG do PDMS para comparação com curvas experimentais em atmosfera de nitrogênio e ar. Focado no produto D3, os autores propuseram um mecanismo da degradação térmica do PDMS com a formação de um estado de transição intramolecular cíclico, usando um modelo finito com 32 unidades monoméricas para simular o polímero. De acordo com os autores, este estado de transição pode ser formado a qualquer ponto da cadeia polimérica com uma energia de ativação de $61,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, através da cisão da ligação siloxana, **Si-O**, ($108 \text{ kcal mol}^{-1}$), ao invés da ligação silcarbana, **Si-C**, (78 kcal mol^{-1}) mais fracas. Em um trabalho subsequente (CAMINO, 2002), os mesmos autores determinaram os produtos da degradação térmica do PDMS em condições de aquecimento programado e pirólise rápida, ambos os experimentos em atmosfera de hélio e ar, usando GC-MS para a análise dos produtos líquidos e espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy) para os produtos gasosos. Foram propostos dois mecanismos competitivos, um molecular com a formação de oligômeros cíclicos bem descrito no último trabalho citado neste texto (CAMINO, 2001) e um radicalar através da cisão homolítica da ligação silcarbana, justificando a formação de gás metano, CH_4 . Complementando, nas condições de aquecimento programado os produtos mais abundantes detectados por GC-MS, em quantidades relativas, foram o D3 com 100 a.u. e o D4 com 74 a.u.. Em condições de pirólise rápida, o D4 foi detectado em maior quantidade com 100 a.u., enquanto o D3 foi detectado com 85 a.u..

A desativação do catalisador de HDT é uma consequência da perda de sítios ativos, e em frações mais pesadas, umas das principais causas pode ser o coque, metais e a constrição ou bloqueio de poros (FURIMSKY, 1999). Conforme já mencionado nesta tese, a deposição de silício sobre as superfícies do catalisador durante o processo de HDT das frações mais leves da destilação do óleo cru já foi reportada na literatura (KELLBERG, 1993). Os efeitos

relacionados à desativação são similares aos detectados nas frações mais pesadas, como a influência nas propriedades texturais e a redução do número de sítios ou modificação da sua natureza.

Kellberg *et al.* (1993) usaram a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido (SSNMR, do inglês Solid-State Nuclear Magnetic Spectroscopy) de ^{29}Si e ^{13}C com a técnica de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP/MAS, do inglês Cross-Polarization/Magic Angle Spinning), para investigar uma série de amostras do catalisador de HDT oriundas de uma planta industrial para a remoção de compostos contendo enxofre e nitrogênio da nafta de coque. Os autores concluíram que o PDMS presente na carga de nafta é transformado em sílica gel (dióxido de silício, SiO_2 , amorfo) sob as condições de operação do catalisador. O SiO_2 deve estar presente nas superfícies do catalisador sob a forma de uma camada de sílica amorfa, o que justifica a perda irreversível da sua atividade. É importante frisar que neste trabalho, todas as amostras se encontravam em estados avançados de silanização, o que pode ser verificado pelo sinal intenso e largo na região do SiO_2 entre aproximadamente -80 e -120 ppm. Outros dois sinais largos foram observados nas regiões entre -50 e -70 ppm (mais intenso) e entre 0 e -40 ppm (menos intenso). O espectro como um todo foi interpretado através do método empírico muito comum em espectros de amostras líquidas, suportado pelos deslocamentos químicos observados em uma série de metilsiloxanos reportados por Engelhardt *et al.* (1971). Os autores sugeriram que as espécies ilustradas na Figura 2.2 deveriam estar presentes nas superfícies do catalisador envenenado. Complementando, é importante ressaltar que algumas informações relevantes que poderiam contribuir para uma melhor compreensão do processo de envenenamento não foram obtidas. Um exemplo seria a caracterização de amostras em diferentes graus de silanização (estágios do envenenamento) em conjunto com testes catalíticos. Outro aspecto relevante que poderia ter sido reportado é a especiação do silício nas amostras da nafta de coque submetidas ao HDT.

Figura 2.2 – Estruturas das espécies existentes sobre as superfícies do catalisador de HDT envenenado propostas por Kellberg *et al.* (1993).



Fonte: Kellberg *et al.* (1993).

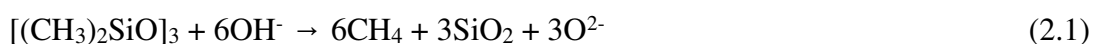
Em um estudo bem mais recente, Pérez-Romo *et al.* (2012) prepararam amostras de nafta dopadas com diferentes quantidades de PDMS, as quais foram previamente tratadas a 427°C e aproximadamente 1 atm. Em uma unidade piloto de HDT, catalisadores comerciais NiMoS/ γ -Al₂O₃ foram envenenados com as amostras de nafta dopadas a aproximadamente 53 atm e temperaturas de 240°C, 260°C e 280°C, durante um período que não foi especificado no artigo. Primeiramente, foi verificada uma saturação do catalisador no que diz respeito à captura do silício presente nas cargas, com um conteúdo máximo de Si de 3,5%. Este resultado pode ser um indício de que a deposição de silício seja controlada pela acessibilidade e disponibilidade de determinados sítios existentes nas superfícies do catalisador. Apesar de uma área específica do catalisador superior, a quantidade máxima de Si verificada neste trabalho é inferior aos 7,8% reportados por Kellberg *et al.* (1993). No entanto faltam informações mais detalhadas sobre as amostras dos catalisadores para que qualquer conclusão possa ser feita a respeito desta informação. Além das três amostras com um envenenamento controlado, Pérez-Romo *et al.* (2012) também consideraram uma quarta amostra de um catalisador real com um teor de 7,4% de Si, o qual foi utilizado em uma unidade de HDT por um tempo que também não foi determinado. O espectro de SSNMR com CP/MAS reportado para a amostra do catalisador real é muito semelhante ao do trabalho de Kellberg *et al.* (1993). Já os espectros das amostras com teores menores de silício apresentaram uma relação sinal-ruído baixa, porém suficiente para uma melhor caracterização dos estágios iniciais do

envenenamento. Finalizando, testes catalíticos revelaram que os sítios responsáveis pela remoção de compostos nitrogenados (processo de HDN) são mais prejudicados do que aqueles responsáveis pela remoção de compostos sulfurados (processo de HDS).

Nos dois últimos trabalhos citados (KELLBERG, 1993; PÉREZ-ROMO, 2012), os autores sugerem que as espécies contendo Si existentes nas superfícies dos catalisadores envenenados estejam ancoradas no suporte e não na fase ativa. Essa inferência pode ser respaldada por uma série de trabalhos que destacam a afinidade das superfícies da γ -alumina por agentes contendo silício. A modificação química das superfícies de sólidos inorgânicos pelo ancoramento de grupos orgânicos com propriedades desejáveis, pode resultar em novos materiais para aplicação em diferentes áreas como a catálise, cromatografia, eletroquímica, etc. (da FONSECA, 2003). Segundo Slavov *et al.* (1995), a modificação controlada das superfícies da γ -alumina é um alvo constante de vários estudos, nos quais a maioria está focada na modificação dos grupos OH destas superfícies. A modificação destes grupos OH pode resultar no aumento da natureza hidrofóbica do catalisador, especialmente na sua habilidade de reter vapor de água. Ainda neste último trabalho citado, o agente modificador foi o clorotrimetilsilano, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$, e o produto gasoso principal detectado por GC-MS e NMR foi o gás metano. O mecanismo proposto seria óbvio, considerando a presença de grupos OH reativos sobre as superfícies da γ -alumina, que podem atuar concomitantemente como uma base de Lewis, para atacar o Si, e doar um próton ao grupo metila. O mecanismo que explica o estágio inicial, o ancoramento do grupo $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ sobre a superfície, justifica a ausência de ácido clorídrico, HCl, nos produtos gasosos, sugerindo que os íons cloreto permaneçam firmemente ligados aos sítios ácidos Al^{3+} (SLAVOV, 1995b). Em uma terceira publicação, Slavov *et al.* (1998) descreveram a silanização da γ -alumina com o hexametildisilazano, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}$, detectando também produtos químicos voláteis como amônia e metano.

A γ -alumina ativada, não somente pode ser silanizada por agentes químicos, mas também é considerada um bom adsorvente para siloxanos. Lee *et al.* (2001) compararam a capacidade de adsorção do D4 presente em biogás de lodos sobre carbono ativado, peneiras moleculares e γ -alumina, sendo o último considerado o adsorvente mais eficiente com uma

pequena perda da capacidade de adsorção, seguida de uma regeneração por dessorção a 573 K. Finocchio *et al.* (2008) estudaram com FTIR a decomposição do D3 sobre óxidos (CaO, MgO, γ -Al₂O₃ e SiO₂) detectando também a silanização das superfícies e liberação de gás metano, processo descrito pela equação



Um relato interessante neste trabalho diz respeito à competição entre moléculas de água, H₂O, e o siloxano D3 por sítios existentes nas superfícies da γ -alumina. A 250°C a presença de água inibe a adsorção de D3, situação esta revertida mediante um aumento de 100°C. Em um estudo teórico mais recente, Chizallet e Raybaud (2009a) propuseram um modelo para uma superfície de um aluminossilicato amorfo, pela simulação do contato entre compostos derivados de sílica com um modelo da superfície (100) da γ -alumina. Os autores também simularam os efeitos de um tratamento térmico com dinâmica molecular clássica, sugerindo um processo para a troca de organossilanos com grupos OH da superfície, seguida de hidrólise.

O ambiente do reator de HDT é complexo o suficiente para se especular que a adsorção e dissociação dos siloxanos não poderiam desativar o catalisador independentemente de qualquer outra substância presente e das condições de temperatura e pressão. Contudo, Rahmani e Sohrabi (2006) investigaram a desativação de um catalisador de platina suportada sobre γ -alumina, Pt/ γ -Al₂O₃, por exposição a longo prazo ao hexametildisiloxano (HMDS), C₆H₁₈OSi₂. O experimento foi conduzido em uma unidade piloto com temperatura e pressão controladas, onde a desativação de ambos, γ -Al₂O₃ e Pt/ γ -Al₂O₃, foi verificada quando estes sistemas atuaram como catalisadores na oxidação do acetato de etila. Ainda relacionado com este último trabalho, Arnby *et al.* (2004) sugeriram, baseados em experimentos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês X-ray Photoelectron Spectroscopy), a interação do silicone tanto com o suporte quanto com as nanopartículas metálicas suportadas. A formação de silicatos sobre as superfícies dos catalisadores foi observada, assumindo a clivagem das ligações silcarbanas, Si-CH₃, e uma possível liberação de gás metano.

Outro ponto relacionado à complexidade do ambiente reacional no ambiente de HDT é

a especiação do silício nas frações do petróleo que seguem para o reator. Essa é uma questão fundamental para entender e, futuramente, lidar com o problema do envenenamento do catalisador. Até este ponto, o conteúdo desta seção foi utilizado pelo autor da presente tese para elaborar a proposta de uma primeira abordagem teórica do problema em questão (FERREIRA, 2011a). No entanto, uma série de trabalhos recentes que serão discutidos nos próximos parágrafos vêm reportando novos métodos analíticos focados na quantificação e caracterização das correntes que seguem para o HDT. Além de ser um indicador da atualidade do tema, tais publicações permitiram uma maior segurança na escolha das moléculas consideradas na abordagem teórica que será apresentada nas seções de resultados.

Chainet *et al.* (2011b) reportaram um método para a especiação do silício em produtos leves do petróleo, como naftas e gasolinas, através de GC-MS. As amostras consideradas foram naftas reais fornecidas por uma refinaria e também gasolinas, as quais foram produzidas a partir do craqueamento a vapor das amostras de nafta. O D3 foi o produto detectado em maior quantidade em todas as amostras com concentrações variando entre 566 e 2204 μgkg^{-1} . O D4 também foi detectado em concentrações um pouco menores, além de uma quantidade muito pequena de outros siloxanos e etoxisilanos. Estas moléculas presentes no nível de traço, podem ser mais reativas do que os cíclicos detectados em maiores concentrações, e não podem ser descartadas como possíveis agentes causadores do envenenamento do catalisador de HDT. Em um trabalho posterior (CHAINET, 2012a), combinando uma técnica de espectrometria de massas com limites de detecção entre 80 e 5 μgkg^{-1} , os mesmos autores conseguiram verificar mais de 50 novas espécies com destaque para etoxisilanos, porém em concentrações bem menores. A partir da análise de uma amostra de nafta de coque com uma técnica de GC-MS mais seletiva e sensível, novamente Chainet *et al.* (2012b) concluíram que além dos cíclicos D3 e D4 que foram detectados em concentrações de 973 μgkg^{-1} e 373 μgkg^{-1} , respectivamente, o HMDS também foi verificado pela primeira vez neste tipo de amostra com uma concentração de 60 μgkg^{-1} .

Um experimento mais elaborado foi realizado por Chainet *et al.* (2012c), onde uma planta piloto foi utilizada para produzir os produtos da degradação do PDMS em condições de craqueamento térmico a diferentes temperaturas (de 250 a 500°C), tempos de residência no

reator (de 0,5 a 5,5 s) e concentrações de vapor de água (de 0 a 50%). Além de prover amostras mais representativas, as mesmas foram resfriadas e armazenadas em nitrogênio líquido a -195°C , com o objetivo de evitar a evolução de possíveis espécies de natureza e reatividade até então desconhecidas. A identificação mais detalhada dos compostos de baixo peso molecular contendo silício, incluindo a possibilidade de haver novas espécies decorrentes da reação de oligômeros siloxanos com hidrocarbonetos presentes nas amostras reais, seria realizada em trabalhos futuros. Na primeira parte (CHAINET, 2013), os autores apresentaram os resultados da caracterização das frações gasosas. Assim como nos trabalhos anteriores, os siloxanos cíclicos (D3 a D7) foram detectados em maiores concentrações que seriam reveladas em trabalhos futuros. Outras espécies foram detectadas como o trimetilsilano (TrMS), $\text{C}_3\text{H}_9\text{SiH}$, o tetrametilsilano (TMS), $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$, o HMDS e o trimetilsilanol (TMSol), $\text{C}_3\text{H}_9\text{SiOH}$. Na segunda parte (CHAINET, 2014), foi reportada a caracterização das frações líquidas das amostras. Novamente foi confirmado que nestas condições os produtos majoritários da degradação do PDMS são os siloxanos cíclicos (em torno de 95%), sendo o D3 o mais abundante entre eles. Entretanto, os autores destacam que o restante dos compostos contendo silício, os quais nunca puderam ser caracterizados até hoje, contém grupos potencialmente reativos e não devem ser descartados como responsáveis pelo envenenamento do catalisador de HDT. De qualquer forma, os autores advertem que a abundância relativa destes novos compostos sofre uma grande influência das condições experimentais. Logo a especiação do silício nos produtos derivados do petróleo em outras condições, como no trabalho de Pérez-Romo *et al.* (2012), não vai ser exatamente a descrita nestes trabalhos de Chainet *et al.* (2013; 2014).

2.2 O SUPORTE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: ESTRUTURA CRISTALINA E SUPERFÍCIES

Definitivamente a literatura existente até o presente momento não é conclusiva a respeito da natureza do envenenamento do catalisador de HDT pelo contato com os oligômeros oriundos da despolimerização do PDMS. Não é possível identificar exatamente quais são os sítios catalíticos preferenciais nos primeiros estágios do processo, nem mesmo se tais sítios estão realmente localizados na fase ativa ou no suporte do catalisador. A grande

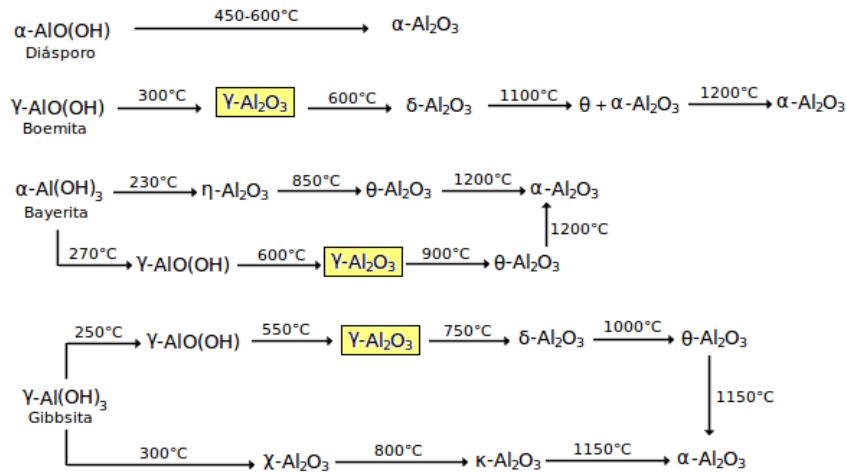
afinidade da γ -alumina pelo silício descrita na seção anterior sugere que a modelagem das superfícies deste óxido seja necessária para a abordagem teórica do problema. No entanto, tanto as superfícies quanto a estrutura cristalina desta fase da alumina não são bem definidas na literatura. Ao longo das últimas décadas, uma série de trabalhos experimentais e teóricos buscaram fornecer uma caracterização eficaz o bastante para descrever ao nível atômico tanto a estrutura cristalina quanto as superfícies deste óxido. Nesta seção será apresentado um resumo da pesquisa bibliográfica realizada sobre este tema, visando principalmente estabelecer o nível de aproximação existente nos modelos estruturais das superfícies da γ -alumina que serão detalhados nas seções de resultados da presente tese.

2.2.1 Estrutura cristalina

As fases de baixa temperatura da alumina, Al_2O_3 , são muito importantes na área da catálise devido aos seus altos valores de área de superfície específica e ao grande número de defeitos nas suas estruturas cristalinas (WANG, 1999). O processo de calcinação dos hidratos de alumina boehmita, $\gamma\text{-AlO(OH)}$, bayerita, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, e gibbsita, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, resulta no produto mais estável α -alumina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, acima de 1.000°C . A temperaturas intermediárias, diferentes fases do óxido de alumínio podem ser observadas para cada tipo de precursor (CESTEROS, 1999), conforme pode ser visto na Figura 2.3. Entre estas fases intermediárias chamadas de aluminas de transição (η , γ , χ , δ , κ e θ), a γ -alumina é reconhecida como um material extremamente importante em vários processos industriais atuando como adsorvente, catalisador e/ou suporte (CAI, 2003). Já foi comentado neste texto que a γ -alumina é empregada na área de refino da indústria petroquímica, sendo usada como suporte para catalisadores de sulfetos de metais de transição Co(Ni)MoS no processo de HDT e também para ligas metálicas em processos de reforma catalítica (DIGNE, 2004). Devido a sua baixa cristalinidade, a dificuldade de obtenção de uma fase de transição pura e a uma consequente dificuldade de caracterização, o debate sobre a estrutura da γ -alumina permanece em aberto e presente em uma série de trabalhos teóricos e experimentais têm sido publicados ao longo das últimas décadas. Apesar de ser possível obter amostras desta fase da alumina a partir de precursores mais cristalinos, a baixa área específica dos produtos da calcinação neste caso os

tornam pouco interessantes para aplicações como suporte para catalisadores.

Figura 2.3 – Esquema da relação entre os precursores, os diferentes tratamentos térmicos e as respectivas aluminas de transição.



Fonte: Cesteros *et al.* (1999).

As discrepâncias destacadas entre os vários resultados publicados dizem respeito a distribuição das vacâncias entre os sítios octaédricos (O_h) e tetraédricos (T_d), além da ocupação de sítios *tipo espinélio* e *não espinélio* (sítios de Wyckoff que não são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, MgAl_2O_4). A estrutura do espinélio é cúbica e sua simetria é descrita pelo grupo espacial $Fd-3m$. A sub-rede de ânions X é cúbica de face centrada (FCC) e nela dois tipos de cátions A e B ocupam interstícios T_d e O_h . Enquanto a ocupação das posições especiais de Wyckoff pelos ânions está restrita aos sítios $32e$, os cátions ocupam apenas os sítios $8a$ e $16d$. Esta estrutura é muito comum para uma série de compostos com a fórmula geral AB_2X_4 (SICKAFUS, 1999). A estrutura *tipo espinélio* atribuída a algumas aluminas de transição é definida através das definições $\text{X} = \text{O}^{2-}$ e $\text{A} = \text{B} = \text{Al}^{3+}$. Para garantir o balanço de carga e preservar a estequiometria Al_2O_3 , alguns dos sítios catiônicos são substituídos por vacâncias.

Ao longo das últimas décadas, muitos esforços em trabalhos teóricos e experimentais foram feitos para a obtenção de um modelo estrutural para a γ -alumina. Stumpf *et al.* (1950) realizaram a análise de fases através do método de difração de raios X por pó (XRPD, do inglês X-Ray Powder Diffraction) dos produtos da decomposição térmica de quatro hidratos

de alumina. Neste trabalho foram discutidos uma série de padrões distintos identificados em uma região que fora, até então, designada erroneamente como γ -alumina. As sete fases foram arbitrariamente designadas como α -, γ -, δ -, η -, θ -, κ - e χ -alumina, tendo sido somente a estrutura cristalina da α -alumina bem estabelecida. A γ -alumina foi descrita com uma célula unitária tetragonal ou ortorrômbica, e os autores concluíram que um trabalho muito mais elaborado para o refinamento da sua estrutura seria necessário no futuro.

Mais recentemente, Zhou *et al.* (1991) obtiveram as estruturas cristalinas da η -, γ - e θ -alumina através da análise dos respectivos padrões de XRPD e refinamento Rietveld dos padrões de difração de nêutrons, onde todas as amostras foram obtidas a partir da desidroxilação da bayerita e da boehmita. Neste trabalho, a γ -alumina foi reportada com uma estrutura *não espinélio* com uma célula unitária cúbica com $a = 7,911(2) \text{ \AA}$ e grupo espacial $Fd-3m$. Em um trabalho experimental, usando XRPD e refinamento da estrutura cristalina, Wang *et al.* (1999) conseguiram obter novamente uma célula unitária cúbica com grupo espacial $Fd-3m$ a partir de amostras nanocristalinas e encontraram mais defeitos catiônicos do que os assumidos para uma estrutura *tipo espinélio defeituoso*. Os autores identificaram estes defeitos catiônicos com grupos OH residuais da boehmita que persistiram após a desidratação térmica.

Nas abordagens teóricas para a descrição da estrutura deste óxido, geralmente inicia-se a partir de uma célula cúbica do espinélio original e substitui-se cada átomo de magnésio por um átomo de alumínio, resultando em uma célula com 64 átomos. Desta célula mais simétrica, uma célula unitária é definida contendo 14 átomos e três delas são empilhadas para formar uma célula de γ -alumina com 42 átomos. Finalmente, dois átomos de alumínio selecionados por critérios energéticos são substituídos por vacâncias resultando em uma célula com oito unidades de Al_2O_3 , cuja estrutura normalmente também é chamada de *tipo espinélio defeituoso*. Wolverton e Hass (WOLVERTON, 2000) investigaram a estrutura e a estabilidade de aluminas de transição do tipo espinélio (γ , α , η) na presença e ausência de hidrogênio usando cálculos *ab initio* de energia eletrônica total, propondo uma estrutura anidra do *tipo espinélio* para a alumina. Estes autores citaram algumas publicações contraditórias nas quais se discorre sobre a disposição das vacâncias e dos cátions em sítios

espinélio (T_d ou O_h), a ocupação de sítios *não espinélio* e a presença de átomos de hidrogênio na célula unitária. Destacando que qualquer influência de propriedades da superfície não foram consideradas, Wolverton *et al.* (2000) concluíram que na ausência de hidrogênio as vacâncias em sítios O_h são energeticamente preferidas. Por fim, a existência de hidrogênio incorporado na estrutura *tipo espinélio* da γ -alumina foi descartada devido à sua instabilidade termodinâmica.

A boehmita é o precursor topotático da γ -alumina e, neste caso, deve legar as propriedades da sua estrutura cristalina ao produto final (RAYBAUD, 2001). Inspirado nesta ideia, em um importante trabalho Krokidis *et al.* (2001) propuseram um modelo estrutural para a γ -alumina através de um estudo teórico dos passos elementares do processo de desidratação da boehmita, usando dinâmica molecular e cálculos de primeiros princípios com condições de contorno periódicas (CCP) dentro da DFT (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965). Primeiro, os autores simularam o colapso da estrutura lamelar da boehmita pela perda de 100% de água, processo resumido pela equação



Em seguida foi realizada a simulação da migração de cátions Al^{3+} através dos sítios T_d e/ou O_h , permitida pela distribuição de vacâncias (?) originadas do colapso da estrutura da boehmita. O principal resultado foi uma estrutura *não espinélio* da γ -alumina com 25% de sítios catiônicos T_d e um acordo razoavelmente bom entre os padrões de XRPD simulados e experimentais. Uma célula cristalográfica monoclinica ($\beta = 90,59^\circ$) com grupo espacial $P21/m$ referida como sendo a obtida por Krokidis *et al.* (2001) foi divulgada por Digne *et al.* (2004). Um outro estudo teórico relevante foi realizado por Gutiérrez *et al.* (2001) no qual, novamente através do método clássico já comentado, foi proposta uma estrutura *tipo espinélio* para a γ -alumina com vacâncias apenas em sítios O_h , cuja estrutura eletrônica simulada foi comparada com dados experimentais de XPS.

Além do modelo estrutural do tipo *não espinélio* proposto por Krokidis *et al.* (2001), os estudos sobre a estrutura desta alumina de transição realizados por Paglia *et al.* (2003, 2005) merecem atenção. No primeiro deles (PAGLIA, 2003), amostras de γ - Al_2O_3 foram dispersas sobre filmes de carbono e, através de uma análise sistemática com o uso da

microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês Transmission Electron Microscopy), foram detectadas partículas com morfologias consistentes com o material, cujos padrões de difração de elétrons de cada partícula individual revelaram o grupo espacial $I4_1/amd$ como o mais adequado para o refinamento Rietveld do padrão de difração de nêutrons. O resultado foi uma estrutura da fase γ da alumina *não espinélio*, tetragonal e com o grupo espacial $I4_1/amd$. Além disso, nas amostras analisadas nenhuma evidência de cátions Al^{3+} pentacoordenados foi detectada a partir de SSNMR com CP/MAS para o núcleo ^{27}Al . Complementando, os autores confirmaram a ausência de hidrogênio na estrutura cristalina.

No segundo trabalho (PAGLIA, 2005), os autores recorreram a uma abordagem teórica para avançar na descrição da estrutura da γ -alumina. Usando potenciais interatômicos e cálculos *ab initio*, milhares de estruturas foram visitadas através de um método de força bruta tanto para estruturas *tipo espinélio* quanto *não espinélio*. A busca foi realizada considerando os grupos espaciais $Fd-3m$ e $I4_1/amd$, sendo que nos dois sistemas (cúbico e tetragonal) as estruturas *não espinélio* foram as energeticamente mais favoráveis, com uma média de 40% dos sítios catiônicos ocupando as respectivas posições. Através da comparação com os padrões de difração de nêutrons e os simulados com as melhores estruturas, os autores puderam confirmar a validade dos modelos estruturais e verificar que o sistema $I4_1/amd$ descreve melhor a estrutura das amostras obtidas a partir da boehmita com alto grau de cristalinidade. No entanto, para amostras preparadas a partir de precursores com baixo grau de cristalinidade, o sistema $Fd-3m$ possivelmente seria o mais indicado. Neste trabalho foram reportadas uma supercélula para cada sistema, as quais serão utilizadas na presente tese para uma comparação entre diferentes modelos da fase γ da alumina, incluindo também os modelos propostos por Krokidis *et al.* (2001) e por Gutiérrez *et al.* (2001).

Considerando todos os modelos estruturais já propostos, Sun *et al.* (2006) também compararam alguns modelos *tipo espinélio* com um único modelo *não espinélio*, suportado por cálculos DFT, simulações Rietveld e refinamento de XRPD obtidos com luz síncrotron. Entre os modelos *tipo espinélio*, foram considerados cinco completamente hidrogenados, quatro parcialmente hidrogenados e três com completa ausência de hidrogênio na estrutura cristalina. Todos eles foram comparados com o modelo *não espinélio* proposto por Krokidis

et al. (2001) e os autores concluíram que o modelo *tipo espinélio* descreve melhor a estrutura cristalina da γ -alumina. Os principais resultados mostraram que energeticamente, todos os modelos considerados são quase que indistinguíveis, ainda assim o modelo *tipo não espinélio* não reproduziu satisfatoriamente os padrões de XRPD obtidos com luz síncrotron. Esta publicação foi prontamente comentada e houve uma discussão a respeito da qualidade das amostras comerciais analisadas, as quais não seriam a fase γ , mas sim uma mistura das fases δ e θ da alumina (DIGNE, 2006; PAGLIA, 2006; NELSON, 2006).

Um último trabalho experimental relacionado com a estrutura cristalina da γ -alumina a ser citado neste texto é bastante curioso, no qual Smrcok *et al.* (2006) publicaram a caracterização cristalográfica de uma suposta amostra deste óxido na forma de monocristal, obtida como *whiskers* (partículas com forma cilíndrica) que se formaram como um produto inesperado do processo de corrosão de β -sialon (ligas cerâmicas baseadas em Si, Al, O e N), e aço. A célula unitária obtida pela difração de raios X (XRD, do inglês X-Ray Diffraction) de monocristal é cúbica, com grupo espacial $Fd-3m$ na qual aproximadamente 37% dos cátions se situam em posições T_d e 6% em posições *não espinélio*.

2.2.2 Superfícies

Os catalisadores empregados na catálise heterogênea são materiais sólidos que geralmente apresentam uma múltipla distribuição de sítios ativos sobre suas superfícies, em contraste com a catálise homogênea onde os sítios catalíticos normalmente possuem uma estrutura local bem definida, como no caso de complexos de metais de transição. Embora nos dias de hoje seja possível lançar mão de uma considerável gama de técnicas de caracterização, estabelecer a relação entre estrutura e atividade destes materiais continua sendo algo reportado com pouca exatidão. O catalisador heterogêneo perfeito, naturalmente seria aquele sintetizado com sítios de natureza e estrutura adequadas aos processos de aplicação, os quais estariam devidamente distribuídos de maneira homogênea sobre as superfícies. Porém, combinar tais características e ainda garantir as propriedades texturais requeridas para um bom desempenho catalítico nem sempre é algo factível na catálise em estado sólido. Neste contexto, quanto mais elucidativo for a caracterização do produto final, maior será a chance

de se alcançar um alto nível de eficiência do catalisador através da otimização do seu processo de produção.

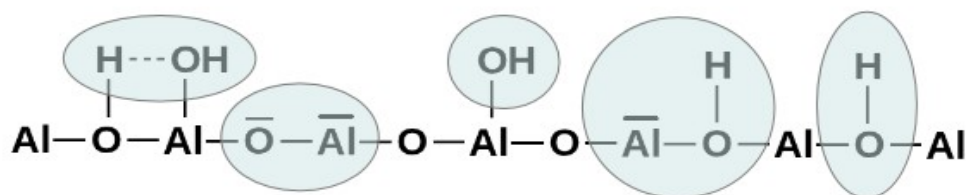
Todas as considerações relacionadas aos materiais utilizados na catálise heterogênea apontadas no parágrafo anterior valem para a γ -alumina. Trata-se de um dos óxidos mais utilizados na indústria, seja como um catalisador (DEWILDE, 2013; ROY, 2012; WISCHERT, 2012), um suporte para catalisadores (NINH, 2011) ou até mesmo como um material adsorvente (FINOCCHIO, 2008). Seguindo a ordem hierárquica na escala espacial, partindo da escala macroscópica para a mesoscópica, as propriedades texturais favoráveis deste óxido (área de superfície específica e a distribuição de volumes e tamanho de poros) são de grande relevância para a escolha deste material, principalmente para ser aplicado como um suporte de catalisadores. A acessibilidade dos reagentes à fase ativa depende muito destas propriedades e grandes esforços têm sido direcionados para a sua otimização (HAN, 2012a; MARTINS, 2011).

É fato que caracterizar a estrutura das superfícies nos níveis macro e mesoscópicos é algo muito mais palpável do que fazê-lo na escala atômica. Nesta escala, a química das superfícies da fase γ da alumina pode ser resumida na coexistência entre sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis, devido a presença de grupos OH e cátions Al^{3+} coordenadamente insaturados (CUS, do inglês Coordinated Unsaturated Site(s)). Segundo Joubert *et al.* (2006), esta característica confere ao material a propriedade de atuar como um suporte bifuncional, podendo ter suas superfícies modificadas através de reações de enxerto de espécies químicas pela substituição dos grupos OH, ou então pelo ataque nucleofílico aos CUS. Devido à complexidade da estrutura no interior (*bulk*) deste óxido, espera-se que a distribuição destes sítios seja extremamente diversa e é provável que este seja o aspecto mais relevante na caracterização das superfícies. Apesar de décadas de pesquisa, esta variedade não é satisfatoriamente descrita na literatura e a investigação da estrutura das superfícies tem sido praticamente limitada às espectroscopias vibracional na região do infravermelho (IR, do inglês Infrared) e de SSNMR dos núcleos 1H ou ^{27}Al . Em ambos os métodos espectroscópicos, os grupos OH superficiais são utilizados como espécies prova intrínsecas e bastante sensíveis, cuja presença depende do pré-tratamento térmico ao qual as amostras

podem ser submetidas. Quando utilizada como um catalisador, a γ -alumina pode ser ativada com este tipo de tratamento e este é um tema bastante atual (WISCHERT, 2012) que será discutido mais adiante neste texto. Também como um suporte para catalisadores, a descrição ao nível atômico das superfícies da γ -alumina é uma informação de grande relevância. Ela pode proporcionar um melhor entendimento das interações com o material precursor e também dos mecanismos relacionados com a síntese da fase ativa, além de permitir ponderar sobre o efeito do suporte na atividade. Ademais, se o suporte apresentar alguma atividade participando de uma das etapas químicas do processo catalítico, os mecanismos envolvidos tendem a ser mais complexos.

Cabe introduzir neste ponto do documento uma definição de termos que vai permitir contextualizar a modelagem computacional dentro do processo padrão de caracterização da acidez das superfícies. É preciso diferenciar os modelos conceituais dos modelos estruturais. Os primeiros são rotineiramente apresentados como esquemas em trabalhos experimentais reportados na literatura para ilustrar de maneira bastante simplificada a estrutura das superfícies. Como por exemplo o artigo de Martins *et al.* (2011), no qual os autores fizeram uso da técnica de XPS para quantificar as hidroxilas presentes sobre as superfícies, e também ao método de dessorção à temperatura programada (TPD, do inglês Temperature Programmed Desorption) de amônia (NH_3 -TPD) para tirar conclusões sobre a natureza e a força dos sítios ácidos presentes sobre as superfícies da γ -alumina. Na Figura 2.4, é apresentado um exemplo de modelo conceitual. Nele, são destacados (em azul claro) alguns aspectos estruturais relevantes das superfícies deste óxido após o tratamento térmico, como por exemplo: a existência de grupos OH com diferentes números de coordenação, os quais podem estar associados ou isolados; CUS O^{2-} e Al^{3+} vizinhos, formando pares ácido/base de Lewis; CUS Al^{3+} ácidos de Lewis na vizinhança de grupos OH que podem ser considerados sítios ácidos de Brønsted. Estendendo-se pelas duas dimensões de uma superfície que por suposição seria perfeitamente plana, o número de possibilidades de combinação destas espécies é grande e uma particularidade destes modelos conceituais é a falta de detalhes estruturais.

Figura 2.4 – Exemplo de um modelo conceitual das superfícies da γ -alumina.

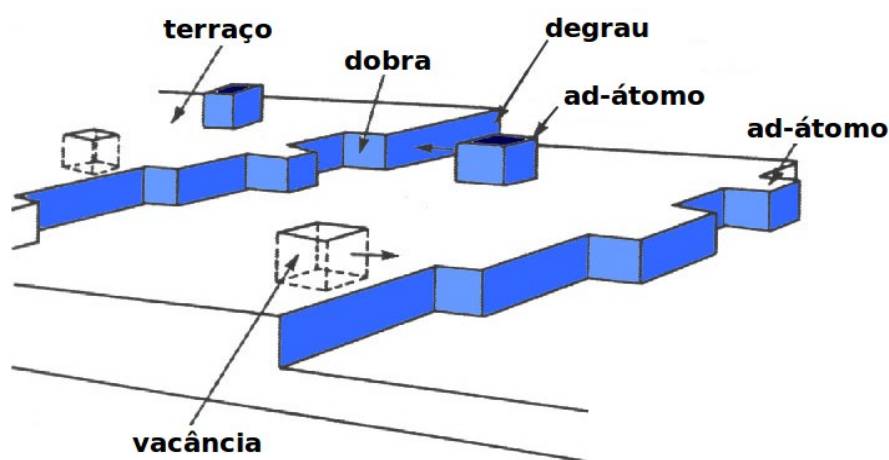


Já os modelos estruturais de superfícies, são requeridos em qualquer cálculo quântico para a simulação da estrutura eletrônica, como os que serão apresentados nas seções de resultados desta tese. Eles consistem de arquivos com as coordenadas espaciais de cada átomo e podem ser considerados uma concretização dos modelos conceituais descritos previamente. A riqueza de detalhes estruturais é uma característica evidente deste tipo de modelo que pode fornecer, através dos cálculos de estrutura eletrônica, o acesso a um grande número de informações altamente relevantes na área da catálise heterogênea, como energias de ativação e estruturas de estados de transição por exemplo. No entanto, se os modelos estruturais não forem suficientemente realísticos, considerando principalmente o estado do catalisador *in situ*, os resultados referidos poderão simplesmente não fornecer nenhuma informação nova a respeito do sistema real. Na pior das situações, a parceria entre teoria e experimento irá induzir a conclusões equivocadas. Embora de caráter bastante intuitivo, tais considerações raramente são mencionadas em trabalhos teóricos na área da catálise heterogênea, embora tenham sido discutidas recentemente na literatura (SABBE, 2012). Neste sentido, o caminho “menos produtivo”, e também o mais indicado, é o de falsear os modelos existentes através da comparação entre propriedades simuladas e dados de experimentos de rotina no procedimento de caracterização. O limite para este processo de refinamento dos modelos estruturais deve ser definido de acordo com o tipo de simulação pretendida.

A carência de informações experimentais sobre a microestrutura das superfícies da fase γ da alumina certamente promove um impacto no processo de modelagem computacional deste sistema. Não obstante, nas últimas décadas, um grande número trabalhos teóricos descrevendo processos químicos sobre as superfícies foram publicados, nos quais foram adotados principalmente o modelo *não espinélio*. Alguns destes trabalhos serão apresentados nos próximos parágrafos e, na grande maioria deles, os autores utilizam a DFT com condições

de contorno periódicas. Esta combinação permite simular as superfícies com modelos de *slab* (ou terraço infinito em duas dimensões) e faz parte da metodologia adotada na presente tese, cuja implementação será descrita com mais detalhes na seção 4.2.1. A aproximação perceptível que é realizada na modelagem das superfícies de catalisadores como *slabs* é a de assumir que uma superfície possa ser descrita por um terraço infinito e livre de defeitos, como os ilustrados na Figura 2.5. Esta é uma estratégia bastante comum em estudos na área da *ciência de superfícies*, que realmente pode produzir resultados teóricos bastante fiéis a uma série de sistemas. Como exemplo é possível citar o trabalho de Brommer *et al.* (1992), no qual os autores utilizaram um modelo de *slab* para simular a estrutura eletrônica da reconstrução (7x7) da superfície (111) do silício. Obviamente, o sucesso deste trabalho em particular proveio do fato de existir uma descrição muito acurada da estrutura cristalina do material em questão, o que, conforme já discutido nos parágrafos anteriores, não é verdade para a fase γ da alumina.

Figura 2.5 – Ilustração de alguns defeitos comuns nas superfícies de sólidos.

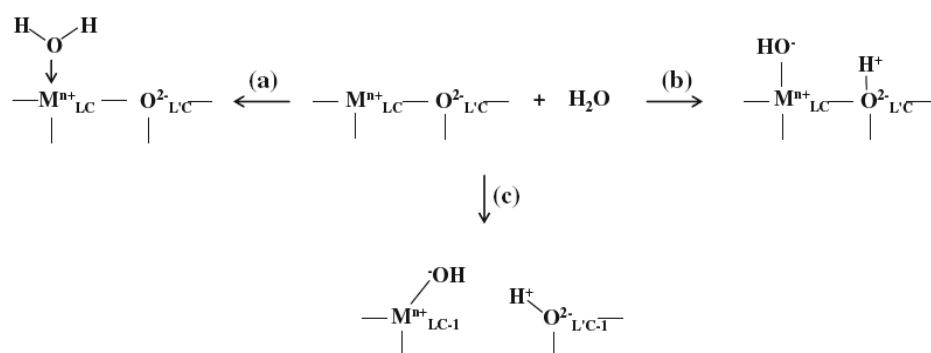


No estudo das superfícies de uma série de óxidos frequentemente aplicados como catalisadores, cujas propriedades texturais normalmente comprometem a caracterização detalhada das respectivas superfícies, é comum a escolha de materiais modelo que possam ser investigados através de métodos usuais na área da *ciência de superfícies* como a STM. Tais resultados experimentais podem ser combinados com dados teóricos simulados com o uso de modelos de *slabs*, proporcionando uma descrição detalhada da estrutura eletrônica dos átomos

expostos (VALADARES, 2012).

Até mesmo a γ -alumina já foi estudada experimentalmente através de amostras modelo em trabalhos semelhantes, frequentemente referenciados como *aproximações de ciência de superfícies*. Sakashita *et al.* (1999; 2001) realizaram estudos sistemáticos com filmes finos epitaxiais da alumina crescidos sobre as superfícies (111) e (100) do espinélio através do método de evaporação por canhão de elétrons. A partir dos suportes modelo sintetizados, os autores estudaram o efeito da microestrutura das superfícies nos mecanismos de sulfetação dos óxidos de molibdênio precursores (MoO_x) dos catalisadores de HDT. No entanto, no caso do estudo da atividade de catalisadores através desta abordagem, é interessante a realização de experimentos paralelos nos quais tanto os modelos quanto os materiais reais são submetidos a ensaios comparativos. O motivo é evidente: o nível de aproximação adotado deve ser capaz de permitir uma melhor compreensão dos processos que ocorrem nas condições de aplicação dos catalisadores reais, e não de um novo sistema. Na seção 2.3 desta tese será apresentado que tal abordagem vem sendo adotada sistematicamente no estudo dos catalisadores Ni(Co)MoS/ γ - Al_2O_3 suportados.

Figura 2.6 – Esquema dos possíveis produtos da interação de uma molécula de água com a superfície de um óxido.



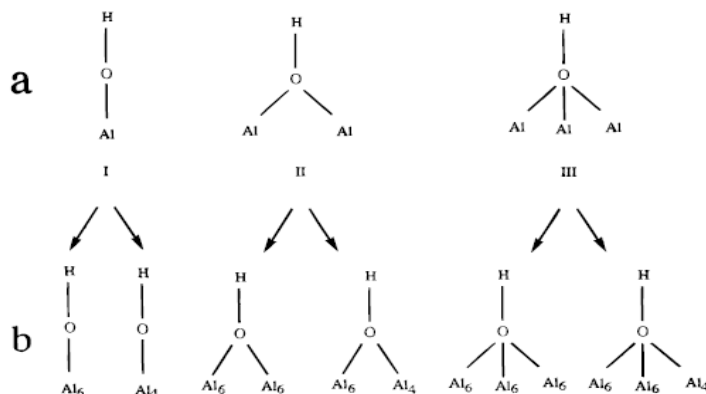
Fonte: Chizallet *et al.* (2009b).

Os modelos conceituais das superfícies da γ -alumina que são adotados até hoje (EL-NADJAR, 2012) foram construídos exclusivamente a partir de atribuições de bandas IR de espécies prova adsorvidas sobre as superfícies, principalmente dos modos vibracionais de estiramento O-H dos grupos hidroxila inerentes ao material. Em um trabalho experimental

pioneiro, Peri e Hannan (1960) verificaram que, em condições de vácuo, o aquecimento de amostras de γ -alumina a 400°C levava a um desaparecimento de todas as bandas de absorção no IR relacionadas com água líquida. Adicionalmente, foi observado que mesmo acima de 1.000°C algumas bandas na região de estiramento O-H persistiam. Os autores sugeriram a migração de prótons através dos sítios O^{2-} existentes sobre as superfícies e, em um trabalho posterior (PERI, 1964), atribuíram as bandas entre 3700 e 3800 cm^{-1} a grupos OH isolados. Pode-se dizer que neste último trabalho citado foi estabelecido o primeiro modelo para as superfícies da fase γ da alumina, cuja estrutura cristalina ainda estava exclusivamente associada a estrutura do espinélio.

De acordo com Slavov *et al.* (1995), sobre as superfícies da γ -alumina alguns grupos OH estão distantes de outros, e estes são descritos como grupos OH isolados. Quando dois (ou mais) grupos OH são adjacentes, assume-se a existência de uma ligação de hidrogênio (LH) entre eles e estes são definidos como grupos OH associados. Segundo Chizallet *et al.* (2009b), os possíveis produtos da interação de uma molécula de água com a superfície de um óxido estão resumidos de acordo com o esquema apresentado na Figura 2.6. Esta interação pode resultar na quimissorção da molécula sobre um sítio ácido de Lewis da superfície através de um dos pares de elétrons não-ligantes (processo (a) na Figura 2.6). Dependendo da intensidade da interação entre a molécula de água e o sítio ácido de Lewis pode ocorrer a dissociação (processo (b) na Figura 2.6), sendo possível também haver a quebra de uma ligação $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$ da superfície (processo (c) na Figura 2.6). Nestes dois últimos casos são formados dois grupos OH associados. Com o aumento da temperatura, se não houver a migração de um dos prótons, este par de grupos OH tendem a se condensar e formar novamente a molécula de água que se desorve da superfície durante o processo de desidratação.

Figura 2.7 – Modelos das superfícies da γ -alumina propostos por (a) Tsyganenko e Filimonov (1972; 1973) e por (b) Knözinger e Ratnasamy (1978).



Fonte: Liu *et al.* (1997).

A evolução dos modelos das superfícies da γ -alumina se deu através das últimas décadas no sentido de justificar a acidez de Brønsted das superfícies em termos da estrutura local dos grupos OH. As frequências vibracionais observadas para o estiramento O-H foram atribuídas por Tsyganenko e Filimonov (1972; 1973) a três tipos básicos de grupos OH isolados, fundamentados nos respectivos números de coordenação por átomos de alumínio, conforme o esquema (a) da Figura 2.7. Neste caso, assumiu-se que o aumento do número de coordenação leva a uma diminuição da força da ligação O-H e um conseqüente abaixamento da frequência de vibração. Desta forma, aos tipos I, II e III foram atribuídas as bandas observadas em 3800, 3740 e 3700 cm^{-1} . Os autores afirmaram também que modos vibracionais com frequências mais baixas observados seriam resultado da presença de grupos OH associados por ligações de hidrogênio.

Ainda assumindo as terminações ideais para os planos (100), (110) e (111) baseadas na estrutura do espinélio, um novo modelo conceitual foi proposto por Knözinger e Ratnasamy (1978) (o qual será referenciado como modelo KR ao longo desta tese), no qual não somente o número de coordenação dos grupos OH superficiais foi inferido a partir das bandas observadas nos espectros de IR, mas também o número de coordenação dos átomos de alumínio subjacentes. Este modelo está ilustrado no esquema (b) da Figura 2.7 e oferece um alto grau de detalhamento da estrutura local dos grupos OH, o qual foi concebido assumindo-se a neutralidade das superfícies e atribuindo-se valores para as cargas líquidas em cada grupo

OH. Seguindo a mesma lógica, Tsyganenko e Mardilovich (1996) aprimoraram o modelo KR considerando o efeito da desidroxilação das superfícies na heterogeneidade dos grupos OH presentes. Este novo modelo (o qual será referenciado como modelo TM ao longo desta tese) contempla novos números de coordenação para os átomos de alumínio superficiais que coordenam os grupos OH, incluindo CUS. Esta é uma característica que pode ser utilizada para se especular sobre a estrutura de adsorção de moléculas prova como a piridina, C_5H_5N , a qual pode interagir concomitantemente com um sítio ácido de Lewis e outro de Brønsted vizinhos (MORTERRA, 1996).

Além da espectroscopia IR, a espectroscopia de SSNMR do isótopo 1H também já foi utilizada para descrever a estrutura local dos grupos OH superficiais. Apesar de serem observados em uma janela espectral bastante limitada (no máximo entre -0,5 e 8,0 ppm), os sinais de deslocamento químico do núcleo 1H são uma alternativa aos espectros de IR, cuja resolução geralmente é muito baixa na região entre 3200 e 4000 cm^{-1} . O aspecto quantitativo do espectro de NMR é uma outra característica que confere a esta técnica um papel complementar à espectroscopia IR. Ademais, a forte correlação entre os modos vibracionais de estiramento O-H e os deslocamentos químicos dos prótons já foi reportada na literatura (BRUNNER, 1992; CHIZALLET, 2007).

É importante ressaltar também que a resolução dos espectros de SSNMR para este isótopo do hidrogênio em amostras da γ -alumina é geralmente baixa, mesmo a altas frequências de giro. Isto se deve ao forte acoplamento dipolar entre os prótons, provavelmente organizados em uma extensa e complexa cadeia sobre as superfícies do óxido. Esta distribuição espacial dos spins acoplados não contribui para a predição eficaz das larguras de linha à meia altura (FWHM, do inglês Full Width at Half Maximum) a partir de medidas experimentais, como é possível para sistemas mais simples como alguns sólidos moleculares (ZORIN, 2006). Em trabalhos relativamente recentes (FITZGERALD, 1997), a tendência tem sido recorrer a técnicas que proporcionam um aumento da resolução como a espectroscopia com sequência de múltiplos pulsos combinada com rotação (CRAMPS, Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy). DeCanio *et al.* (1994) alcançou uma melhor resolução no espectro de SSNMR de 1H através da substituição isotópica com átomos de deutério

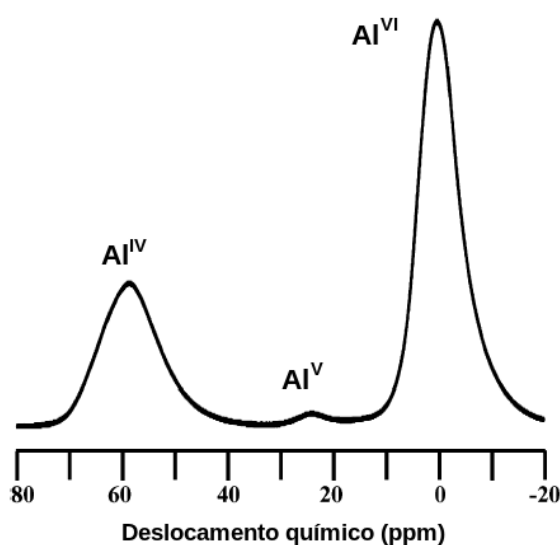
combinada com CRAMPS, tratamento térmico das amostras e um método para a filtragem de sinais oriundos de grupos OH com tempos de relaxação transversal (T_2) muito curtos. Os autores identificaram cinco tipos de grupos OH com uma estrutura local supostamente compatível com o modelo KR. Outros trabalhos (HIETALA, 1994; HUITTINEN, 2011) fizeram uso do aspecto quantitativo dos espectros para identificar os grupos OH preferenciais em processos de adsorção, através da diminuição da intensidade em certas regiões dos espectros.

Em processos nos quais a atividade catalítica está relacionada com a acidez de Lewis da γ -alumina, como por exemplo a desidratação de álcoois (ROY, 2012), a caracterização das superfícies é focada na estrutura local dos CUS Al^{3+} . Após a desidroxilação, estes sítios são criados com uma certa tensão devido a redução dos seus respectivos números de coordenação. É esperado que tais sítios tensionados sejam os centros ativos, porém os modelos conceituais das superfícies baseados nos dados espectroscópicos dos grupos OH, não são precisos o suficiente para prever a estrutura local destes CUS Al^{3+} . Juntamente com o ^{23}Na e o ^{17}O , o isótopo ^{27}Al é um dos núcleos quadrupolares com spin semi-inteiro mais estudados (FREUDE, 2000) e, portanto, uma outra informação experimental que poderia suplementar de maneira significativa os modelos de superfície seriam os parâmetros espectrais deste nuclídeo. Por ser um núcleo quadrupolar, é esperado que a combinação da constante de acoplamento quadrupolar (C_Q) e do parâmetro de assimetria (η_Q) do tensor gradiente do campo elétrico (EFG, do inglês Electric Field Gradient) possa suplementar o deslocamento químico isotrópico (δ_{iso}) e fornecer uma descrição ainda mais detalhada da primeira esfera de coordenação dos sítios de alumínio (CONLEY, 2012). Mais detalhes sobre a teoria da espectroscopia NMR para núcleos quadrupolares serão apresentados na seção 3.1.7 desta tese.

A espectroscopia de SSNMR do isótopo ^{27}Al passou a ser utilizada na década de 1980 quando esta se tornou mais popular no estudo das superfícies de catalisadores em estado sólido, graças ao advento de novas tecnologias que permitiram aumentar significativamente a resolução dos espectros. Um dos grandes desafios em se aplicar a espectroscopia de SSNMR em trabalhos de caracterização estrutural, está em separar o sinal proveniente do *bulk* das ressonâncias associadas com os átomos da superfície. Na Figura 2.8 é exibido um espectro

clássico de MAS NMR do núcleo ^{27}Al obtido de uma amostra de γ -alumina. O campo magnético de 21,1 T oferece uma boa resolução dos três sinais normalmente identificados e atribuídos aos átomos de alumínio tetracoordenados (Al_{IV}) localizados em sítios T_d , aos pentacoordenados (Al_{V}) localizados exclusivamente nas superfícies em sítios com geometria piramidal quadrática e aos hexacoordenados (Al_{VI}) localizados em sítios O_h .

Figura 2.8 – Espectro de SSNMR de uma amostra de γ -alumina obtido com um campo magnético de 21.1 T retirado da referência (KWAK, 2007). Na figura estão marcados os sinais geralmente atribuídos aos núcleos tetracoordenados (Al_{IV}), pentacoordenados (Al_{V}) e hexacoordenados (Al_{VI}), com geometrias tetraédrica, piramidal quadrática e octaédrica, respectivamente.



Partindo do pressuposto de que os prótons seriam espécies presentes exclusivamente nas superfícies, a técnica de CP/MAS poderia ser uma bastante promissora, considerando a polarização dos núcleos ^{27}Al provida pelos núcleos ^1H presentes em diferentes espécies adsorvidas como a piridina, a amônia ou até mesmo os grupos OH superficiais. Um dos primeiros trabalhos a realizar tal abordagem foi reportado por Morris e Ellis (1989), no qual alguns desafios associados à natureza quadrupolar do núcleo ^{27}Al se revelaram. As espécies que atuaram como fonte de prótons nos experimentos de CP/MAS foram as próprias hidroxilas superficiais e apenas os núcleos Al_{VI} tiveram o seu sinal intensificado. Os autores sugeriram que algum fator associado ao núcleo quadrupolar ^{27}Al em uma geometria T_d estaria comprometendo a transferência da magnetização do núcleo ^1H , impossibilitando a observação

de sinal na respectiva região do espectro. Em um próximo trabalho, Huggins e Ellis (1992) continuaram a explorar os sinais do isótopo ^{27}Al sugeriram que a migração dos prótons dos grupos OH através das superfícies também seria um fator comprometedor na obtenção dos espectros. A ausência de sinal em fases da alumina com grandes áreas superficiais seria uma consequência desta dinâmica e não de um forte acoplamento dos núcleos quadrupolares com o EFG. Com o objetivo de estudar os sítios ácidos de Lewis com a espectroscopia de SSNMR de ^{27}Al e evitar a intensa reconstrução das superfícies induzida pelo processo de hidroxilação/desidroxilação, Coster *et al.* (1994) utilizaram amônia enriquecida, $^{15}\text{NH}_3$, como fonte de prótons na técnica de CP/MAS. Através da decomposição dos espectros, foram identificados nas superfícies das amostras de γ -alumina sítios de cátions tetracoordenados (Al_{IV}), pentacoordenados (Al_{V}) e hexacoordenados (Al_{VI}), com constantes de acoplamento quadrupolar (C_Q) de até 6 MHz.

Conforme já comentado, apesar de algumas vezes ser indesejado por comprometer a resolução do espectro, o efeito da interação quadrupolar de segunda ordem pode favorecer a caracterização da estrutura local. A técnica de triplo quantum MAS (3Q-MAS, do inglês Triple Quantum MAS), é frequentemente utilizada para se extrair os parâmetros C_Q e η_Q através do ajuste do espectro experimental com uma curva simulada. Esta simulação não deve ser confundida com os cálculos de estrutura eletrônica. Trata-se de uma convolução de curvas calculadas a partir da teoria que serão comentada na seção 3.1.9 desta tese, uma para cada um dos ambientes químicos existentes na estrutura, os quais são admitidos por hipótese quando o material não é bem caracterizado por XRD. Mesmo não estando relacionados com as superfícies da γ -alumina, vale a pena citar alguns trabalhos relacionados, nos quais a distorção dos poliedros de coordenação contendo os núcleos ^{27}Al é assumida como sendo direta e linearmente proporcional aos parâmetros espectrais. No primeiro deles, Du e Stebbins (2004) utilizaram campos magnéticos de até 18,8 T para garantir a resolução necessária para rever a estrutura de hexaluminatos de cálcio e estrôncio. Este é um bom exemplo de trabalho no qual a SSNMR é utilizada como técnica complementar ao método de XRD no refinamento da estrutura de materiais cristalinos, pois com esta combinação é possível distinguir a desordem estática da dinâmica. Além de evidenciar a desordem estática no lugar de uma possível migração de átomos de alumínio por entre sítios pentacoordenados, os autores também

propuseram que tais sítios seriam na verdade tetraedros extremamente distorcidos. A grande distorção seria compatível com os valores de C_Q extremamente altos de aproximadamente 21 MHz estimados por ajuste dos espectros experimentais.

No trabalho de Lee (2004), novamente a distorção dos sítios contendo átomos de alumínio foi correlacionada com os parâmetros espectrais de SSNMR em duas dimensões de silicatos vítreos obtidos através da técnica 3Q-MAS. Neste caso, diante da ausência de cristalinidade do material, a variação da pressão foi a variável assumida como uma medida indireta da distorção dos sítios. Novamente o aumento do grau de distorção dos sítios Al_{IV} , Al_V e Al_{VI} foi reportado como sendo diretamente proporcional à magnitude das interações entre o momento de quadrupolo elétrico dos núcleos com o EFG, que neste caso foi descrito pelo produto de acoplamento quadrupolar $P_Q = C_Q(1 + \eta_Q^2/3)^{1/2}$. Um detalhe neste tipo de análise realizada pelo autor é a impossibilidade de concluir se esta dependência (verificada para todos os números de coordenação do alumínio) é realmente uma correlação entre o valor de P_Q e a estrutura local (primeira esfera de coordenação) ou se também há uma influência da estrutura semi-local (além da primeira esfera de coordenação). No mesmo trabalho o autor reportou alguns cálculos de estrutura eletrônica com modelos de aglomerados que não permitem esclarecer esta questão.

Em estudos mais recentes, o mesmo autor mencionado no parágrafo anterior e colaboradores (LEE, 2009; 2010) adotaram a mesma metodologia para investigar a estrutura de filmes finos de alumina. Novamente a correlação entre os valores de P_Q e a distorção generalizada dos sítios de alumínio foi assumida na discussão dos resultados, inferindo sobre a natureza de distintos estados amorfs produzidos sinteticamente. Na referência (LEE, 2010), uma das conclusões reportadas merece destaque por se tratar de um ponto que será discutido na seção de resultados em mais detalhes. Desprovidos do auxílio de nenhum cálculo teórico nas atribuições dos sinais do espectro de SSNMR e sem nenhum tipo de teste catalítico, os autores sugeriram que a fração significativa de sítios Al_V nos filmes amorfs sintetizados indicava que tal material poderia ser visto como uma nova classe de catalisadores em potencial.

Mesmo sendo natural esperar que distorções de sítios Al_{IV} e Al_{VI} possam contribuir

para o sinal ao redor de 23 ppm (CHAGAS, 2013), a tendência de se atribuir o pico observado nesta região (ver Figura 2.8) aos CUS Al^{3+} ácidos de Lewis do tipo Al_V é algo que tem sido bastante comum na literatura durante os últimos seis anos. A possibilidade de se trabalhar com um campo magnético muito alto de 21,1 T permitiu que Kwak *et al.* (2007) empregassem apenas a técnica de MAS para fazer tal atribuição. Estes sítios Al_V foram determinados como preferenciais no processo de ancoramento dos precursores de nanopartículas do óxido de bário, BaO, suportados sobre a γ -alumina. Primeiramente, os autores confirmaram que os átomos de alumínio responsáveis pelo sinal em torno de 23 ppm estão localizados exclusivamente nas superfícies através da medida do tempo de relaxação longitudinal (T_1) para cada um dos três picos no espectro. De acordo com os autores, o fato de os íons Al_V relaxarem muito mais rápido do que os Al_{IV} e Al_{VI} , está relacionado com a mobilidade dos prótons dos grupos OH superficiais relatada por Huggins e Ellis (1992). O decréscimo do número de sítios Al_V foi monitorado através da intensidade do pico em 23 ppm e verificado como proporcional ao conteúdo de BaO depositado em uma razão de aproximadamente um para um.

Em um trabalho seguinte, Kwak *et al.* (2009) também tiraram uma série de conclusões relacionando a origem da acidez de Lewis das superfícies da γ -alumina com o sinal atribuído aos CUS Al_V . Da SSNMR com um campo magnético de 21,1 T, assim como no caso do BaO, os autores alegaram poder estimar o número de sítios Al_V ocupados por um determinado número de átomos de Pt no estado oxidado, ou seja, na forma de aglomerados do óxido precursor, PtO, das partículas metálicas. Com base nesta informação os autores reportaram que o tratamento térmico de amostras com um valor de porcentagem em massa (wt%) Pt/ γ - Al_2O_3 de 10 wt% resultaria na sinterização das partículas de PtO. Esta suposição foi baseada no aumento rápido do número de átomos de Pt por sítio Al_V observado em amostras tratadas termicamente entre 400 e 500°C. Para confirmar esta inferência os autores recorreram a microscopia eletrônica de transmissão com varredura do feixe de elétrons (STEM, do inglês Scanning Transmission Electron Microscopy) com imagem de campo escuro anular (ADF, do inglês Annular Dark-Field Imaging) em alto ângulo (HA, do inglês High-Angle) e também a cálculos DFT. Primeiramente, é importante ressaltar que os autores citaram e adotaram a abundância relativa das superfícies (100) e (110) (17% e 83%, respectivamente) proposta por

Beaufils e Barbaux (1981) e popularizada por Digne *et al.* (2004). Não obstante, as imagens de STEM com ADF-HA que expunham os aglomerados de PtO foram descritas como sendo exclusivamente a superfície (100). Apesar de todos os recursos disponíveis, não foi possível concluir definitivamente sobre a natureza dos sítios nos quais os aglomerados estariam se ancorando. Diante da simplicidade dos modelos estruturais utilizados nos cálculos DFT, os resultados foram expostos de maneira quase que desconexa com os resultados experimentais e apenas especulações pouco conclusivas puderam ser feitas. Na interpretação dos autores, o único mecanismo de transformação dos sítios Al_V em Al_{VI} seria a saturação através do ancoramento das partículas de PtO. Ademais, a interação do precursor nitrato de tetraaminoplatina (II), $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$, com os grupos OH presentes sobre a superfície (110) para formar os aglomerados do óxido de platina é simplesmente ignorada.

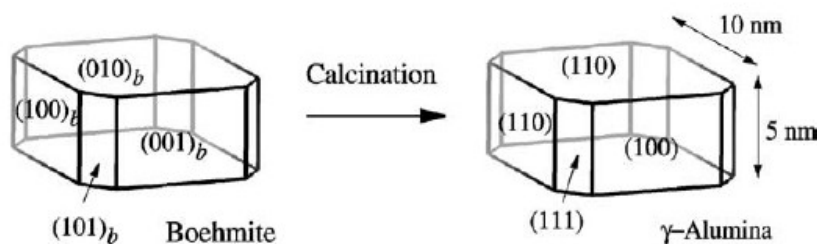
Além de sítios preferenciais para o ancoramento de fases catalíticas, a intensidade do sinal em torno de 23 ppm nos espectros de SSNMR da γ -alumina já foi utilizada para descrever o papel dos sítios Al_V superficiais em processos de transição de fase. Kwak *et al.* (2008) estudaram o efeito dos agentes modificadores BaO ou óxido de lantânio, La_2O_3 , com medidas de XRPD e de SSNMR com campo magnético de 21,1 T. Em suma, a adição destes agentes reduziu significativamente a extensão da transição da fase γ para a fase θ durante a calcinação a $1.000^\circ C$ por 10 horas. Estes resultados evidenciam que a mudança de fase desta alumina de transição rumo a sua forma mais estável α , quando induzida pelo aumento da temperatura, seja um processo guiado pela superfície, mais precisamente pela presença de CUS Al_V . No trabalho de Düvel *et al.* (2011), a mesma combinação de técnicas, porém com um campo magnético de 17,6 T, foram adotadas para monitorar as alterações na estrutura durante o processo de moagem. Os autores mostraram que o tratamento mecânico também pode resultar na transição $\gamma \rightarrow \alpha$, porém a existência de um mecanismo concorrente permite igualmente se alcançar uma γ -alumina nanocristalina e estruturalmente desordenada com uma quantidade excepcional de sítios Al_V . O produto vai depender das condições de moagem, bem como da morfologia e das propriedades texturais do material de partida. Novamente, nos dois trabalhos comentados neste parágrafo, o sinal em torno de 23 ppm foi atribuído aos CUS Al_V , ignorando a possibilidade de que algum outro tipo de átomo de alumínio pudesse também ser o responsável por este sinal.

Ainda nesta parte da revisão bibliográfica sobre SSNMR e sítios Al_V localizados nas superfícies da γ -alumina, um último trabalho a ser citado foi realizado por Lee *et al.* (2012). Embora não se tratar de um estudo sobre a fase γ , aluminas mesoporosas investigadas são importantes materiais com características muito interessantes como estabilidade térmica (800°C), alta área específica (tipicamente entre 200 e 400 m²g⁻¹) e mesoporos notavelmente ordenados. Os autores empregaram a espectroscopia de NMR amplificada por polarização nuclear dinâmica de superfície (DNP-SENS, do inglês Surface Enhanced NMR Spectroscopy by Dynamic Nuclear Polarization) para obter espectros com sinais exclusivos dos núcleos ²⁷Al presentes sobre as superfícies. Desta forma, foi possível tirar conclusões sobre a interconexão entre os diferentes tipos de sítios superficiais por meio da análise de espectros de NMR em duas dimensões considerando o acoplamento homonuclear dos núcleos de alumínio. Trata-se de um trabalho muito recente e realmente inovador, no qual este tipo de análise com o uso da DNP-SENS foi reportado pela primeira vez. Entretanto, novamente o sinal das espécies Al magneticamente não equivalentes verificadas no espectro em 5 ppm, 36 ppm e 70 ppm foram atribuídos aos sítios Al_{IV} , Al_V e Al_{VI} , respectivamente.

A combinação das informações experimentais como as apresentadas nos últimos parágrafos é a base para a proposta empírica de modelos conceituais das superfícies da γ -alumina. O conhecimento acumulado ao longo das décadas sobre a caracterização das superfícies deste óxido, mesmo que ainda inacabado, propiciou a elaboração de modelos conceituais que permitam qualificar a acidez das superfícies e correlacioná-la com a atividade catalítica de maneira bastante satisfatória, como no trabalho de Martins *et al.* (2011). A consolidação dos modelos estruturais desta alumina de transição apenas se iniciaram com o trabalho de Digne *et al.* (2004). Os trabalhos teóricos precedentes eram na sua maioria baseados em aglomerados de unidades Al_2O_3 no vácuo ou então em *slabs* que não levavam em conta a hidroxilação das superfícies. Esta é realmente uma característica das superfícies que é bastante sensível às condições de aplicação deste material na indústria e esta foi a grande contribuição desta publicação, cujo conteúdo é puramente teórico. Os autores se basearam no modelo estrutural do tipo *não espinélio* proposto por Krokidis *et al.* (2001) para iniciar o processo de modelagem das superfícies (100), (110) e (111).

Há alguns argumentos que sustentam a relação entre a célula cristalográfica reportada pelos autores em (DIGNE, 2004) e as superfícies do material real que, na realidade, são relativamente frágeis. Primeiramente, se o processo de síntese for a calcinação da boehmita, os autores citaram alguns artigos experimentais que garantem a transformação topotática dos cristalitos, assumindo assim, que a morfologia das nanopartículas da fase γ do óxido de alumínio obtido seria a mesma das do material precursor. Tomando a sub-rede de ânions O^{2-} da célula do espinélio como referência, foi estabelecida uma relação entre a célula utilizada para construir os modelos de *slab* e a estrutura cristalina da boehmita, para a qual a morfologia mais estável dos cristalitos foi proposta a partir de cálculos DFT e da lei de Gibbs-Curie-Wulff por Raybaud *et al.* (2001). Conforme ilustrado na Figura 2.9, esta relação permite considerar que a face (110) do espinélio, com uma sub-rede retangular de átomos de oxigênio exposta, seja equivalente aos planos (010) e (100) da boehmita, os quais possuem esta mesma característica topológica. O mesmo vale para os planos (100) e (111) do espinélio, para os quais a sub-rede de ânions exposta é quadrada e hexagonal, respectivamente. A orientação da célula tipo *não espinélio* adotada para construir os modelos de *slab* com relação à célula do espinélio está ilustrada no artigo de SUN *et al.* (2006).

Figura 2.9 – Transformação das nanopartículas de boehmita em nanopartículas da γ -alumina com os planos correspondentes.



Fonte: Digne *et al.* (2004).

Através da técnica de difração de nêutrons, Beaufile e Barbaux (1981) determinaram que o plano basal da boehmita corresponde ao plano (110) da γ -alumina, e também que a sua abundância relativa é de 83%, sendo os restantes 17% das superfícies dos cristalitos dominada pela superfície (100). Segundo os autores, esta relação pode ser alterada de acordo com o processo de síntese, sendo possível o favorecimento também do plano (111). Conforme já

mencionado, a contribuição significativa do trabalho teórico de Digne *et al.* (2004) foi considerar o efeito da hidroxilação/desidroxilação das superfícies levando em conta as condições de temperatura e pressão dos experimentos. Os autores construíram os modelos de *slab* para estes três planos a diferentes graus de hidroxilação com a DFT e aproximaram a energia livre de Gibbs para os processos de hidroxilação/desidroxilação. Desta maneira, em princípio, seria possível contar com uma descrição mais realística da composição e geometria das superfícies ao se comparar dados teóricos com experimentais. A sistemática do processo de modelagem não foi apresentada em detalhes, ficando limitada à descrições da estrutura local dos CUS Al^{3+} e dos grupos OH sobre as superfícies através de figuras pouco informativas. Analisando alguns artigos mais recentes dos mesmos autores (WISCHERT, 2012), é possível notar, também através da análise de figuras apresentadas nos artigos, que a célula unitária do tipo *não espinélio* disponibilizada por Digne *et al.* (2004) vem sendo explorada de formas distintas. O que não é exatamente o maior problema, visto que a única certeza que se tem sobre a estrutura dos planos (110) e (100) expostos é a sub-rede de ânions oxigênio. Não obstante, desde a sua publicação este já foi citado algumas centenas de vezes e continua sendo apresentado pelos próprios autores (RAYBAUD, 2013) como sendo os modelos mais realísticos das superfícies da γ -alumina. De fato, não existem propostas melhores na literatura até o momento e vários trabalhos teóricos que serão citados nesta tese adotaram este modelo, como por exemplo o trabalho de Kwak *et al.* (2009) no estudo da interação de átomos de Pt no estado oxidado com a superfície (100).

A fragilidade mencionada anteriormente destes modelos estruturais, no que diz respeito à capacidade de proverem simulações realmente realísticas, existe principalmente na alta simetria da célula unitária utilizada no processo de modelagem. Com base na bibliografia apresentada nesta seção, é muito provável que esta seja uma característica que limite muito a aplicação destes modelos em trabalhos teórico-experimentais. Até mesmo os próprios autores (WISCHERT, 2012) já reportaram que tais estruturas possam ser generalizadas de tal maneira que sejam adequadas também para a simulação da fase δ da alumina, o que de certa forma contradiz a sua divulgação como modelos realísticos das superfícies da γ -alumina. Na seção de resultados desta tese estas questões serão discutidas com mais detalhes.

2.3 SULFETOS METÁLICOS SUPORTADOS

A descrição ao nível atômico da fase ativa dos catalisadores Ni(Co)MoS/ γ -Al₂O₃ suportados, geralmente é concebida em termos da estrutura lamelar do MoS₂. Os modelos propostos por Tøpsoe *et al.* (1986) são bem aceitos na literatura e descrevem as nanopartículas como pequenos fragmentos de MoS₂ com as bordas decoradas pelos átomos promotores e ancoradas ao suporte através de ligações Mo-O-Al. O ancoramento é provavelmente uma consequência de uma sulfetação do óxido precursor não completada e tal fase do catalisador é denominada de *Tipo I*. Se a sulfetação do catalisador for completa a única interação entre as nanopartículas e o suporte devem ser interações do tipo van der Waals e a fase é dita do *Tipo II*. É provável que estas duas fases possam coexistir em uma amostra e o processo de sinterização ocorra, levando à formação de partículas maiores do catalisador. Apesar de ser de grande importância, o entendimento da interação das espécies MoO_x com o suporte não serão discutidas nesta tese, visto que os sítios ativos nos processos de HDN e HDS estão presentes na forma sulfetada.

Os sítios ativos de catalisadores reais em geral não são estruturalmente idênticos e nem estão uniformemente distribuídos sobre as superfícies. Alcançar o objetivo de estabelecer uma relação entre estrutura e atividade pode permitir a descrição dos mecanismos catalíticos. Uma estratégia comum neste contexto é a realização de estudos fundamentais com catalisadores modelo, ou seja, materiais cujas propriedades estejam condicionadas às restrições exigidas para que uma caracterização *in situ* seja possível. Dentro do escopo desta tese, informações experimentais capazes de definir o tamanho médio e a natureza da interação destas nanopartículas com o suporte são substanciais para o sucesso da modelagem computacional. Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais e teóricos mais recentes disponíveis na literatura com o propósito de justificar os modelos estruturais que foram utilizados no presente trabalho.

A espectroscopia de absorção de raios X, mais especificamente a análise da estrutura fina do espectro na região entre 50 e 2000 eV acima da borda de absorção (EXAFS, do inglês Extended X-ray Absorption Fine Structure), é uma técnica que oferece informações

estruturais de maneira seletiva no que tange o elemento químico alvo. Por ser sensível à ordem local ao redor do elemento, os dados estruturais obtidos pela análise da região de EXAFS (distâncias interatômicas médias e número médio de vizinhos em diferentes esferas de coordenação) permitem estimar o tamanho das nanopartículas, bem como a sua morfologia e o seu encaixe sobre a superfície. Porém, por tais dados se tratarem de médias, qualquer conclusão neste sentido deve ser cautelosa e acompanhada de outras técnicas de caracterização.

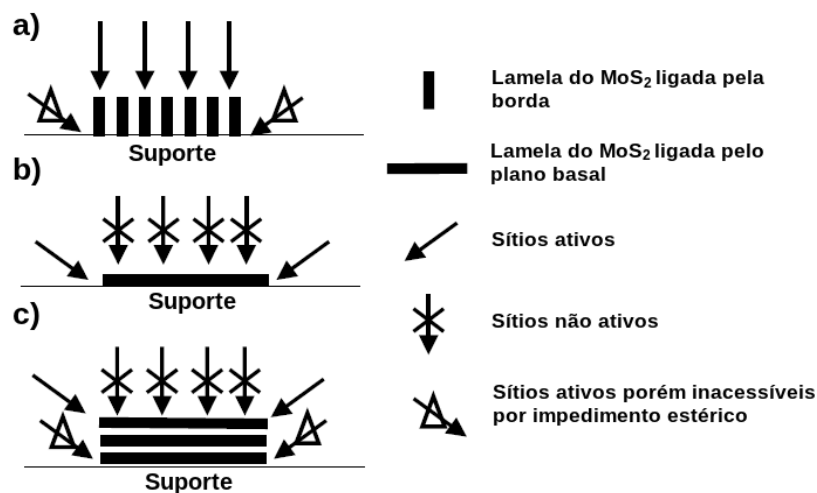
Leliveld *et al.* (1997) utilizaram EXAFS na borda K do molibdênio para estudar a interação entre os átomos metálicos do catalisador e o suporte em amostras de (Co)MoS/ γ -Al₂O₃. De fato, a existência de ligações Mo-O-Al é uma informação obtida com esta técnica e pode evidenciar tanto a existência de aglomerados do precursor ou da fase *Tipo I* do catalisador. Neste último trabalho citado, os autores reportaram os parâmetros estruturais ajustados para amostras do catalisador puras e promovidas, as quais foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Em geral, para os catalisadores puros, as distâncias médias Mo-S e Mo-Mo são compatíveis com as do sulfeto mássico MoS₂. Com base nos números de coordenação médios $N_{\text{Mo-S}}$ e $N_{\text{Mo-Mo}}$, inferiu-se que as partículas são consideravelmente pequenas, lamelares e do *Tipo I*, contendo entre 4 a 15 átomos de molibdênio. Nestas lamelas o ancoramento se dá pelas bordas e não pelo plano basal, sendo que a adição do metal promotor cobalto perturba a interação com o suporte, levando a formação de aglomerados ligeiramente maiores. Resultados *in situ* muito semelhantes foram também reportados por Nicosia *et al.* (2005) em amostras de CoMoS/ γ -Al₂O₃ sulfetadas a temperaturas superiores a 350°C. Koizumi *et al.* (2010) realizaram medidas de EXAFS a temperatura ambiente para a fase NiMoS/ γ -Al₂O₃ sulfetadas a temperaturas próximas das condições de HDT (10 atm e 340°C). Foram reportados os parâmetros geométricos ajustados não somente para as esferas de coordenação Mo-Mo e Mo-S, mas também as distâncias e números de coordenação médios para Mo-Ni a diferentes frações molares Ni:Mo. Na análise dos dados os autores confirmam a formação da fase NiMoS com uma estrutura lamelar na qual os átomos de níquel estão localizados nas bordas dos aglomerados.

Uma técnica que pode complementar as informações estruturais mais importantes

além das obtidas através da espectroscopia de absorção de raios X dos catalisadores suportados em óxidos com grande área superficial como a alumina, é a TEM. No trabalho de Dugulan *et al.* (2008), além de confirmar a estrutura tipo lamelar do sulfeto mássico para a fase CoMoS, a análise das micrografias de TEM permitiram estimar o tamanho médio das lamelas variando entre 2,7 e 2,9 nm de amostras sulfetadas em diferentes condições de temperatura e pressão, bem como os respectivos empilhamentos médios entre 1,3 e 1,4. Da análise dos dados de EXAFS dos catalisadores sulfetados a 400°C, foi observada uma tendência da formação de catalisadores do *Tipo II* a alta pressão, próxima de 40 atm. Em contrapartida, na mesma temperatura e a 1 atm a fase CoMoS do *Tipo I* foi detectada. Este trabalho evidencia a complementaridade destas duas técnicas na descrição ao nível atômico dos catalisadores reais. Dimensões ainda maiores de lamelas (entre 3,1 e 4,4 nm) já haviam sido observadas previamente por Kooyman *et al.* (2002) através de micrografias de HRTEM de amostras sulfetadas em condições de temperatura e pressão idênticas ao trabalho de Dugulan *et al.* (2008), apesar de o empilhamento médio ter sido aproximadamente o mesmo.

A localização dos sítios ativos nas proximidades das bordas dos catalisadores de HDT com a estrutura tipo lamelar do MoS₂, bem como a inatividade dos átomos localizados no plano basal dos mesmos, em regiões mais afastadas das bordas, já é bem aceita na literatura. Na Figura 2.10, é apresentado um esquema que ilustra o efeito da morfologia e da orientação dos aglomerados com relação ao suporte na atividade catalítica da fase ativa. Diante da impossibilidade de se obter uma amostra monocristalina da γ -Al₂O₃ e da falta de consistência comentada na seção 2.2 desta tese a respeito dos planos cristalográficos expostos nas superfícies deste óxido, Sakashita *et al.* (1999) investigaram a microestrutura das nanopartículas do catalisador suportadas nos planos (100) e (111). O suporte utilizado na realidade foram filmes finos da alumina formados sobre monocristais do espinélio, MgAl₂O₄, com as respectivas faces expostas. Independentemente da grande simplificação das superfícies do suporte, o exame das micrografias de HRTEM revelou que os aglomerados formados no plano (100) se orientam preferencialmente de forma perpendicular à superfície, de acordo com a Figura 2.10-a, enquanto no plano (111) a orientação mais comum das lamelas é paralela conforme mostrado na Figura 2.10-c. Complementando, o tamanho das partículas ao longo das lamelas varia entre 1,5 e 2,0 nm.

Figura 2.10 – Tipos de sítios expostos de acordo com a orientação dos aglomerados do catalisador de HDT com estrutura tipo lamelar do MoS_2 .



Fonte: Shimada *et al.* (2003).

Uma boa revisão dos trabalhos publicados durante a década de 1990 sobre a questão da relação existente entre a microestrutura dos aglomerados de MoS_2 sobre a alumina e a atividade catalítica foi escrita por Shimada (2003). A modificação do suporte também pode garantir um melhor desempenho e seletividade do catalisador CoMoS para o processo de HDS, através da estabilização de aglomerados de tal forma que haja um equilíbrio entre a dispersão e o grau de empilhamento das lamelas (FAN, 2007). No modelo conhecido como “Rim-Edge” (DAAGE, 1994), os sítios das bordas das lamelas da extremidade dos aglomerados (ver Figura 2.10-a e Figura 2.10-c) são definidos como sítios do tipo “rim” e são ativos tanto para o HDS quanto para a hidrogenação catalítica (HYD). Já os sítios localizados nas bordas das lamelas que estão no interior dos aglomerados são os sítios do tipo “edge”, os quais são exclusivamente ativos para o HDS. Se a dispersão for muito grande, o grau de empilhamento é menor e o número de sítios tipo “rim” é maior.

A estabilização da fase ativa com a estrutura adequada para o aumento da performance do catalisador $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}$ no HDS, também pode ser alcançada através do uso de novos precursores (HAN, 2012b). No entanto, do ponto de vista da simulação computacional, é mais interessante e necessário identificar o efeito do suporte na atividade produto final, daí então definir os modelos estruturais mais fiéis ao material existente no processo a ser investigado.

Se os resultados experimentais de caracterização permitirem desvincular a modelagem da fase ativa da modelagem das superfícies do suporte, os recursos computacionais necessários para as simulações poderá ser reduzido consideravelmente.

Ninh *et al.* (2011) avaliaram o efeito de diferentes óxidos como suporte para o catalisador NiMoS no processo de HDS. Neste trabalho os autores associaram à análise de micrografias de HRTEM a técnica de XPS, a qual permitiu a caracterização quantitativa das amostras de catalisadores para o HDS através da decomposição dos espectros dos estados Mo(3d), Ni(2p/3) e S(2p). Desta análise foram identificadas no catalisador MoS/γ-Al₂O₃ as fases MoS₂ (Mo^{IV}), MoO_xS_y (Mo^V) e MoO_x (Mo^{VI}), com as proporções 75,6%, 15,3% e 9,1%, respectivamente. Na amostra do catalisador promovido NiMoS/γ-Al₂O₃, do espectro do estado Ni(2p/3), as diferentes fases contendo níquel reconhecidas foram o NiO, o NiS, e NiMoS, com as proporções 14,1%, 6,9% e 79,0%, respectivamente. Adicionalmente, o espectro do estado S(2p) da amostra NiMoS/γ-Al₂O₃ foi utilizado para quantificar as fases sulfetos (MoS₂, NiMoS e NiS) com o enxofre no estado S²⁻ e a presença da fase mista (NiMoO_xS_y) com o enxofre existindo como S₂²⁻, cujas proporções foram 89,7% e 10,4%. Estes resultados indicam um alto nível de sulfetação e a possível existência de aglomerados do *Tipo I*, devido a presença da fase mista óxido/sulfeto. Das imagens obtidas com a HRTEM para o catalisador MoS/γ-Al₂O₃, o tamanho médio das lamelas e o empilhamento médio estimados foram 3,7 e 2,8 nm, respectivamente. Para as amostras do catalisador NiMoS/γ-Al₂O₃, o tamanho médio das lamelas e o empilhamento médio estimados foram 3,2 e 2,4 nm, respectivamente. Cabe frisar que neste último trabalho citado, os resultados em geral (testes catalíticos e caracterização) sugerem que o efeito do suporte na seletividade e atividade é o de estabilizar as partículas de tal forma que um alto nível de promoção seja alcançado. Em outros trabalhos recentes reportando outras fases da alumina atuando como suporte (Laurenti, 2013), bem como novos métodos de síntese do catalisador suportado neste óxido (Lai, 2013), as dimensões das partículas são em média maiores do que 2,5 nm com um empilhamento médio de 2 a 4 lamelas por aglomerado.

Outro aspecto extremamente relevante na caracterização dos catalisadores suportados é o efeito dos átomos promotores Ni e Co na estrutura eletrônica dos sítios catalíticos. A

relação entre o nível de promoção e a atividade não é simples (DUGULAN, 2008) e também pode ser influenciada pelo suporte. Um exemplo da complexidade foi reportada no trabalho de Ninh *et al.* (2011) discutido no parágrafo anterior, no qual o papel do suporte no HDS de dois compostos sulfurados (o 4,6-dimetildibenzotiofeno, 4,6-DMDBT, e o tiofeno, C₄H₄S) foi avaliado para os mesmos catalisadores em outros três diferentes suportes além da fase γ da alumina: a sílica, SiO₂, a zircônia, ZrO₂ e a titânica, TiO₂.

Tabela 2.1 – Níveis de promoção e resultados dos testes catalíticos das amostras analisadas por Ninh *et al.* (2011).

Catalisador	NiMoS/Mo _{borda} ^a	TOF ^b do tiofeno	TOF ^b do 4,6-DMDBT
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	n.d.	3,0	0,2
MoS ₂ /SiO ₂	n.d.	3,3	0,2
MoS ₂ /TiO ₂	n.d.	4,7	0,6
MoS ₂ /ZrO ₂	n.d.	4,6	0,4
NiMoS ₂ /Al ₂ O ₃	0,94	40,1	2,2
NiMoS ₂ /SiO ₂	0,57	51,2	3,8
NiMoS ₂ /TiO ₂	0,85	31,8	2,5
NiMoS ₂ /ZrO ₂	0,75	37,8	2,7

^aNível de promoção em termos da razão entre o número de átomos de níquel e o número total de sítios metálicos presentes nas bordas dos catalisadores com estrutura tipo lamelar do MoS₂.

^bTaxa de conversão por sítio ativo por hora (TOF, do inglês Turnover Frequency).

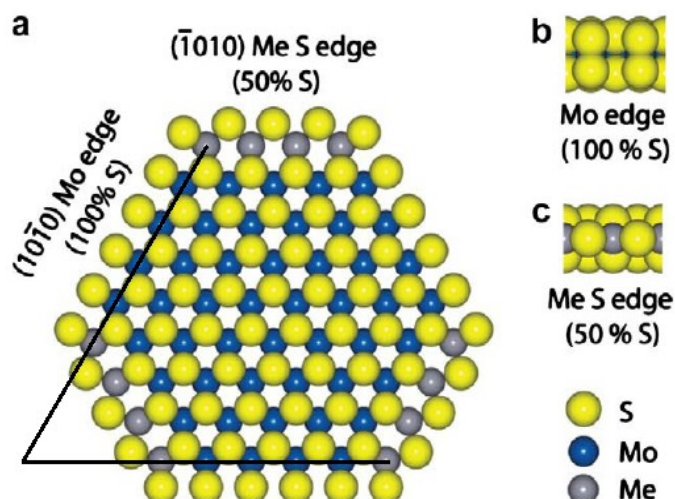
A partir da caracterização e da análise quantitativa foi possível preencher a Tabela 2.1, da qual é possível notar que a fase ativa não promovida apresenta baixa atividade para ambos os compostos sulfurados, sendo que no suporte titânica a atividade é maior do que na γ -alumina. Já no caso dos catalisadores promovidos a atividade aumenta em aproximadamente dez vezes para os dois compostos. No entanto, mesmo sendo a γ -alumina o suporte que permitiu um maior nível de promoção (praticamente todos os sítios da borda) a taxa de conversão não superou a do suporte sílica, no qual o nível de promoção foi o menor. Cabe ressaltar que neste último trabalho citado, os níveis de sulfetação das bordas dos catalisadores foram estimados, já que a posição correta dos átomos promotores não podem ser observadas através da HRTEM. Recentemente, Deepak *et al.* (2011) utilizaram a STEM com um corretor de aberração para reportar micrografias de altíssima resolução de nanofios de CoMoS e

CoWS suportados em alumina. Basicamente os resultados suportam as propostas de modelos que serão discutidas nos parágrafos que seguem, nos quais os átomos promotores Co substituem alternadamente os átomos de Mo/W das bordas das nanopartículas suportadas.

Há mais de uma década, imagens de STM vêm sendo utilizadas para visualizar a microestrutura de catalisadores modelo, nos quais os aglomerados de Ni(Co)MoS são sintetizados sobre um suporte inerte, sendo a superfície (111) do ouro metálico a mais comum. A simetria hexagonal da reconstrução do substrato favorece o crescimento de nanopartículas de MoS₂ que se apresentam como triângulos, os quais são interpretados como lamelas únicas do sulfeto mássico com plano basal (0001) paralelo à superfície do substrato (HELVEG, 2000). As interações das nanopartículas com o suporte γ -Al₂O₃ são muito fortes, favorecendo a formação das estruturas do *Tipo I*. O que é exatamente o contrário para o suporte Au(111). Não obstante, o papel dos catalisadores modelo é o de propiciar a investigação da relação existente entre a morfologia da fase ativa revelada pelo STM e a atividade observada nos catalisadores reais utilizados na indústria.

Um exemplo bastante atual deste tipo de estudo foi reportado por Kibsgaard *et al.* (2010), onde os autores observaram uma relação direta entre a estrutura dos catalisadores modelo MeMoS/Au(111) e as respectivas reatividades quando suportados em carbono ativado (um suporte que apresenta uma maior área superficial e uma menor interação com a fase ativa do que a alumina). Os promotores (Me) escolhidos para o estudo foram a sequência de metais da primeira série de transição Fe, Co, Ni e Cu. Primeiramente foi observada uma relação inversa entre o número atômico do metal promotor e o grau de truncamento do triângulo MoS₂. Na Figura 2.11 este truncamento é ilustrado através de um modelo de esferas dos aglomerados observados por STM, onde os catalisadores modelo CuMoS/Au(111) se apresentaram com um formato muito próximo do triângulo, com uma borda Cu-S bem menor do que a borda Mo. O contrário foi verificado nas imagens do FeMoS/Au(111), cujos aglomerados se apresentaram como praticamente o inverso do caso do cobre. Conforme já comentado, truncamentos intermediários foram observados para o níquel e o molibdênio.

Figura 2.11 – (a) Modelo de esferas de um aglomerado no catalisador modelo $\text{MeMoS}_2/\text{Au}(111)$ dopado. A linha preta indica a continuação do triângulo truncado. Visão lateral (b) da borda Mo do molibdênio e (c) da borda Me-S do enxofre dopada com o metal Me.

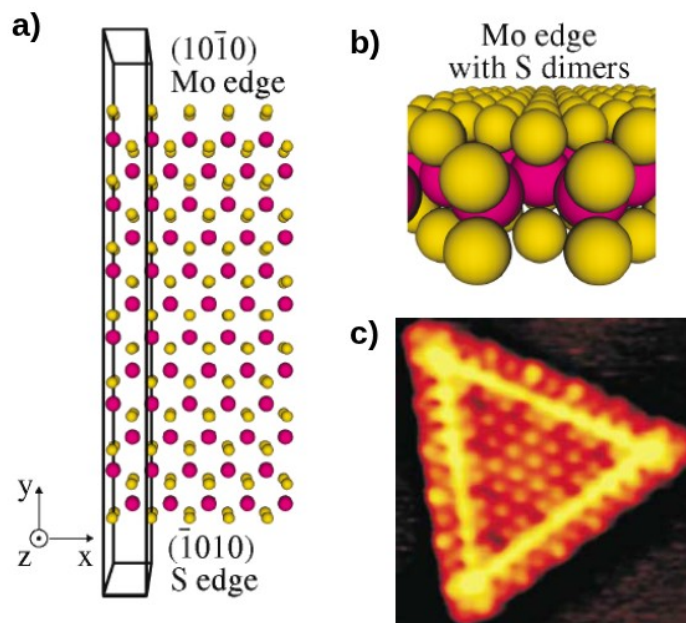


Fonte: Kibsgaard *et al.* (2010).

A atividade catalítica dos quatro catalisadores suportados em carbono ativado foi medida em termos do HDS do dibenzotiofeno (DBT), considerando tanto a rota onde há a dessulfurização direta (DDS) quanto a rota onde ocorre a hidrogenação (HYD). Também foi testada a atividade do HDN para o indol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, e da HYD do naftaleno, C_{10}H_8 . A promoção com níquel aumentou significativamente a atividade em todos os processos mais do que todos os outros catalisadores, enquanto o catalisador CoMoS apresentou um aumento moderado também para todos os processos e também superior aos catalisadores FeMoS e CuMoS. Estes dois últimos elementos não proporcionaram aumento nenhum no desempenho dos respectivos catalisadores, sendo que o cobre ainda levou a zero a atividade do respectivo catalisador em alguns processos. Os autores ainda desacoplaram a atividade intrínseca, ou seja, separaram a atividade proveniente exclusivamente dos sítios presente nas bordas Me-S dopada. O resultado qualitativo foi o mesmo, o que levou os autores a concluir que a atividade é realmente intrínseca das bordas Me-S. Faz-se necessário salientar que nenhum tipo de caracterização dos catalisadores suportados sobre o carbono ativado foi fornecida no trabalho, apenas os testes catalíticos. Se as bordas dos catalisadores reais são realmente compatíveis

com a simplicidade dos catalisadores modelo ou se são mais semelhantes às micrografias reportadas por Deepak *et al.* (2011), esta é uma questão que ainda vai depender de futuros estudos de caracterização.

Figura 2.12 – (a) Modelo estrutural da tira infinita utilizado para simular com a DFT as (b) bordas Mo saturadas com dímeros de S dos (c) catalisadores modelo MoS/Au(111) observados por STM. Nesta figura os átomos de Mo são apresentados em cor rosa e os átomos de S em amarelo.



Fonte: Bollinger *et al.* (2001).

Descrever em detalhes quais são os sítios que estão envolvidos nas etapas do HDS, seja pela rota de HYD ou através da DDS, é o objetivo último em qualquer trabalho no campo do hidrotratamento. A partir do início da década de 2000, uma série de publicações combinando catalisadores modelo, a técnica de STM e cálculos *ab initio* com a DFT tornaram possível avançar no entendimento destes processos ao nível atômico. Na abordagem teórica destes sistemas, modelos estruturais ainda mais simples foram adotados e validados através da simulação das imagens de STM.

Bollinger *et al.* (2001) utilizaram o modelo de tira infinita (Figura 2.12-a para discutir, com base em cálculos realizados com a DFT, os estados eletrônicos responsáveis pelo brilho intenso localizado nas bordas Mo-S (saturadas com dímeros de enxofre) (Figura 2.12-b)

observado nas imagens de STM dos catalisadores modelo MoS/Au(111) (Figura 2.12-c). O brilho supostamente associado a estados metálicos localizados, seria a evidência de que as bordas dos aglomerados estariam atuando como nanofios fechados e tal eminência poderia ser usada para justificar (ou contestar) uma série de propostas de mecanismos catalíticos já estabelecidas. Através dos cálculos quânticos os autores compararam as estruturas de bandas do sulfeto mássico, MoS₂, e da tira infinita. Os resultados revelaram a existência de dois estados metálicos localizados na borda Mo-S, rotulados como estados I e II. O estado I, está praticamente localizado nos dímeros de S como uma superposição de orbitais p_x se estendendo em duas cadeias paralelas ao longo da borda. Já o estado II é constituído tanto pela ligação $d-d$ entre átomos de molibdênio da borda quanto pela ligação $p-d$ entre estes átomos de Mo com os átomos de S da camada mais interna ao aglomerado. Ao comparar as imagens de STM simulada e experimental (Figura 2.12-c), o brilho amarelo pôde ser atribuído ao orbital p envolvido na ligação $p-d$ do estado II. Este resultado sugere que estes estados de borda podem interagir com adsorvatos e tais interações podem ser uma peça chave na discussão dos mecanismos relacionados ao HDS.

Em um trabalho posterior (BOLLINGER, 2003) os mesmos autores exploraram, através de cálculos *ab initio*, o efeito de três fatores ajustáveis no hidrotreatamento sobre os sítios catalíticos localizados nas bordas Mo-S do catalisador modelo MoS/Au(111): a temperatura e as pressões parciais do H₂ e do H₂S. Primeiramente, foi verificado que no limite de temperatura igual a 0 K dos cálculos quânticos, a borda Mo-S saturada com monômeros de enxofre é energeticamente mais favorável do que quando saturada com os dímeros presentes nas amostras analisadas com STM do trabalho anterior (BOLLINGER, 2001). Adicionalmente, através da simulação das imagens de STM os autores sugeriram que seria possível em trabalhos futuros, distinguir entre os dois tipos de saturação das bordas Mo-S pela análise das imagens experimentais. A partir de um modelo termodinâmico no qual a contribuição vibracional para a energia livre de Helmholtz foi negligenciada, concluiu-se que nas condições do experimento de STM os dímeros são mais estáveis, enquanto nas condições de HDS as bordas Mo-S devem ser saturadas com os monômeros. No que tange os objetivos da presente tese, os resultados mais importantes publicados nesta contribuição de Bollinger *et al.* (2003) foi a configuração mais estável da borda Mo-S nas condições de HDS e na

presença de H_2 . Nesta configuração, 50% dos monômeros de S estariam na forma de grupos sulfidríla (SH).

Esta última referência citada foi adotada em uma série de trabalhos subsequentes, nos quais dados teóricos e experimentais foram combinados para explorar a atividade associada às bordas dos aglomerados de MoS_2 nos catalisadores modelo. A reatividade de nanopartículas metálicas suportadas geralmente é atribuída a defeitos pontuais presentes nas estruturas como átomos insaturados do metal. Ademais, vacâncias de enxofre nas bordas dos catalisadores de HDT são normalmente aceitas como os sítios essenciais para o processo de HDS (HELVEG, 2000). Lauritsen *et al.* (2003) observaram através de cálculos realizados com a DFT e experimentos de STM, que os estados metálicos da borda Mo-S nas condições de HDS discutida no parágrafo anterior se apresentaram no HDS do tiofeno como uma nova classe de centros ativos. Foram propostos mecanismos para as etapas de hidrogenação e de abertura do anel deste hidrocarboneto sulfurado com a participação dos grupos S-H e os estados metálicos presentes na borda Mo-S dos aglomerados. Não foram detectados os produtos finais do HDS e o íon tiolato (cis-but-2-eno-1-tiolato, C_4H_7S), foi observado nas imagens de STM. Como também não se observou vacâncias de enxofre na borda Mo-S dos aglomerados nas condições da medida STM, estes resultados tornam bastante evidente que a última etapa do HDS através da HYD depende destes sítios.

Um estudo teórico mais detalhado das rotas DDS e HYD do HDS do tiofeno foi reportado por Moses *et al.* (2007). Assumindo a possibilidade da existência de aglomerados expondo a borda S nos catalisadores reais, os autores calcularam os caminhos de reação de uma série de etapas elementares ocorrendo nas bordas S e Mo-S do modelo da tira infinita. A etapa definitiva na remoção do enxofre do tiofeno depende da existência de um sítio capaz de adsorver o heteroátomo e promover a quebra da última ligação C-S, após a abertura do anel. Na borda Mo-S, composta por monômeros parcialmente hidrogenados nas condições de HDS, estes sítios já existem, ou seja, esta borda é capaz de receber um átomo de enxofre. Na borda S, é necessária a formação prévia de uma vacância de enxofre. Após a dessulfurização o sítio é regenerado pela formação de H_2S , completando o ciclo catalítico. Os dados teóricos revelaram que estas etapas são mais favorecidas na borda S se a pressão parcial do H_2 for alta e a pressão parcial do H_2S for baixa, caso contrário estas reações devem ocorrer na borda Mo-

S. Já os sítios nos quais ocorrem as etapas de hidrogenação estão localizados na borda Mo-S. Estes resultados sugerem que as duas bordas podem contribuir em diferentes etapas dos processos e que deve haver uma difusão dos intermediários de uma para outra.

Uma forte interação dos átomos de molibdênio dos precursores do catalisador com os grupos OH das superfícies da γ -alumina deve ser o fator responsável pela formação das estruturas do *Tipo I*. O estudo puramente teórico de Hinnemann *et al.* (2005) apresentou uma abordagem bastante simples para discutir tal questão. Focados somente no efeito perturbativo das ligações Mo-O-Al sobre a estrutura e a química das nanopartículas de MoS₂, os autores adotaram também o modelo da tira infinita. O resultado mais relevante aponta para o ancoramento através da borda do enxofre como o mais favorável, sendo que nesta situação a reatividade da borda Mo-S não é afetada. Apesar de ser um modelo bastante modesto, os resultados sugerem que o efeito do suporte nos catalisadores reais deve estar associado ao impedimento estérico ou às propriedades texturais, ao invés de influenciarem diretamente nas energias de ativação relacionadas a quebra da ligação Mo-S durante o ciclo catalítico do HDS.

A influência, não necessariamente local, dos átomos promotores na reatividade dos catalisadores reais de HDT é geralmente atribuída ao enfraquecimento das ligações metal enxofre (NINH, 2011). Moses *et al.* (2009) estendeu o seu trabalho teórico anterior (MOSES, 2007) considerando modelos da tira infinita com a borda S completamente decorada com átomos promotores de Co. Os sítios catalíticos da nova borda Co-Mo-S se assemelham aos da borda Mo-S, com uma estrutura de equilíbrio nas condições de HDS contendo átomos de cobalto coordenados por quatro átomos de enxofre, formando uma estrutura de monômeros parcialmente hidrogenados. Deste modo, não é necessária a formação prévia de vacâncias para a quebra da última ligação C-S no caso do HDS do tiofeno, e este foi o principal efeito dos átomos dopantes verificado através dos cálculos DFT. Além disso, os estados metálicos de borda também estão presentes e a adsorção dos intermediários é tão efetiva quanto na borda Mo-S. Em geral os resultados teóricos mostraram que a borda Co-Mo-S apresenta barreiras energéticas menores do que as bordas Mo-S e S para o processo de hidrogenação. As simulações das etapas onde ocorre a eliminação do enxofre pela quebra da ligação C-S também resultaram em energias de ativação mais favoráveis na borda Co-Mo-S, incluindo a regeneração dos sítios catalíticos. Isto, de acordo com os autores, justifica a inibição menos

severa do H₂S no catalisador promovido se comparada com o MoS₂.

Trabalhos bastante recentes (TØPSOE, 2011; TUXEN, 2012) continuam combinando resultados teóricos *ab initio* obtidos com a DFT e o modelo da tira infinita com resultados experimentais medidos tanto nos catalisadores reais quanto nos modelos. A verdade é que uma grande sequência de trabalhos deste tipo publicados na última década, foram realizados basicamente pelos mesmos grupos de pesquisa e representam uma parceria muito bem sucedida entre experimento e teoria.

3 METODOLOGIA TEÓRICA

3.1 CÁLCULOS *AB INITIO* DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

3.1.1 A Teoria do Funcional da Densidade

Descrever a estrutura eletrônica da matéria independentemente de qualquer suporte experimental e assaz para a compreensão dos fenômenos espectroscópicos que serão abordados neste trabalho, bem como para realizar a análise termodinâmica de processos e discutir a consistência de modelos estruturais propostos, é a meta desejável. Dos postulados da mecânica quântica, a equação de Schrödinger na sua versão não relativística e independente do tempo deve descrever os estados estacionários dos elétrons em um sistema multieletrônico submetidos a um potencial conservativo e independente do tempo. Esta equação é escrita como

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M) = E_{Total}\psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M) \quad . \quad (3.1)$$

Onde \mathbf{r}_i são os vetores posição de cada um dos N elétrons, \mathbf{R}_i os vetores posição de cada um dos M núcleos e \hat{H} é o Hamiltoniano do sistema que, dentro da *Aproximação de Born-Oppenheimer* (ou adiabática), contém as energias cinéticas apenas dos elétrons, enquanto os termos de repulsão eletrostática entre os M núcleos é descrito por uma constante V_{Nuc} . A energia eletrônica total E_{Total} é o autovalor da autofunção ψ , a partir da qual todas as outras propriedades do conjunto de N elétrons do sistema podem ser simuladas. A princípio, na equação (3.1), ψ é função apenas das coordenadas dos elétrons dadas pelos vetores \mathbf{r}_i , visto que nesta aproximação as coordenadas nucleares são fixas e os vetores \mathbf{R}_i são considerados parâmetros da função de onda, pois definem o potencial de confinamento dos elétrons e o valor da constante V_{Nuc} (interação núcleo-núcleo).

Os termos de \hat{H} que devem ser computados para a descrição exata da estrutura eletrônica de uma molécula ou sólido são

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + V_{Nuc} \quad . \quad (3.2)$$

Nesta equação, m_e , e , Z_k , r_{ik} , r_{ij} e \hbar são a massa do elétron, a carga do elétron, o número atômico do k -ésimo núcleo, a distância entre o i -ésimo elétron e o k -ésimo núcleo, a distância entre dois elétrons e a constante de Planck dividida por 2π , respectivamente. Conforme já mencionado, o segundo termo define o potencial ao qual o elétron está submetido e o último termo, por ser uma constante, pode ser descartado. Assim, a energia do sistema pode ser avaliada em termos da energia puramente eletrônica $E_{ele} = E_{Total} - V_{Nuc}$.

O maior desafio na simulação da estrutura eletrônica da matéria é justamente o cálculo da contribuição procedente do terceiro termo da equação (3.2), pois existe uma correlação entre os elétrons, ou seja, não é possível descrever exatamente a dinâmica da interação entre estas partículas pois esta é uma propriedade coletiva. Os elétrons são partículas com carga negativa e se repelem de acordo com a lei de Coulomb. Este é um problema geralmente referido como um problema de muitos corpos. No contexto da equação (3.2), a correlação existente é espacial e o terceiro termo é não separável. Nos métodos utilizados em química quântica, a aproximação fundamental na simulação da estrutura eletrônica de sistemas moleculares está baseada na descrição da correlação eletrônica como a diferença entre a sua contribuição exata para o Hamiltoniano e a combinação das contribuições individuais das interações de cada partícula com um campo médio.

Dentre os métodos conhecidos como focados na função de onda, mais populares no tratamento de sistemas moleculares, está o método Hartree-Fock (HF), cuja origem está na formulação do modelo de partículas independentes proposto por Douglas Hartree em 1928, no qual cada elétron está submetido a um potencial efetivo que contempla a atração dos núcleos e o efeito médio da repulsão eletrostática devido a presença dos demais elétrons (CRAMER, 2002). Uma evolução do método se deu através da substituição, proposta por Vladimir Fock em 1930, da função de onda molecular total descrita por um simples produto de orbitais moleculares pelo *determinante de Slater*, o qual fornece uma versão antissimétrica de ψ . Os estados eletrônicos são descritos por um spin-orbital (o produto de um orbital espacial ϕ_i e uma função de spin α ou β) e se dois estados forem idênticos o determinante é nulo, respeitando o princípio de Pauli. Assim como no método de Hartree, a função de onda molecular é otimizada através de um método autoconsistente.

Clemens Roothaan em 1951 (LEVINE, 2000), propôs que o cálculo poderia ser iniciado a partir de um conjunto de funções de base tentativa, as quais seriam usadas para expressar os orbitais espaciais moleculares como uma função variacional linear

$$\varphi_i = \sum_s c_{si} \chi_s \quad . \quad (3.3)$$

Onde os χ_s são funções matemáticas reais não necessariamente ortogonais entre si, multiplicadas por coeficientes variacionais c_{si} também reais. Dada uma determinada geometria molecular (o sistema), do teorema variacional aplicado aos orbitais da equação (3.3) são computadas as integrais de overlap $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$ e as integrais de ressonância $F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle$. Salienta-se que o operador de Fock contém o termo da energia cinética de um elétron, outro para a energia de interação entre os elétrons e os núcleos (o potencial externo que define o sistema), mais os operadores de Coulomb e de troca, os quais descrevem de forma aproximada a interação mútua entre os elétrons através de integrais de dois elétrons. Assim, a equação secular para o conjunto de N equações em k, cada uma envolvendo N incógnitas a_i ,

$$\sum_{i=1}^N a_i (F_{ki} - ES_{ki}) = 0 \quad (3.4)$$

pode ser definida. A importância da contribuição das integrais de dois elétrons dos elementos de matriz F_{rs} para a energia de cada orbital molecular é definida pela matriz de densidade, cujos elementos dependem exclusivamente dos coeficientes variacionais. Esta matriz de densidade é construída antes da equação secular (3.4) ser resolvida através de um método variacional que define novos coeficientes variacionais e por conseguinte uma nova matriz de densidade. Se a matriz de densidade anterior for muito diferente da nova matriz o ciclo se repete agora com o novo conjunto de coeficientes variacionais, os quais vão sendo ajustados durante a execução do procedimento iterativo e autoconsistente de modo a definir a melhor maneira de se combinar a base limitada de funções e alcançar o objetivo final que é a função de onda molecular ψ . Fica clara a interdependência entre a matriz de densidade e os elementos de matriz F_{rs} , daí a autoconsistência do processo iterativo.

Apesar de descrever bem os efeitos de troca na repulsão Coulombiana, a correlação

não é descrita no método HF. A energia de correlação é definida como a diferença entre a energia real e desconhecida do sistema e a energia HF em um conjunto completo de funções de base (limite HF): $E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF lim}}$. Os métodos pós-Hartree-Fock (pós-HF) consistem em diferentes formas de se capturar a correlação eletrônica melhorando de maneira sistemática a função de onda. Um destes métodos é baseado em teoria de perturbações para corrigir até determinada ordem tanto o Hamiltoniano quanto a função de onda, que é o caso da Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MPn). Outro método expressa a função de onda total como uma combinação linear de vários determinantes de Slater excitados e é denominado Interação de Configurações (IC). Ainda deve ser citado o método “Coupled Cluster” (CC) cuja ideia é usar um operador exponencial e um único determinante para descrever a função de onda exata (MORGON, 2007). Tais métodos fornecem resultados excelentes para sistemas pequenos, porém, são muito dispendiosos, a ponto de serem considerados impraticáveis em sistemas maiores com um número de elétrons quimicamente ativos maior do que algumas dezenas (KOHN, 1999).

A DFT original para sistemas quânticos é o método de Llewellyn Thomas e Enrico Fermi proposto em 1927, no qual a energia cinética do sistema de N elétrons é aproximada como um funcional explícito da densidade eletrônica, idealizado como um gás homogêneo de elétrons não interagentes em que os efeitos de troca e correlação eletrônica (XC, do inglês Exchange-Correlation) são negligenciados. No entanto esta teoria foi estendida por Paul Dirac 1930, que formulou uma aproximação local para a troca ainda usada até hoje (MARTIN, 2004). Segundo Walter Kohn (KOHN, 1999), apesar da impossibilidade de se aplicar a teoria de Tomas-Fermi-Dirac a sistemas químicos, o fato desta teoria considerar elétrons interagentes se movendo sob a influência de um potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ e ainda prover uma relação implícita deste potencial com a distribuição da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, levou-o a pensar na possibilidade de se estabelecer uma conexão entre ela e a teoria de Schrödinger. A princípio seria possível descrever exatamente a estrutura eletrônica de um sistema multieletrônico em termos da sua densidade $\rho(\mathbf{r})$. Vale citar que em um sistema molecular ou sólido na aproximação adiabática o potencial externo será definido pelo segundo termo da equação (3.2).

A complexidade numérica dos métodos focados na função de onda da equação (3.1) é evidente, mesmo em sistemas contendo um número pequeno de átomos nos quais os métodos pós-HF são factíveis. Além disso, a função de onda não é um observável, ela tem sua origem em um postulado da mecânica quântica como uma função que no problema multieletrônico depende de $3N$ variáveis espaciais além dos estados de spin dos elétrons (KOCH, 2001). Uma inspeção no Hamiltoniano da equação (3.2) revela que, além do potencial externo, a sua única dependência é com o número total de elétrons N do sistema, grandeza esta que imediatamente pode ser caracterizada pela integral

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad . \quad (3.5)$$

A função densidade eletrônica, além de ser um observável, é muito mais simples do que uma função de onda por depender apenas de um vetor posição \mathbf{r} . Ademais, cada um dos pontos de máximo de $\rho(\mathbf{r})$ assinalam as posições dos M núcleos do sistema e os respectivos números atômicos, o que define o termo do potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ do Hamiltoniano da equação (3.2).

A base da DFT é o artigo publicado por Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964 (HOHENBERG, 1964) no qual foram produzidos dois teoremas. O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma o seguinte: *Para qualquer sistema de partículas interagentes submetidas a um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, o potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ é determinado singularmente (exceto por uma constante) pela densidade de partículas $\rho_0(\mathbf{r})$ no estado fundamental ψ .* Em outras palavras, para um sistema multieletrônico submetido ao potencial dos núcleos de cargas opostas, existe uma relação unívoca e bijetiva entre este potencial e a densidade eletrônica no estado fundamental. Assim, é possível dizer que todas as propriedades deste sistema podem ser calculadas de alguma forma a partir da função densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. A prova deste teorema é dada pelos autores através de uma redução ao absurdo, mostrando de maneira bastante simples que não é possível que dois diferentes potenciais externos $V'_{ext}(\mathbf{r})$ e $V_{ext}(\mathbf{r})$ (dois sistemas diferentes) definam uma mesma densidade eletrônica de estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn nada mais é do que o princípio variacional para a densidade eletrônica: *Um funcional universal da energia $E[\rho(\mathbf{r})]$ em termos da*

densidade $\rho(\mathbf{r})$ pode ser definido, válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para qualquer $V_{ext}(\mathbf{r})$ particular, a energia do estado fundamental exata para o sistema é um mínimo global deste funcional, e a densidade $\rho(\mathbf{r})$ que o minimiza é a densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Esta é uma proposta do princípio variacional em termos de densidades tentativa ao invés de funções de onda tentativa em um espaço de densidades restrito pela condição expressa na equação (3.5). O funcional da energia pode ser escrito e particionado em termos compatíveis com os termos do Hamiltoniano da equação (3.2), desprezando o potencial V_{Nuc} , como

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{ne}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad . \quad (3.6)$$

O primeiro e o terceiro termo desta equação são independentes do sistema, ou seja, do potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$. O terceiro termo da equação (3.6) ainda pode ser dividido em duas partes e, assim como no método HF (consultar (MARTIN, 2004) ou (LEVINE, 2000)), o termo $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ é composto por uma estimativa da auto-interação entre as distribuições de carga que pode ser escrita como um somatório de Hartree

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad , \quad (3.7)$$

corrigida por um termo não clássico $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ que contém além desta correção, também a troca e a correlação coulombiana. Assumindo que o termo $T_e[\rho(\mathbf{r})]$ seja a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, a “responsabilidade” de corrigir esta aproximação também é passada para o termo $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Logo, é possível reescrever a equação (3.6) como

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{ne}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad . \quad (3.8)$$

O segundo termo depende do potencial V_{ext} e é definido como

$$E_{ne}[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad . \quad (3.9)$$

O primeiro e o terceiro termos da equação (3.8) são ditos universais, pois independem do sistema, e são conhecidos. O último termo também é universal porém desconhecido. Lembrando que todas as integrais acima são realizadas sobre o volume do sistema.

Para que toda a teoria descrita acima pudesse ser utilizada na prática, Walter Kohn e

Lu Jeu Sham em 1965 (KOHN, 1965) recorreram a um sistema auxiliar de elétrons não interagentes, como o proposto por Hartree, para resolver o problema do sistema real e inhomogêneo de elétrons interagentes. Sendo a energia cinética $T_e[\rho(\mathbf{r})]$ da equação (3.8) exata para um sistema de elétrons independentes, onde todas as interações são representadas por um potencial efetivo

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad , \quad (3.10)$$

a equação de Schrödinger pode ser utilizada para a determinação dos orbitais de Kohn-Sham (KS) φ_i de uma única partícula independente

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ef}\right]\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad . \quad (3.11)$$

As equações (3.11) de um sistema fictício de elétrons não interagentes podem ser resolvidas para os orbitais de KS, mas o efeito que se espera por se considerar um potencial efetivo nos respectivos Hamiltonianos é que a densidade

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i|^2 \quad (3.12)$$

seja a do sistema de elétrons interagentes. Os termos potenciais $V_{ext}(\mathbf{r})$ e $V_H(\mathbf{r})$ da equação (3.10) são as diferenciais funcionais $\delta E_{ne}/\delta\rho$ e $\delta E_H/\delta\rho$ do segundo e do terceiro termos da equação (3.8), as quais correspondem ao potencial externo que define o sistema e ao potencial de Hartree, respectivamente. O termo $V_{xc}(\mathbf{r})$ por enquanto é definido simplesmente como $\delta E_{xc}/\delta\rho$. As equações (3.10), (3.11) e (3.12) são conhecidas como as equações de Kohn-Sham e, como a densidade é requerida para o cálculo dos elementos de matriz de uma equação secular como a (3.4) ao mesmo tempo que a mesma densidade depende dos orbitais obtidos da solução da mesma equação secular, o procedimento deve ser realizado de forma autoconsistente, assim como no método HF.

Algumas diferenças entre o método autoconsistente na teoria HF e na DFT podem ser realçadas com o objetivo de tornar mais clara a vantagem que existe em se usar um software que implemente a DFT nos sistemas estudados nesta tese. Uma diferença marcante é que a DFT não contém aproximação alguma, ela em princípio é exata, enquanto a teoria HF é uma

aproximação por definição. Tudo depende de se saber como descrever a diferencial funcional $\delta E_{xc}/\delta\rho$ que é o potencial de XC $V_{xc}(\mathbf{r})$ da equação (3.10). Outra diferença é que o método HF otimiza a função de onda, enquanto a DFT otimiza a densidade eletrônica. Pode-se dizer que o operador da equação (3.11) é uma generalização do operador de Fock. Os elementos de matriz da equação secular de KS não dependem das chamadas integrais de dois elétrons do método HF, relacionadas à correlação Coulombiana e de troca. Todas as integrais descrevem a interação dos elétrons individuais com um potencial externo efetivo. Esta característica confere à DFT uma maior eficiência em termos de custo computacional.

3.1.2 Potenciais de troca e correlação

Toda a simplicidade por trás dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG, 1964) e das equações de KS (KOHN, 1965), que foram formuladas para a resolução de um problema tão intrincado, tem um custo que se reflete na complexidade que a definição do potencial $V_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}/\delta\rho$ da equação (3.10) pode exigir. A energia de XC pode ser descrita como um funcional local ou semilocal da densidade eletrônica. O êxito na simulação com a DFT de propriedades verificadas experimentalmente vai depender do perfil de $\rho(\mathbf{r})$ no sistema em questão e muitas vezes uma descrição mais simples de $V_{xc}(\mathbf{r})$ pode render resultados tão bons quanto os obtidos com um método pós-HF ou até mesmo versões mais elaboradas e custosas de $V_{xc}(\mathbf{r})$. Ao longo desta tese algumas versões do potencial de XC serão testadas em diferentes situações, evidenciando as falhas e propondo alternativas para o melhor aproveitamento possível dos dados teóricos que serão apresentados. Em um trabalho de pura modelagem como esta tese, diante do alto nível de entendimento e experiência exigidos para o desenvolvimento de um novo funcional e a sua implementação, a alternativa que se tem é a de realizar o maior número possível de testes para a escolha do funcional que melhor irá descrever o potencial de XC.

No artigo que deu origem as equações de KS (KOHN, 1965) os dois autores introduzem a serventia do modelo do gás de elétrons uniforme (GEU) ao descrever a XC no estudo de sistemas reais com densidade não homogênea. Neste sistema hipotético, os elétrons se movem sob a atuação de uma distribuição de carga positiva e uniforme, de modo que o

sistema total seja neutro. Tanto o número de partículas quanto o volume deste gás de elétrons tendem ao infinito, sendo que a sua razão $N/V = \rho(\mathbf{r})$ é constante em qualquer ponto do espaço. Neste âmbito, quanto mais homogênea for a densidade do sistema real que será estudado, mais simples deverá ser a descrição do potencial $V_{xc}(\mathbf{r})$ e mais local será a natureza dos efeitos da XC.

Antes de apresentar as aproximações para o potencial de XC a um nível que permita discutir os resultados que serão apresentados nas próximas seções deste documento, alguns conceitos importantes relacionados à densidade eletrônica devem ser introduzidos com o simples propósito de tornar mais clara a discussão de como os efeitos de XC foram abordados na definição destes potenciais. O primeiro conceito é o da densidade eletrônica vista como uma densidade de probabilidade de se encontrar um dos N elétrons do sistema multieletrônico no elemento de volume $d\mathbf{r}_1$, o que está de acordo com a equação (3.12). Em termos de spin-orbitais a densidade eletrônica pode ser reescrita como

$$\rho(\vec{r}) = \int \dots \int |\psi_i(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N)|^2 ds_1 d\vec{X}_2 \dots d\vec{X}_N \quad (3.13)$$

Onde \mathbf{X}_i são vetores que englobam as coordenadas espaciais \mathbf{r}_i e de spin s_i . Frisando que a integral múltipla é sobre todos os estados de spin e sobre todas as coordenadas espaciais exceto uma.

A definição da equação (3.13) pode ser estendida para a probabilidade de se encontrar não apenas um, mas dois dos N elétrons simultaneamente em duas unidades de volume $d\mathbf{r}_1$ e $d\mathbf{r}_2$ cada um, enquanto os outros $(N - 2)$ possuem posições e spins arbitrários. Esta informação está contida em uma grandeza positiva (assim como $\rho(\mathbf{r})$) denominada densidade de pares $\rho_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2)$ e é definida como

$$\rho_2(\vec{X}_1, \vec{X}_2) = \int \dots \int |\psi_i(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N)|^2 d\vec{X}_3 \dots d\vec{X}_N \quad (3.14)$$

A partir de uma descrição puramente estatística de $\rho(\mathbf{r})$ e $\rho_2(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2)$ um terceiro conceito fundamental para as aproximações do potencial de XC pode ser definido. Trata-se do *buraco de troca e correlação* $h_{xc}(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2)$, o qual contém a carga de um elétron (KOCH, 2001)

$$\int h_{XC}(\vec{X}_1; \vec{X}_2) d\vec{X}_2 = -1 \quad (3.15)$$

A ideia de um volume envolvendo um determinado elétron no qual a probabilidade de se encontrar um segundo elétron é mínima e aumenta com a distância entre estas duas partículas é bastante aceitável, considerando a correlação descrita pelo terceiro termo da equação (3.2). Em outras palavras o *buraco de troca e correlação* tem um sentido físico. Além disso, se o buraco da equação (3.15) assume um valor negativo enquanto a densidade da equação (3.13) é positiva, existe uma interação eletrostática atrativa entre estas duas entidades. O valor esperado do terceiro termo da equação (3.2) pode ser escrito como (KOCH, 2001)

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.16)$$

onde o primeiro termo descreve a interação eletrostática clássica de uma distribuição de carga com ela mesma, o qual contém uma auto-interação não física. Destaca-se que esta auto-interação também existe no método HF, porém esta é cancelada na contagem dos termos $i = j$ das integrais de Coulomb e de troca. Na DFT a correção para esta auto-interação, bem como para todos os outros efeitos de correlação mecânico-quânticos, está contida no segundo termo da equação (3.16), no qual é descrita a energia de interação entre uma densidade de carga e o *buraco de troca e correlação*. Assim, quanto melhor for a descrição de $h_{XC}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ em uma dada aproximação, melhores serão os resultados obtidos na simulação da estrutura eletrônica de um dado sistema.

O *buraco de troca e correlação* pode ser dividido em duas porções

$$h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = h_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2) + h_C(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \quad (3.17)$$

as quais contribuem para a integral (3.15) como

$$\int h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \int h_X(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 + \int h_C(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 + 0 \quad (3.18)$$

O primeiro termo da equação (3.17) é denominado *buraco de Fermi* e se aplica somente a elétrons de mesmo spin, ou seja, é uma consequência do princípio de Pauli. O segundo termo resulta da interação eletrostática e é chamado *buraco de Coulomb*. Na teoria

HF, enquanto o uso de um *determinante de Slater* permite considerar o termo $h_x(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$, o termo $h_c(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ é negligenciado.

A chamada Aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês Local Density Approximation) parte do princípio de que a energia de XC pode ser escrita como

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad , \quad (3.19)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de XC por partícula do GEU de densidade $\rho(\mathbf{r})$. Esta energia pode ser particionada em uma contribuição para a troca e outra para a correlação

$$\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_x(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad . \quad (3.20)$$

Historicamente, uma das primeiras propostas de se descrever a energia de um sistema de muitos elétrons interagentes como um funcional da densidade $\rho(\mathbf{r})$ foi no modelo conhecido como o de Thomas-Fermi-Dirac para o GEU. Conforme já citado anteriormente, apesar de não ter sido desenvolvido com foco na DFT, alguns aspectos deste modelo serviram de base para as primeiras tentativas de se descrever a troca e a correlação eletrônica. Mais especificamente, a expressão da energia de troca $\epsilon_x(\rho(\mathbf{r}))$ em função da densidade eletrônica utilizada na LDA provém de uma aproximação proposta por Slater em 1951 para a descrição do *buraco de Fermi* (KOCH, 2001)

$$\epsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{9}{8} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \alpha \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r}_1 \quad , \quad (3.21)$$

onde α é um parâmetro a ser ajustado. Já a energia de correlação $\epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$ normalmente utilizada na LDA foi parametrizada por John P. Perdew e Alex Zunger (PERDEW, 1981) utilizando uma amostragem de energias calculadas, a partir de um método Monte Carlo, para um GEU a várias densidades. A LDA pode ser definida para sistemas com diferentes densidades eletrônicas de spin (LSDA, do inglês Local Spin Density Approximation), na qual formalmente a equação (3.19) é reescrita como

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r} \quad . \quad (3.22)$$

Nestes sistemas o grau da polarização de spin é definido pela razão $(\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r}))/\rho(\mathbf{r})$.

Os avanços subsequentes na descrição da XC na DFT foram focados na otimização do termo $\epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$ da equação (3.20) e em estender a correção tanto para a troca quanto para a correlação considerando uma característica não local da densidade eletrônica: o seu gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$. O objetivo obviamente foi poder descrever melhor a inhomogeneidade de $\rho(\mathbf{r})$ e poder proporcionar uma maior abrangência da DFT no que diz respeito aos tipos de sistema que poderiam ser estudados com esta teoria. O passo natural neste sentido seria expandir o gradiente em uma série e assim poder considerar valores da densidade em mais de uma única posição. Esta abordagem é conhecida como a Aproximação do Gradiente Expandido (GEA, do inglês Gradient Expansion Approximation) e não surtiu o efeito desejado. Nas primeiras descrições analíticas da inhomogeneidade da densidade, testes numéricos para sistemas atômicos mostraram que termos de segunda ordem do gradiente proporcionam uma correção moderada para $\epsilon_x(\rho(\mathbf{r}))$ da LDA, mas pioraram muito a energia de XC da LSDA. Estes resultados estão relacionados com algumas inconsistências decorrentes das descrições dos termos de primeira e segunda ordem da expansão do gradiente, como por exemplo a violação das regras descritas pelas equações (3.15) e (3.18) inerentes ao *buraco de troca e correlação* (PERDEW, 2003).

A partir da década de 1960, uma série de correções pragmáticas da GEA levaram a propostas de métodos classificados como Aproximações do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês Generalized Gradient Approximations). Assim, o funcional de XC da equação (3.22) pode ser reescrito como

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta, \dots) d\vec{r} \quad . \quad (3.23)$$

e a função f é definida de modo a obedecer todos os critérios não satisfeitos pela GEA. A eficiência dos diferentes métodos GGA são garantidas (para o caso de sistemas sem polarização de spin) através da definição de um fator de aprimoramento $F_{xc}(r_s, s)$ escrevendo

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x(\rho(\vec{r})) F_{xc}(r_s, s) d\vec{r} \quad , \quad (3.24)$$

onde s é uma medida adimensional do gradiente e r_s é o raio de Wigner-Seitz (SEMINARIO, 1995), o mesmo parâmetro utilizado por Slater para a descrição do *buraco de Fermi* e a energia de troca da equação (3.21), bem como o utilizado para definir as diferentes densidades

do GEU no método Monte Carlo para parametrizar $\epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$ na LDA (PERDEW, 1981).

Dentre os métodos tipo GGA, apenas os que serão adotados nesta tese serão discutidos. O primeiro é o PW91, proposto por John P. Perdew *et al.* (PERDEW, 1992b). Trata-se de uma abordagem não empírica na qual o fator de aprimoramento de troca $F_x(s)$ depende apenas da medida da variação da densidade porém com uma parametrização bastante complicada. A energia de correlação é dada por

$$E_c[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\epsilon_c(r_s, \xi) + H(t, r_s, \xi)] d\vec{r} \quad , \quad (3.25)$$

onde $\xi = (\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r}))/\rho(\mathbf{r})$ é a medida da polarização de spin e t é um outro termo adimensional que indica a intensidade da variação da densidade. A energia de correlação $\epsilon_c(r_s, \xi)$ foi proposta em 1992 por John P. Perdew e Yue Wang (PERDEW, 1992a) para o GEU. A função H contém vários parâmetros que permitem a correção da energia de correlação nos domínios de alta e baixa densidade. Apesar de não estar clara a razão física da função H na referência (PERDEW, 1992b), o excesso de parâmetros do PW91 é uma das justificativas expostas por John P. Perdew, Kieron Burke e Mathias Ernzerhof ao apresentarem em 1996 uma versão mais simplificada desta GGA conhecida como PBE (PERDEW, 1996). O fator de aprimoramento de troca $F_x(s)$ foi definido de uma maneira bem mais simples do que o PW91 conforme

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad . \quad (3.26)$$

O funcional da correlação tem o mesmo formato da equação (3.25) porém com uma função H bem mais simples. Em todo caso, os autores mostram que no regime de baixa densidade o fator de aprimoramento $F_{xc}(r_s, s)$ é exatamente o mesmo para o PW91 e para o PBE, tanto para $\xi = 0$ quanto para $\xi = 1$.

A simplicidade do PBE permitiu que Yingkai Zhang e Weitao Yang sugerissem, em um comentário publicado em 1998 (ZHANG, 1998), uma alteração nos “parâmetros” κ e μ , o que permitiu a definição de uma revisão denominada revPBE. Nesta nova versão, de uma maneira semi-empírica, foram apresentadas energias mais exatas para átomos e moléculas covalentes. Em uma resposta ao comentário, os autores do funcional PBE (PERDEW, 1998)

advertiram que, apesar dos resultados refinados alcançados com a versão modificada do funcional, a versão original é quase ideal e amplamente aplicável tanto em trabalhos de química quântica quanto em trabalhos na área da física da matéria condensada. Além de alguns resultados deste presente trabalho que serão discutidos em seções seguintes, o revPBE já foi reportado como um funcional que frequentemente conduz a distâncias intermoleculares excessivamente extensas e energias de ligação pouco acuradas (KLIMES, 2012).

Em suma, no pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009) utilizado nesta tese para todos os cálculos de estrutura eletrônica, tanto na LDA quanto nos métodos tipo GGA: PW91, PBE e revPBE, o termo de troca local utilizado é o definido na equação (3.21) com o parâmetro $\alpha = 2/3$. O termo que descreve a correlação local na LDA é o parametrizado por John P. Perdew e Alex Zunger (PERDEW, 1981), enquanto para os três tipo GGA é a energia de correlação parametrizada por John P. Perdew e Yue Wang (PERDEW, 1992a) para o GEU. As correções para o gradiente nos termos de XC semilocal do PW91 e do PBE são as descritas nos respectivos artigos (PERDEW, 1992b) e (PERDEW, 1996). Finalmente os termos do revPBE são exatamente os mesmo do PBE, exceto pela correção para o gradiente no termo de troca semilocal.

3.1.3 Forças de dispersão na DFT

De acordo com a IUPAC (IUPAC, 1997), as forças de van der Waals podem ser atrativas ou repulsivas. Elas são as forças que existem entre moléculas (ou entre grupos em um mesmo sistema molecular) que não as ligações covalentes ou interações eletrostáticas entre íons. Complementando, o termo forças de van der Waals abrange interações entre dois dipolos permanentes, um dipolo induzido e outro permanente ou então entre dois dipolos induzidos. Na última situação, as forças de interação advêm da polarização mútua entre duas entidades apolares e são chamadas forças de dispersão de London.

Na contextura da DFT, as forças de dispersão podem ser consideradas como todas as interações que não são bem reproduzidas nas aproximações padrão do funcional de XC. A deficiência da DFT em não reproduzir bem as propriedades de complexos de van der Waals atômicos ou moleculares, bem como da matéria dispersa em geral como materiais lamelares,

cristais poliméricos ou orgânicos já é bem estabelecida na literatura (DION, 2004; KLIMES, 2012). Esta característica não pode ser considerada uma falha das aproximações, mas sim da própria definição do método, visto que flutuações na densidade eletrônica não foram contempladas na DFT. Ademais, nos funcionais tipo GGA a energia de XC depende de uma descrição semilocal do gradiente de $\rho(\mathbf{r})$ e as interações atrativas ou repulsivas entre duas moléculas, por exemplo, vai depender de uma sobreposição das respectivas densidades eletrônicas. As curvas de interação simuladas com o PBE para um dímero de Kr reproduz um decaimento exponencial em vez do esperado proporcional a $-1/r^6$ (KLIMES, 2012).

Nesta tese dois diferentes modos de se descrever as forças de van der Waals disponíveis no pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009) foram testadas e comparadas com os funcionais GGA. O primeiro e mais simples deles foi proposto por Stefan Grimme em 2006 (GRIMME, 2006) e é usualmente denominada DFT-D (DFT com dispersão). A proposta é corrigir a energia calculada com uma GGA escolhida com um termo empírico que descreve a dispersão de acordo com

$$E_{DFT-D} = E_{GGA} + E_{disp} \quad , \quad (3.27)$$

sendo definida como

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad . \quad (3.28)$$

Nesta expressão s_6 é um fator de escala que depende da GGA utilizada, o somatório é sobre os M núcleos do sistema, C_6^{ij} é um parâmetro empírico para o ajuste da dispersão para um par de átomos ij e R_{ij}^6 é a distância interatômica. Para distâncias interatômicas muito pequenas a correção do termo $-1/r^6$ de E_{disp} diverge consideravelmente (KLIMES, 2012) e por isso deve ser amortecida pela função $f_{dmp}(R_{ij})$ definida como

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_v-1)}} \quad , \quad (3.29)$$

onde d é um parâmetro de ajuste e R_v é a soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos, os quais foram obtidos a partir de cálculos HF restrito para camada aberta (restrito pois cada orbital espacial está associado a dois elétrons com spins diferentes) e foram

reportados na mesma publicação (GRIMME, 2006) para os elementos entre H e Xe. Este método foi adaptado para sistemas periódicos (os quais serão discutidos na próxima seção) e otimizado para o funcional PBE por Barone *et al.* (BARONE, 2009). No pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009) é possível manipular o fator s_6 , cujo valor padrão de 0,75 é dito bom para o PBE. Já o parâmetro d é definido como 20 e só pode ser redefinido mediante alteração do código fonte e recompilação do programa.

O método semi-empírico descrito acima trata as interações de dispersão ocorrendo diretamente entre núcleos via potenciais determinados empiricamente. No entanto, a origem correta das forças é eletrostática e resulta de uma variação na densidade de carga nas partes envolvidas (THONHAUSER, 2007). A segunda alternativa para incluir as interações de dispersão na DFT é fundamentada na proposta reportada por Dion *et al.* (DION, 2004), na qual as relações de dispersão seriam obtidas de modo autoconsistente a partir da densidade eletrônica. Este funcional não local tipo van der Waals alcunhado vdW-DF, pode ser escrito na sua forma mais simples como

$$E_c^{nl}[\rho(\vec{r})] = \int \int \rho(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad . \quad (3.30)$$

Onde $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é uma função que depende de $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, das densidades eletrônicas nos pontos \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 e dos respectivos gradientes. O perfil de $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ deve ser tal que o seu valor seja zero para qualquer sistema com densidade constante e deve descrever corretamente a dependência r^{-6} para grandes distâncias de separação (ROMÁN-PÉREZ, 2009). O funcional de XC não local proposto é genérico no que diz respeito à geometria do sistema e consiste das seguintes contribuições

$$E_{xc}^{nl}[\rho(\vec{r})] = E_x^{revPBE}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{nl}[\rho(\vec{r})] \quad . \quad (3.31)$$

De acordo com os autores, o revPBE fornece a correção semilocal ao termo de troca mais adequada do que a do PBE ou PW91. As interações de van der Waals são resultado de um efeito de correlação eletrônica e portanto o termo de troca semilocal da GGA utilizada na equação (3.31) não deve prever nenhuma ligação substancial em complexos de van der Waals, como dímeros de gases nobres por exemplo. Dion *et al.* (DION, 2004) reportaram que o revPBE se encaixa satisfatoriamente nesse quesito, o que não é verdade para o PW91. O

segundo termo da equação (3.31) também é semilocal e trata-se da energia de correlação parametrizada por John P. Perdew e Yue Wang (PERDEW, 1992a) para o GEU. O último termo é a correção não local cuja expressão analítica foi definida no trabalho de Dion *et al.* (DION, 2004), a partir do qual Thonhauser *et al.* (THONHAUSER, 2007) derivaram o potencial correspondente $V_c^{nl} = \delta E_c^{nl} / \delta \rho$.

No pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009) o funcional vdW-DF é utilizado da seguinte maneira: a troca e a correlação local é definida exatamente a mesma do PBE (ou do revPBE) e a troca semilocal é a do revPBE. Não é computada nenhuma correção semilocal à correlação, ela é simplesmente substituída pela correção não local da equação (3.30). De acordo com Dion *et al.* (DION, 2004), a equação (3.30) pode ser reescrita como

$$E_c^{nl}[\rho(\vec{r})] = \int \int \rho(\vec{r}_1) \varphi(q_1, q_2, r_{12}) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \quad (3.32)$$

Onde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, e q_1, q_2 são valores de um funcional universal $q_0[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$, avaliado em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . Assim, a contribuição não local foi implementada de acordo com o método proposto por Guillermo Román-Pérez e José M. Soler (ROMAN-PÉREZ, 2009), no qual é possível aproximar $\varphi(q_1, q_2, r_{12})$ a partir de uma tabela de interpolação fixa para vários valores de q_i .

3.1.4 A DFT aplicada ao estado sólido

Em um sólido cristalino perfeito os elétrons estão confinados a um potencial periódico e as funções de onda das equações (3.11) assumem a forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tem a periodicidade do sistema

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (3.33)$$

onde \mathbf{r} é um vetor posição no espaço real e \mathbf{k} um vetor posição no espaço recíproco. O índice de banda n será discutido mais adiante. O potencial efetivo, por ser periódico, deve ser tal que

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ef}(\vec{r} + \vec{R}) . \quad (3.34)$$

Onde \mathbf{R} é um vetor da rede de Bravais. E o mesmo vale para a função $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad , \quad (3.35)$$

para todos os vetores \mathbf{R} . As equações (3.33) e (3.35) implicam que

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad . \quad (3.36)$$

Esta afirmação é conhecida como o *teorema de Bloch* e sua prova pode ser verificada em (ASHCROFT, 1976). Assim, a onda plana $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ pode ser encarada como o auto-valor do operador de translação no espaço real e tais elétrons (independentes e submetidos a um potencial efetivo periódico) são chamados *elétrons de Bloch*. O vetor \mathbf{k} , que é uma combinação linear dos vetores da base do espaço recíproco, é chamado *vetor de onda de Bloch* e pode estar confinado à primeira zona de Brillouin (IBZ, do inglês First (I) Brillouin zone), pois qualquer outro vetor \mathbf{k}' do espaço recíproco fora da IBZ pode ser escrito em termos de um vetor da rede recíproca \mathbf{G} . Os autovalores de (3.33), para um índice de banda n fixo, também são periódicos e os níveis de energia são descritos em termos de uma família de funções contínuas $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$. A informação contida nestas funções é chamada de *estrutura de bandas* do sólido.

Ao contrário de um sistema molecular, simular a estrutura eletrônica de um sólido periódico e perfeito depende de descrever um sistema com infinitos elétrons interagentes sob a influência de infinitos núcleos. Alertando que o sólido cristalino perfeito é uma abstração na qual características inerentes às amostras reais, como as superfícies e os defeitos no interior do sólido, são ignoradas. Esta aproximação também é adotada no modelo matemático por trás dos métodos de cristalografia por difração de raios X. A função de onda de cada um dos “infinitos” elétrons deve se estender por todo o espaço do sólido e o *teorema de Bloch* permite que este problema seja resolvido limitando-se apenas ao número de elétrons dentro do modelo de célula cristalográfica do cristal.

Por ser periódica, obedecendo a equação (3.35), a função $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ pode ser representada por uma série de Fourier discreta em termos de componentes definidos no espaço recíproco restritos aos vetores $\mathbf{k} = \mathbf{G}$ (MARTIN, 2004)

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,G} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad . \quad (3.37)$$

Assim, a equação (3.33) fica

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,(\vec{k}+\vec{G})} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} . \quad (3.38)$$

Onde $C_{n,(\vec{k}+\vec{G})}$ é o coeficiente de uma onda plana com energia cinética $(\hbar^2/2m)(\vec{k} + \vec{G})^2$. A equação (3.38) mostra que, diferentemente do gás de elétrons livres no qual o momento linear de um elétron é definido por $\hbar\mathbf{k}$ (ASHCROFT, 1976; KITTEL, 2006), um *elétron de Bloch* tem o estado definido por uma combinação linear de infinitas ondas planas (em princípio), cada uma com um momento linear definido por $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{G})$.

O problema de descrever os estados de infinitos elétrons foi substituído por um problema de usar a equação (3.38) para definir os estados dos elétrons contidos na célula unitária do cristal. No entanto, cada elétron agora tem o seu estado definido por uma banda que assume diferentes valores de energia para um número infinito de vetores \mathbf{k} dentro da IBZ, e para cada um destes vetores a expansão da equação (3.38) está em termos de um infinito conjunto de ondas planas. Esta base pode ser truncada assumindo que ondas planas com energia cinética maiores do que um determinado valor não são relevantes para a simulação da estrutura eletrônica de um material. Isto é possível pois nem todos os estados eletrônicos precisam ser descritos explicitamente. Os elétrons com alta energia cinética são os elétrons que estão fortemente ligados ao núcleo (elétrons de caroço) e não contribuem para as ligações químicas. Os elétrons de valência (com menor energia cinética), ao contrário, devem ter os seus estados eletrônicos bem definidos para que a simulação seja bem sucedida. Nas próximas duas seções os métodos utilizados para remediar esta aproximação serão discutidos mais profundamente. Em síntese, basta assumir um valor de energia cinética de corte (E_{cut}) para definir uma esfera que conterá todas as ondas planas necessárias para que uma propriedade de interesse seja reproduzida satisfatoriamente. Geralmente, realizar um teste de convergência da energia eletrônica total em função de E_{cut} é suficiente.

Ainda existe um problema relacionado à necessidade de se considerar os infinitos vetores \mathbf{k} existentes dentro da IBZ. Desta maneira, a base de ondas planas da equação (3.38) continua sendo infinita mesmo com a escolha de E_{cut} . A solução é assumir a irrelevância de alguns pontos \mathbf{k} usando um determinado critério. A escolha do nível de discretização da IBZ pode ser realizada a partir de testes de convergência de modo similar ao feito para E_{cut} e vai

dependem do tipo de sistema. O método utilizado na presente tese é o proposto por Monkhorst e Pack em 1976 (MONKHORST, 1976), no qual os pontos mais importantes são escolhidos a partir de uma fórmula válida para qualquer cristal (MARTIN, 2004)

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G}_i, \quad (3.39)$$

onde $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ e os valores de N_i são definidos a partir de testes de convergência. Desta equação nota-se que os pontos escolhidos no espaço recíproco estão igualmente espaçados. Após a sua definição estes pontos opcionalmente podem ser deslocados da origem. Além disso, dependendo da simetria dos pontos escolhidos, estes podem receber um peso proporcional ao número de pontos equivalentes existentes.

A combinação da expansão dos estados eletrônicos em uma base de ondas planas descrita pela equação (3.38) com as equações de Kohn-Sham (3.11), resulta em uma formulação bastante vantajosa da DFT do ponto de vista computacional. Tal combinação resulta em (MARTIN, 2004)

$$\sum_{\vec{G}'} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{ef}(\vec{G} - \vec{G}') \right\} C_{n, (\vec{k} + \vec{G}')} = \epsilon_n(\vec{k}) C_{n, (\vec{k} + \vec{G})}. \quad (3.40)$$

Esta equação está definida para um dado vetor de onda \mathbf{k} e os elementos de matriz de uma equação secular como a equação (3.4) estão entre chaves. De acordo com a equação (3.34) o potencial efetivo também pode ser expressado por uma soma de componentes de Fourier e as dimensões do determinante secular são definidas pelo valor de E_{cut} . No processo de diagonalização as variáveis são os coeficientes das ondas planas $C_{n, (\mathbf{k} + \mathbf{G})}$ da equação (3.38), os quais são definidos no espaço recíproco. De acordo com a equação (3.40), a energia cinética é uma matriz diagonal no espaço recíproco, porém, para que a equação de Poisson possa ser utilizada com $\rho(\mathbf{G})$, é mais simples utilizar a definição de $\rho(\mathbf{r})$ no espaço real. Os cálculos da transformada de Fourier discreta e a sua inversa exigidos para o processo de diagonalização da equação (3.40) podem ser executados utilizando algoritmos de transformada de Fourier rápida, o que reduz consideravelmente o custo computacional. Esta característica também foi a responsável pelos cálculos com a DFT, base de ondas planas e condições periódicas de contorno terem se tornado praticamente o padrão para a simulação da estrutura eletrônica de

sólidos.

3.1.5 Pseudopotenciais

Na seção anterior, uma das aproximações que permitiram truncar a base de ondas planas expressa na equação (3.38) com base nas respectivas energias cinéticas, foi assumir que os elétrons de caroço não desempenham um papel importante na simulação da estrutura eletrônica de um sólido. Por estarem fortemente ligados ao núcleo, tais elétrons não participam das ligações químicas, ao contrário dos elétrons de valência, cujos orbitais irão apresentar uma maior sobreposição com os orbitais dos elétrons de valência de um átomo vizinho. Assim, apenas os estados dos elétrons considerados quimicamente ativos para um determinado núcleo do sistema seriam descritos por uma expansão de ondas planas com energia cinética mais baixas, ou seja, por uma base finita.

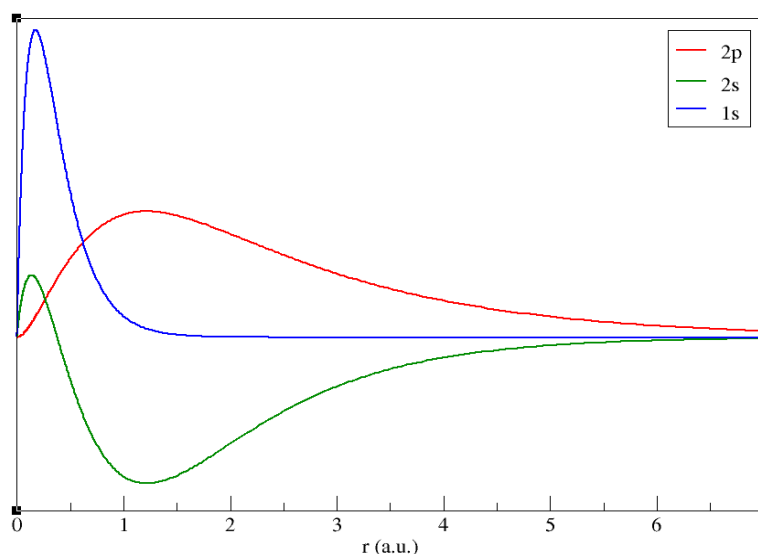


Figura 3.1 Orbitais atômicos (parte radial) de um átomo de carbono no vácuo calculados com o revPBE.

Na Figura 3.1 são apresentados os orbitais (apenas a parte radial) de um átomo de carbono no vácuo, o qual possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. O orbital 1s é bastante localizado e o seu perfil, com uma única oscilação aguda perto do núcleo, irá requerer uma base de ondas planas muito grande simplesmente para simular o seu efeito sobre os estados 2s

e 2p, os quais irão realmente participar das ligações químicas e formar os orbitais híbridos sp^3 no gás metano por exemplo. As oscilações garantem a ortogonalidade entre os estados de valência e os de caroço (FUCHS, 1999). Na região de caroço, a energia cinética dos estados de valência deve ser alta de modo a cancelar o potencial coulombiano. Assim, o estado de caroço 1s poderá ser removido do cálculo, porém, a sua influência sobre os estados de valência deverá ser introduzida de uma outra maneira. O perfil do estado 2s, apesar de um pouco mais suave, apresenta oscilações próximas ao núcleo que também irão exigir uma base de ondas planas de extensão considerável. Como este estado não pode ser preterido no cálculo, uma estratégia deve ser formulada para que o número de componentes de Fourier na equação (3.38) seja o menor possível. Novamente uma abordagem aparentemente simples de um problema complexo, que é o caso de se adotar uma base de ondas planas em conjunto com a DFT para descrever a estrutura eletrônica de sistemas periódicos, só será eficaz se acompanhada de medidas pragmáticas.

Os esforços focados na solução deste problema fazem parte de um campo muito ativo na área da física da matéria condensada. A estratégia basicamente consiste em isolar a contribuição essencial dos orbitais de valência ao problema da simulação da estrutura eletrônica tomando como referência características das ligações atômicas (distâncias e energias). A interação iônica entre os elétrons de valência e os elétrons de caroço mais o núcleo é descrita por um pseudopotencial, o qual deve reproduzir o potencial verdadeiro na situação em que todos os elétrons são considerados a partir de uma determinada distância do núcleo chamada raio de corte (r_c). Os orbitais dos elétrons remanescentes também são substituídas por pseudo-orbitais φ_l^{PS} , que são mais suaves (sem nenhuma oscilação) abaixo de r_c . Entretanto, acima de r_c , tais pseudo-orbitais devem reproduzir os orbitais genuínos φ_l^{AE} e suas relações com os estados de caroço mesmo sem as oscilações próximas ao núcleo. Uma observação: ao longo do texto, os orbitais φ_l^{PS} ou φ_l^{AE} representam a parte radial da função de onda de um elétron com número quânticos n e l , como por exemplo os orbitais 1s, 2s e 2p da Figura 3.1. A grande vantagem do uso de pseudopotenciais é a possibilidade de poder trabalhar com uma base de ondas planas menor e obter resultados tão satisfatórios quanto os alcançados em um possível cálculo considerando todos os elétrons (AE, do inglês All-Electron calculation).

Uma das primeiras aplicações de potenciais simplificados para a simulação da estrutura eletrônica de sólidos data da década de 1960 (COHEN, 1966), porém estes primeiros resultados foram obtidos a partir de parametrizações empíricas *ad hoc* das estruturas de bandas de uma série de materiais. Pseudopotenciais *ab initio* derivados de uma configuração eletrônica de referência (o estado fundamental de um átomo no vácuo) e aptos a serem transferidos para o cálculo autoconsistente da estrutura eletrônica de sistemas mais complexos, foram introduzidos mais de uma década depois por Hamann *et al.* (HSC) (HAMANN, 1979). A transferibilidade deste tipo de pseudopotencial dito de norma conservada (NCP, do inglês Norm-Conserving Pseudopotentials), fica garantida diante de quatro pré-requisitos:

- I. Os autovalores de φ_i^{AE} e de φ_i^{PS} devem ser os mesmos para uma dada configuração de referência.
- II. As funções φ_i^{AE} e φ_i^{PS} devem coincidir além de r_{cut} .
- III. As integrais de 0 a r das densidades de carga obtidas a partir de φ_i^{AE} e de φ_i^{PS} devem concordar para $r > r_{\text{cut}}$ e para cada estado de valência (conservação da norma).
- IV. As derivadas logarítmicas de φ_i^{AE} e φ_i^{PS} , assim como primeiras derivadas com relação à energia das respectivas derivadas logarítmicas devem ser muito parecidas para $r > r_{\text{cut}}$.

Os itens (I) e (II) simplesmente vem do fato de que o NCP é igual ao potencial atômico do cálculo AE fora da região de caroço no sistema de referência. Já as propriedades (III) e (IV) dizem respeito à transferibilidade do pseudopotencial. O item (III) assegura que a carga total (Q_i) na região de caroço é correta e que a normalização do orbital φ_i^{PS} resulta em um pseudopotencial esfericamente simétrico que poderá ser transferido para um ambiente mais complexo. O item (IV) está associado a um resultado previsto: quando transferidos do ambiente no qual o NCP foi gerado para um ambiente de aplicação como uma molécula ou um sólido, as autofunções e os autovalores de energia dos elétrons de valência mudam. Um pseudopotencial que satisfaça as condições descritas neste item deve ser capaz de reproduzir estas mudanças linearmente com as mudanças no potencial autoconsistente (MARTIN, 2004).

As derivadas logarítmicas de φ_l^{AE} e φ_l^{PS} devem concordar rigorosamente em um intervalo de energia no qual os estados de valência são esperados a formar bandas ou orbitais moleculares, aproximadamente ± 2 Ry em torno dos autovalores atômicos de valência (FUCHS, 1999).

Na prática, o processo da construção de um pseudopotencial *ab initio* tem início no cálculo de todos os elétrons em um átomo isolado. Neste caso o potencial exercido pelo núcleo sobre os elétrons é esfericamente simétrico e igual a $-Z/r$ e a equação (3.11) pode ser escrita como

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ef} \right] \varphi_l^{AE} = \epsilon_l^{AE} \varphi_l^{AE} . \quad (3.41)$$

Definida uma aproximação para a XC esta equação é resolvida e os orbitais φ_l^{AE} são obtidos, bem como os seus autovalores de forma autoconsistente. Em elementos pesados, os elétrons de caroço possuem uma energia cinética muito elevada e a equação (3.41) pode não ser capaz de descrever apropriadamente o efeito dos elétrons de caroço sobre os elétrons de valência. Portanto, este cálculo AE pode ser realizado considerando os efeitos relativísticos por completo resolvendo a equação de Dirac ou de uma maneira aproximada utilizando um operador de energia cinética *escalar-relativístico*. Neste caso as funções de onda radiais são autofunções da equação de Schrödinger *escalar-relativística* e (FUCHS, 1999). Os estados de valência são então identificados e, para cada momento angular, os orbitais φ_l^{PS} podem ser construídos de diferentes maneiras, como por exemplo pelo método de Kerker (KERKER, 1980) utilizado por David Vanderbilt em (VANDERBILT, 1990). Na sequência a equação de Schrödinger (3.41) é invertida e resolvida para os estados de valência φ_l^{PS} , com o objetivo de se obter o pseudopotencial “blindado” V_{bl} (o termo screened é o mais utilizado nas publicações relacionadas). Este pseudopotencial é então “desblindado” (unscreened) subtraindo-se a contribuição vinda dos potenciais de Hartree e de XC (V_{val}), os quais estão contidos em V_{ef} da equação (3.41), para finalmente alcançar

$$\hat{V}_l^{PS} = \hat{V}_{bl} - \hat{V}_{val} , \quad (3.42)$$

para cada momento angular l . Ressaltando o potencial de Hartree apresenta uma dependência linear com a densidade eletrônica, o que não é verdade para o potencial de XC e tal característica pode comprometer a transferibilidade do pseudopotencial. Este problema pode

ser remediado através da definição de um potencial de XC efetivo e tal medida é conhecida como *correção não linear de caroço* (MARTIN, 2004).

Uma característica que diferencia os NCPP propostos por HSC (HAMANN, 1979) do que tinha sido feito até então, é o tipo de pseudização no que diz respeito a dependência do pseudopotencial com l . Em trabalhos precedentes, todos os elétrons “sentiam” o mesmo potencial e, por uma questão de terminologia, este tipo de pseudopotencial é normalmente denominado *local* em \mathbf{r} e l . No trabalho de HSC (HAMANN, 1979) os pseudopotenciais propostos são ditos *semilocais* (locais em \mathbf{r} e não locais em l) e os elétrons s , p e d “sentem” diferentes potenciais. Esta separação é possível devido à simetria esférica do sistema descrito pela equação (3.41) e o pseudopotencial *semilocal* pode ser escrito como

$$\hat{V}^{HSC} = \hat{V}_{loc} + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \hat{V}_l^{PS} \langle Y_{lm}| \quad . \quad (3.43)$$

Onde V_{loc} é uma função capaz de reproduzir o comportamento a longa distância do potencial real, Y_{lm} são os harmônicos esféricos normalizados. A equação (3.43) tende para $-Z/r$ quando $r > r_c$, onde ϕ_l^{PS} e ϕ_l^{AE} são idênticas. Na prática, o raio de corte é o parâmetro ajustável mais importante na otimização de um NCPP e ele deve ser definido de tal forma que englobe todos os máximos e mínimos das oscilações dos estados de valência. Como exemplo, definir $r_c = 1,2$ a.u. deve ser o valor mais adequado para o caso ilustrado na Figura 3.1. Esta aproximação descrita no método HSC consistiu um grande avanço nos esforços para que os cálculos com base de ondas planas e condições periódicas de contorno se tornassem cada vez mais acessíveis.

Um próximo passo importante foi o trabalho de Kleinman e Bylander (1982) (KB), no qual foram introduzidos os pseudopotenciais *não locais separáveis*. De acordo com os autores, em um cálculo envolvendo n_{pw} ondas planas $|\vec{k}\rangle$ e n_k pontos na primeira IBZ, o pseudopotencial da equação (3.43) gera elementos de matriz $\langle \vec{k} | \hat{V}^{HSC} | \vec{k}' \rangle$ responsáveis por uma demanda da solução numérica de $n_{pw}n_k(n_{pw} + 1)/2$ integrais para cada l . Isto acontece pois o operador de projeção do momento angular da equação (3.43) gera uma expressão contendo termos que dependem do ângulo entre os vetores \mathbf{k} e \mathbf{k}' de cada onda plana, ou seja, existe uma única variável radial para um par de ondas planas com variáveis angulares

independentes. Este problema foi resolvido com a proposta de que um pseudopotencial *não local separável* poderia ser definido como

$$\hat{V}^{KB} = \hat{V}_{loc} + \sum_{lm} \frac{|\varphi_{lm}^{PS} \hat{V}_l^{PS}\rangle \langle \hat{V}_l^{PS} \varphi_{lm}^{PS}|}{\langle \varphi_{lm}^{PS} | \hat{V}_l^{PS} | \varphi_{lm}^{PS} \rangle} . \quad (3.44)$$

Onde φ_l^{PS} são as pseudofunções que foram obtidas a partir de φ_l^{AE} . De acordo com os autores, os novos elementos de matriz $\langle \vec{k} | \hat{V}^{KB} | \vec{k}' \rangle$ diminuem a demanda para a solução de $n_{PW}n_k$ integrais para cada l . Visto que o operador da equação (3.44) gera expressões contendo produtos de integrais que não compartilham nenhuma variável.

O termo local V_{loc} nas equações (3.43) e (3.44) é comumente definido como um dos pseudopotenciais semilocais V_l^{PS} e a escolha inadequada de r_c e de V_{loc} pode resultar em estados eletrônicos não físicos normalmente referidos como *estados fantasmas*. Tal problema está ligado a separação do potencial local dos não locais feita no método KB. Estes estados podem ser identificados por desvios acentuados das derivadas logarítmicas dos pseudopotenciais em relação ao cálculo de todos os elétrons, ou também diferenças entre os respectivos espectros (FUCHS, 1999).

Uma observação que pode ser levantada ao se comparar os pseudopotenciais *não locais separáveis* com os *semilocais* é a redução do custo computacional observada ao se adotar o primeiro. A construção dos pseudopotenciais é um cálculo extremamente barato em termos de recursos computacionais, o problema está na utilização destes pseudopotenciais nos sistemas de interesse, nos quais se faz necessária a diagonalização da equação secular com elementos definidos na equação (3.40). Apesar de o número de ondas planas e de pontos \mathbf{k} na IBZ serem os mesmos, o método proposto por KB torna toda a parte do processo realizado no espaço real mais eficiente. Todos os códigos modernos disponíveis hoje, inclusive o pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009), trabalham com pseudopotenciais *não locais separáveis*.

O perfil do orbital 2p da Figura 3.1 torna a sua suavização pelo aumento de r_c bastante difícil devido a regra da conservação da norma. Para resolver este problema, David Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) apresentou uma estratégia cuja diretriz foi ignorar esta regra mediante

correções para o cálculo correto da densidade de carga. O resultado essencial desta abordagem é que os pseudo-orbitais poderiam agora ser construídos visando a otimização do processo de suavização. O que significa diminuir consideravelmente a base de ondas planas, tornando o cálculo muito menos dispendioso. Naturalmente, existe um preço a se pagar por tal benefício e neste caso é a complexidade que pode estar envolvida na criação deste tipo de pseudopotencial ultrasuave (USPP, do inglês *Ultrasoft Pseudopotentials*) garantindo a sua transferibilidade.

Enquanto na construção de um NCPP apenas um raio de corte poderia ser manipulado, no caso de um USPP existem três diferentes raios de corte. Os primeiros (r_{cl}) definem os pontos a partir dos quais cada φ_l^{AE} e φ_l^{PS} devem coincidir, ou seja, existe um r_{cl} para cada l e estes podem ser bem maiores do que o raio de corte de um NCPP. Um segundo raio de corte (r_{cloc}) define o limite no qual a parte não local do pseudopotencial deve atuar, a partir dele o pseudopotencial deve ser igual ao potencial real do cálculo AE. Finalmente um raio de corte R a partir do qual todas as propriedades AE e PS devem ser iguais. Esta mudança na complexidade de construção do pseudopotencial é resultado da possibilidade de se poder compensar a maior suavidade das pseudofunções através de uma funções auxiliares.

A parte separável do pseudopotencial da equação (3.44) pode ser definida sem que o cálculo dos potenciais semilocais V_l^{PS} sejam necessários, através da definição de novas funções auxiliares locais (pois desaparecem além do raio R)

$$\chi_{lm} = \{ \epsilon_l - [\hat{T} + \hat{V}_{loc}] \} \varphi_{lm}^{PS} . \quad (3.45)$$

Assim o operador da equação (3.44) pode ser reescrito como

$$\hat{V}^{KB} = \hat{V}_{loc} + \sum_{lm} \frac{|\chi_{lm}\rangle\langle\chi_{lm}|}{\langle\chi_{lm}|\varphi_{lm}^{PS}\rangle} . \quad (3.46)$$

Uma característica de um USPP é que as funções φ_l^{PS} podem ser repetidas na construção do operador da equação (3.46). Logo, para um mesmo l (o termo *l-channel* é o mais utilizado nas publicações relacionadas) mais de uma função de referência φ_i^{PS} é definida com diferentes energias de referência ϵ_i . Se for definida uma matriz $B_{ij} = \langle\varphi_i^{PS}|\chi_j\rangle$, pode-se assumir um novo conjunto de funções locais $|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij}|\chi_j\rangle$ e o operador (3.46) é reescrito como

$$\hat{V}^{KB} = \hat{V}_{loc} + \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad . \quad (3.47)$$

A parte não local do operador em (3.47) fica então escrita de uma forma generalizada e apropriada para alcançar o objetivo de compensar a violação da regra da conservação da norma.

Neste contexto, uma medida desta violação é calculada a partir da definição de funções de aumento da carga, dadas pela diferença das integrais da origem até o raio R

$$Q_{ij} = \langle \varphi_i^{AE} | \varphi_j^{AE} \rangle_R - \langle \varphi_i^{PS} | \varphi_j^{PS} \rangle_R \quad . \quad (3.48)$$

Sendo necessário $Q_{ij} = 0$ para que a norma seja conservada. Com a função (3.48) a conservação da norma pode ser recuperada a partir das φ_i^{AE} pela definição de um operador

$$\hat{S} = \hat{1} + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad , \quad (3.49)$$

o qual é diferente de 1 apenas dentro da esfera definida pelo raio R . Dadas estas definições a norma é conservada se $\langle \varphi_i^{PS} | \hat{S} | \varphi_i^{PS} \rangle_R = \langle \varphi_i^{AE} | \varphi_i^{AE} \rangle_R$. Finalmente, o operador generalizado da equação (3.47) é definido para um USPP como

$$\hat{V}^{USPP} = \hat{V}_{loc} + \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad . \quad (3.50)$$

Onde $D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}$.

O formalismo de um USPP envolve uma matemática mais complexa, a qual permite que este tipo de pseudopotencial possa ser de norma conservada de uma maneira generalizada. Apesar da dificuldade de se construir um USPP, existem várias opções muito bem testadas, as quais estão disponíveis para um número muito grande de elementos no pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009). De qualquer forma, o pacote também oferece uma ferramenta para a construção tanto de pseudopotenciais, utilizando procedimentos mais modernos que visam otimizar a convergência da base de ondas planas necessária para a simulação da estrutura eletrônica, como o de Rappe, Rabe, Kaxiras e Joannopoulos (RAPPE, 1990) ou o de Troullier e Martins (MARTINS, 1991) para NCPP.

3.1.6 O método PAW

O método PAW (do inglês Projector Augmented-Wave) foi proposto por Peter Blöchl em 1994 (BLÖCHL, 1994) como uma técnica que poderia ser aplicada aos cálculos DFT com

ondas planas e condições periódicas de contorno, produzindo resultados com eficiência e precisão tão boas ou até mesmo superiores aos obtidos até então com os pseudopotenciais USPP ou NCPP. Adicionalmente, o método seria capaz de prover acesso a todas as funções AE (incluindo as do caroço), uma característica imprescindível na simulação de certas propriedades do estado sólido que é completamente perdida com um USPP. Tudo isso em um cálculo envolvendo pseudofunções suaves sem nós na região de caroço.

O formalismo do método PAW apresenta características semelhantes às de um USPP, como projetores e funções auxiliares localizadas em uma região de caroço. A ideia básica é dividir a função $|\psi^{AE}\rangle$ em duas partes: (I) uma expansão parcial dentro de uma esfera centrada em cada núcleo (Ω_R) chamada de *região de aumento*; (II) uma parte fora de Ω_R que é expandida em uma base de ondas planas ou uma outra base qualquer. Assumindo um orbital de Kohn-Sham no sistema de interesse ψ^{AE} (diferente do orbital de Kohn-Sham φ_i^{AE} do cálculo AE para o átomo no vácuo), existe uma transformação T tal que

$$|\psi^{AE}\rangle = T|\psi^{PS}\rangle . \quad (3.51)$$

Esta transformação T é então definida como uma combinação de contribuições centradas nos átomos que atuam somente dentro de cada Ω_R

$$T = 1 + \sum_R \hat{T}_R , \quad (3.52)$$

ou seja, $T = 1$ fora de Ω_R . Logo, das equações (3.51) e (3.52) é notável que fora das regiões Ω_R de cada núcleo $\psi^{AE} = \psi^{PS}$. Assim como na construção de pseudopotenciais, o requisito básico para a definição da transformação T é o conjunto de funções parciais do cálculo de todos os elétrons φ_i^{AE} , o que é feito como no caso dos pseudopotenciais resolvendo a equação (3.41) para diferentes valores de energias de referência e possivelmente considerando mais de uma vez um mesmo “*l-channel*”. O índice i se refere aos números quânticos de momento angular l e m e também a um sítio atômico R . Também neste caso, a transformação surte o mesmo efeito $|\varphi_i^{AE}\rangle = T|\varphi_i^{PS}\rangle$. Estas pseudofunções parciais φ_i^{PS} são calculadas de maneira semelhante as dos pseudopotenciais, podendo haver algumas variações de acordo com o elemento químico. A partir delas, as pseudofunções ψ^{PS} do sistema podem ser definidas como uma combinação linear dentro de Ω_R

$$|\psi^{PS}\rangle = \sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle c_i \quad . \quad (3.53)$$

Das relações de transformação para ψ^{AE} e φ_i^{AE} mais a relação da equação (3.53), a qual também vale para ψ^{AE} , pode-se escrever

$$|\psi^{AE}\rangle = |\psi^{PS}\rangle - \sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle c_i + \sum_i |\varphi_i^{AE}\rangle c_i \quad . \quad (3.54)$$

Onde os coeficientes de expansão são os mesmos, definidos como o produto escalar $c_i = \langle p_i | \psi^{PS} \rangle$. As funções fixas p_i são chamadas de funções de projeção. Assim como as pseudofunções parciais φ_i^{PS} , elas também são funções tipo orbitais atômicos centradas no sítio R e devem satisfazer a condição de ortonormalidade $\langle p_i | \varphi_j^{PS} \rangle = \delta_{ij}$. Estas funções de projeção são calculadas para cada φ_i^{PS} e substituindo os coeficientes c_i nas equações (3.54) é possível identificar a transformação T da equação (3.52) como

$$T = 1 + \sum_i (|\varphi_i^{AE}\rangle - |\varphi_i^{PS}\rangle) \langle p_i | \quad . \quad (3.55)$$

Resumindo, o método PAW divide a estrutura eletrônica, que pode ser simulada com uma base de ondas planas, em uma parte deslocalizada e outra parte localizada nos núcleos. Para recuperar toda a informação AE, basta trocar a parte localizada PS pela parte localizada AE. Substituindo a equação (3.55) em (3.51) esta troca é expressa em termos das funções de onda parciais AE e PS e também dos projetores

$$|\psi^{AE}\rangle = |\psi^{PS}\rangle - \sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle \langle p_i | \psi^{PS} \rangle + \sum_i |\varphi_i^{AE}\rangle \langle p_i | \psi^{PS} \rangle \quad . \quad (3.56)$$

Os USPP podem ser considerados um caso especial do PAW pois no formalismo USPP, apresentado na seção anterior, os termos locais são computados apenas uma vez enquanto no PAW eles são atualizados durante o ciclo autoconsistente.

O operador de transformação da equação (3.52) também permite que sejam definidos pseudo-operadores \hat{A}^{PS} a partir de operadores AE \hat{A} , os quais tem a forma

$$\hat{A}^{PS} = \hat{A} + \sum_{i,j} |p_i\rangle (\langle \varphi_i^{AE} | \hat{A} | \varphi_j^{AE} \rangle - \langle \varphi_i^{PS} | \hat{A} | \varphi_j^{PS} \rangle) \langle p_j | + \Delta \hat{A} \quad . \quad (3.57)$$

Onde $\Delta \hat{A}$ é um termo adicional para operadores não locais, o qual é igual a zero para operadores locais ou semilocais como a energia cinética ou o projetor no espaço real.

3.1.7 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear e o método GIPAW

O magnetismo dos núcleos, mesmo não sendo tão proeminente quanto o procedente da configuração de spins eletrônicos em certos materiais, pode ser detectado em um número enorme de substâncias através da investigação da sua interação com campos magnéticos provenientes de uma fonte externa. O spin nuclear é uma propriedade intrínseca de cada núcleo na matéria. Entretanto, a presença de outros núcleos nas proximidades de um dado sítio atômico e também de elétrons com energia cinética relativamente alta (se comparada com a dos núcleos), produzem campos magnéticos internos ao material os quais impedem que o comportamento dos estados nucleares de um determinado isótopo seja único quando imerso em um campo magnético estático de origem externa \mathbf{B}_{ext} . Tal característica local, a uma escala de distância ordinariamente submolecular, define o ambiente químico de um núcleo e é explorada na espectroscopia de NMR com a finalidade de se obter informações estruturais de amostras em diferentes estados da matéria.

Na espectroscopia de NMR é a componente magnética da radiação eletromagnética em uma região de radiofrequência (de 10^6 Hz a 10^{10} Hz) que interage com a matéria, promovendo a transição entre estados de spin nucleares com níveis de energia quantizados. Um outro ponto dessemelhante das espectroscopias convencionais é que sem a influência do campo \mathbf{B}_{ext} tais estados são degenerados. De acordo com a mecânica quântica, assim como os elétrons, assume-se que os núcleos possuam um momento angular total de spin associado com valores na forma $[m_l(m_l + 1)]^{1/2}\hbar$, onde m_l é o número quântico de spin nuclear. Se para os elétrons o número quântico de spin pode assumir apenas valores $+1/2$ e $-1/2$, para os núcleos esta multiplicidade pode ser igual a $(2I + 1)$. O número I de um determinado isótopo indica o resultado da combinação dos estados de spin dos seus prótons e nêutrons, cujos números quânticos de spin também podem assumir apenas valores $+1/2$ e $-1/2$. Dependendo desta combinação o spin nuclear total I pode ser um número inteiro ou semi-inteiro, sendo os mais comuns para o estado fundamental de alguns isótopos 0 , $1/2$, 1 , $3/2$ e $5/2$. Como um spin de um próton não pode “cancelar” o spin de um nêutron, apenas núcleos com um número ímpar de pelo menos uma destas partículas são visíveis ao NMR, ou seja, isótopos com $I = 0$ como o ^{12}C ou o ^{16}O não contribuem para o sinal de uma dada amostra. O *efeito Zeeman nuclear* é

resultado da presença do campo \mathbf{B}_{ext} e o grau de separação dos $(2I + 1)$ níveis energéticos de spin nucleares depende da intensidade deste campo magnético e também da constante giromagnética γ do isótopo. Os valores desta constante são tabelados e podem ser encontrados em livros texto como a referência (MACOMBER, 1998).

O processo de separação dos $(2I + 1)$ níveis de energia

$$E_{m_I} = -m_I \frac{\gamma \hbar \vec{B}_{ext}}{2\pi} \quad (3.58)$$

é descrito levando em consideração o efeito do alinhamento dos momentos magnéticos nucleares $\boldsymbol{\mu}$ com \mathbf{B}_{ext} em um movimento de precessão com um ângulo característico para cada nível, o qual resulta em uma magnetização líquida paralela a \mathbf{B}_{ext} . Ressaltando que, se existe um momento angular de spin nuclear, também deve haver um momento magnético nuclear, já que o núcleo não é uma partícula neutra. A constante de proporcionalidade entre os momentos angular e magnético nuclear é constante giromagnética γ na equação (3.58). A frequência do movimento de precessão é chamada *frequência de Larmor* e é definida em radianos como

$$\omega = \gamma B_{ext} \quad (3.59)$$

As transições entre os estados de spin ocorrem quando um segundo campo magnético variável com o tempo \mathbf{B}_{rf} , muito menos intenso do que \mathbf{B}_{ext} e perpendicular a este campo, entra em contato com a amostra. A origem de \mathbf{B}_{rf} é uma fonte de radiação com frequência na região das ondas de rádio e, se for assumido que a direção de \mathbf{B}_{ext} seja o eixo z , o campo \mathbf{B}_{rf} oscila com a frequência ω_{rf} da radiação eletromagnética no plano xy . A absorção da energia irá ocorrer quando ω_{rf} for igual a *frequência de Larmor* ω . O resultado é a excitação de determinados estados nucleares e a formação de uma magnetização líquida oscilante com frequência ω_{rf} no eixos x e y . O processo de relaxação destes estados excitados por \mathbf{B}_{rf} é detectado pelo decaimento exponencial desta magnetização induzida e é conhecido como FID (do inglês, Free Induction Decay). Cada sinal de FID é detectado em função do tempo e pode ser convertido para um domínio de frequências.

A descrição semiclassical apresentada acima permite uma compreensão da origem do sinal NMR e é muito útil para a interpretação dos espectros observados levando em conta a

duração dos eventos envolvidos (equilíbrio térmico, excitação e relaxação dos estados de spin nucleares) e também o perfil dos sinais observados em função da frequência. Mais detalhes estão disponíveis em livros texto como as referências (LEVITT, 2008; MACOMBER, 1998). No entanto, um espectro de NMR pode ser extraordinariamente rico em informações sobre a dinâmica dos spins nucleares a ponto de tornar a sua interpretação ambígua ou até mesmo impossível sem que se recorra a técnicas auxiliares. Tal resultado aparentemente caótico provém do fato de que os núcleos ativos possuem, além de um momento magnético, uma distribuição de carga elétrica que nem sempre é simétrica. Isto significa que o movimento destes núcleos sofrem influência de campos elétricos e campos magnéticos de origens interna e externa à amostra. Neste âmbito, a definição de um Hamiltoniano contendo aproximações como a *de Born-Oppenheimer* permitiu descrever esta dinâmica nuclear, proporcionando a possibilidade de manipular as condições da medida experimental tornando a interpretação de um espectro de NMR mais tangível. Uma discussão detalhada de todas as aproximações envolvidas podem ser encontradas nas referências (DUER, 2002; FREUDE, 2000; LEVITT, 2008).

A dinâmica dos momentos magnéticos de spin sofre influência das denominadas interações de spin nuclear, as quais são responsáveis pelos efeitos de deslocamento químico e de acoplamento observados nos espectros. Os efeitos de acoplamento são classificados de acordo com a origem da interação e são definidos como o acoplamento quadrupolar e o acoplamento escalar (ou dipolar), o qual pode também ser classificado como heteronuclear ou homonuclear. O Hamiltoniano de spin total é definido como

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{DQ} + \hat{H}_D + \hat{H}_J + \hat{H}_Q \quad , \quad (3.60)$$

O primeiro termo \hat{H}_Z descreve a interação *Zeeman nuclear* da equação (3.58). O termo \hat{H}_{DQ} está relacionado com a influência do campo magnético local $\mathbf{B}_{loc}(\mathbf{r})$ na dinâmica nuclear, o qual leva ao surgimento dos deslocamentos químicos. Sendo que $\mathbf{B}_{loc}(\mathbf{r})$, por sua vez, foi gerado na posição \mathbf{r} do núcleo devido à existência de uma corrente induzida pelo campo magnético externo \mathbf{B}_{ext} . Os termos \hat{H}_D e \hat{H}_J descrevem as interações com dipolos magnéticos de núcleos vizinhos e finalmente o termo \hat{H}_{DQ} está associado com a influência do EFG na dinâmica dos momentos magnéticos de spin de núcleos com $I > 1/2$. Nestes núcleos, possuem

uma distribuição não esférica de cargas e conseqüentemente um momento de quadrupolo elétrico (intrínseco e não induzido) capaz de interagir com variações do campo elétrico existentes na região do núcleo.

Da equação (3.58), o operador \hat{H}_Z é definido como

$$\hat{H}_Z = -\hat{\mu} \cdot \vec{B}_{ext} = -\gamma \hbar \hat{I} \cdot \vec{B}_{ext} = -\gamma \hbar \hat{I}_z B_{ext} \quad . \quad (3.61)$$

Onde μ é o operador momento magnético nuclear e \hat{I} é o operador de spin nuclear. Como por convenção \mathbf{B}_{ext} é aplicado na direção z , o operador \hat{H}_Z pode ser definido em termos do operador para a componente z do spin nuclear \hat{I}_z , cuja autofunção é uma função de onda de spin nuclear. De uma maneira generalizada, qualquer campo magnético local (na posição nuclear \mathbf{r}) $\mathbf{B}_{loc}(\mathbf{r})$ pode ser escrito como

$$\vec{B}_{loc}(\vec{r}) = \tilde{\mathbf{A}}(\vec{r}) \cdot \vec{\mathbf{J}} \quad . \quad (3.62)$$

Onde o vetor genérico \mathbf{J} define a grandeza física que dá origem a $\mathbf{B}_{loc}(\mathbf{r})$. A intensidade e a dependência com a orientação espacial do acoplamento do spin nuclear com $\mathbf{B}_{loc}(\mathbf{r})$ é descrita através de um tensor de segunda ordem $\mathbf{A}_{loc}(\mathbf{r})$. Logo, das equações (3.61) e (3.62) pode-se escrever o Hamiltoniano da blindagem química atuando em um spin nuclear como

$$\hat{H}_{DQ} = -\gamma \hbar \hat{I} \cdot \tilde{\sigma}(\vec{r}) \cdot \vec{B}_{ext} \quad . \quad (3.63)$$

Onde $\sigma(\mathbf{r})$ é o tensor de blindagem cuja fonte é a corrente de elétrons gerada pelo campo \mathbf{B}_{ext} . A dependência da frequência de ressonância com a orientação da nuvem eletrônica em relação ao campo \mathbf{B}_{ext} existe, e esta informação está contida neste tensor, ou seja, o tensor de blindagem descreve a anisotropia do deslocamento químico.

O tensor de blindagem pode ser decomposto em uma componente simétrica e outra antissimétrica $\sigma(\mathbf{r}) = \sigma^s(\mathbf{r}) + \sigma^{as}(\mathbf{r})$, onde apenas a componente simétrica

$$\sigma^s(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 1/2(\sigma_{xy} + \sigma_{yx}) & 1/2(\sigma_{xz} + \sigma_{zx}) \\ 1/2(\sigma_{xy} + \sigma_{yx}) & \sigma_{yy} & 1/2(\sigma_{yz} + \sigma_{zy}) \\ 1/2(\sigma_{xz} + \sigma_{zx}) & 1/2(\sigma_{yz} + \sigma_{zy}) & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.64)$$

irá contribuir de fato para o deslocamento da frequência observado no espectro. É possível adotar um sistema de coordenadas cartesianas com origem na posição nuclear \mathbf{r} , no qual o

tensor $\sigma^s(\mathbf{r})$ (que daqui em diante será referido apenas como $\sigma(\mathbf{r})$) seja diagonal. Este sistema é denominado *sistema de referência principal* (PAF, do inglês Principal Axis Frame) e a sua orientação é definida pela estrutura eletrônica em torno do núcleo em questão, ou seja, o PAF acompanha os movimentos rotacionais e translacionais do sistema que pode ser uma molécula ou um sólido. Assim, para qualquer orientação do sistema em relação ao campo \mathbf{B}_{ext} o tensor $\sigma^{\text{PAF}}(\mathbf{r})$ será sempre diagonal e os valores principais σ_{xx}^{PAF} , σ_{yy}^{PAF} e σ_{zz}^{PAF} vão depender desta orientação. O PAF é descrito em termos do seu valor isotrópico σ_{iso} , da sua anisotropia Δ e da sua assimetria η . Dada a convenção $\sigma_{xx}^{\text{PAF}} < \sigma_{yy}^{\text{PAF}} < \sigma_{zz}^{\text{PAF}}$, estas grandezas são definidas como

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx}^{\text{PAF}} + \sigma_{yy}^{\text{PAF}} + \sigma_{zz}^{\text{PAF}}) , \quad (3.65)$$

$$\Delta = \sigma_{zz}^{\text{PAF}} - \sigma_{\text{iso}} \quad (3.66)$$

e

$$\eta = (\sigma_{xx}^{\text{PAF}} - \sigma_{yy}^{\text{PAF}}) / \sigma_{zz}^{\text{PAF}} . \quad (3.67)$$

Considerado apenas a componente σ_{zz} do tensor de blindagem no referencial do laboratório, o autovalor do Hamiltoniano da equação (3.63) permite calcular, com o uso das equações (3.65) a (3.67), a frequência do deslocamento químico ω_{DQ}

$$\omega_{DQ} = -\omega \sigma_{\text{iso}} - \frac{1}{2} \omega \Delta [3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos^2\varphi] . \quad (3.68)$$

Onde θ e φ são os ângulos que definem a orientação de \mathbf{B}_{ext} no PAF. Os dois termos do lado direito desta equação correspondem às contribuições anisotrópica e isotrópica para o deslocamento.

Nesta tese, o fenômeno da RMN será abordado apenas no contexto da SSNMR. Para amostras em estado líquido com baixa viscosidade, movimentos isotrópicos resultam na promediação do segundo termo anisotrópico da equação (3.68) a zero. O resultado são espectros com sinais muito bem resolvidos e este efeito também existe para alargamentos oriundos da natureza anisotrópica das outras interações descritas pelos demais termos da equação (3.60). Já com amostras em estado sólido, principalmente naquelas com baixo grau de cristalinidade, os espectros obtidos apresentam uma resolução muito baixa. Como exemplo

no caso das frequências de deslocamento químico da equação (3.68), cada orientação diferente do PAF com relação ao campo \mathbf{B}_{ext} irá resultar em um valor distinto, assim o sinal observado na realidade será uma soma da contribuição de vários sinais individuais.

Para remediar este problema, algumas técnicas que visam aumentar a resolução dos espectros, como a rotação segundo o ângulo mágico (MAS, do inglês Magic Angle Spinning), são empregadas. Nesta técnica, as frações das interações anisotrópicas responsáveis pelo alargamento do sinal com dependência geométrica do tipo $(3\cos^2\theta - 1)$ são promediadas quando a amostra é girada em torno de um eixo com uma inclinação de $54,74^\circ$. A natureza anisotrópica das interações de spin nuclear também podem ser exploradas de maneira seletiva de modo a proporcionar um melhor entendimento da estrutura de amostras sólidas. Geralmente a estratégia é inicialmente aumentar a resolução removendo o alargamento anisotrópico e aumentando a sensibilidade dos sinais observados. Em seguida as interações anisotrópicas podem ser reintroduzidas de maneira seletiva.

Os acoplamentos entre spins nucleares descritos pelos termos \hat{H}_D e \hat{H}_J da equação (3.60) não são tão explorados em trabalhos envolvendo a técnica de SSNMR. Entretanto, para núcleos com $I > 1/2$, como o ^{27}Al ou o ^{17}O , o efeito da interação quadrupolar descrito pelo termo \hat{H}_{DQ} da mesma equação pode fornecer informações relevantes sobre o ambiente químico dos átomos. Esta acoplamento se refere à interação entre o momento de quadrupolo nuclear eQ e o EFG, o qual também é descrito por um tensor de ordem 2. No seu PAF, o Hamiltoniano desta interação é escrito como

$$\hat{H}_Q = \frac{C_Q h}{4\hat{I}(2\hat{I}-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}(\hat{I}+1) + \eta_Q(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \quad (3.69)$$

Onde $C_Q = eqeQ/h$ é a constante de acoplamento quadrupolar, na qual, por definição, eq é o valor principal do tensor diagonal EFG V_{zz} . Por convenção define-se $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ e o parâmetro de assimetria é definido como $\eta_Q = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$. No limite de campos externos muito altos, as energias do sistema de spin são aproximadas por teoria de perturbação. A correção de primeira ordem é promediada a zero com a técnica MAS enquanto o termo de segunda ordem é isotrópico e depende inversamente da frequência de Larmor, ou seja, campos magnéticos externos mais altos reduzem o seu valor e garantem uma maior resolução

do espectro.

A simulação de tensores de blindagem para sistemas isolados com funções de base localizadas e a DFT já é algo bem estabelecido há mais de duas décadas. As dificuldades existiam devido à uma questão conhecida como o *problema da origem do gauge*, a qual impedia que resultados satisfatórios fossem alcançados com uma base finita. Para a simulação dos valores de deslocamento químico isotrópicos de um sistema molecular é necessário definir um Hamiltoniano que descreva o sistema de muitos elétrons como o da equação (3.2) na presença de um campo magnético externo \mathbf{B}_{ext} . Para isso, deve-se incluir neste Hamiltoniano eletrônico um vetor potencial representando \mathbf{B}_{ext} e também o operador momento magnético nuclear μ (FACELLI, 2011). Da lei de Gauss para o magnetismo ($\nabla \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = 0$) existe um vetor potencial magnético $\mathbf{A}_o(\mathbf{r})$ tal que

$$\vec{B}_{\text{ext}} = \nabla \times \vec{A}_o(\vec{r}) \quad (3.70)$$

Independente da origem \mathbf{O} do *gauge* escolhida, se este campo for uniforme e constante, o vetor potencial no *gauge* Coulombiano pode ser definido tanto como

$$\vec{A}_o(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} \quad (3.71)$$

quanto como

$$\vec{A}_o(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B} \times (\vec{r} - \vec{O}) \quad , \quad (3.72)$$

desde que a equação (3.70) seja satisfeita. No entanto, para um conjunto finito de funções de base isto não acontece. O tensor de blindagem é composto por uma parte diamagnética que depende apenas de estados fundamentais e de uma parte paramagnética depende de orbitais moleculares excitados. Com uma base finita, erros existentes nestas diferentes partes não se cancelam. Dois ambientes químicos exatamente iguais em posições diferentes do espaço com relação à origem do *gauge* \mathbf{O} terão exatamente o mesmo tensor de blindagem, porém com uma decomposição diferente dos termos diamagnéticos e paramagnéticos. Alguns métodos que contornam este problema já são consagrados na área da química quântica, como o Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO) que provê uma adaptação das funções de base.

Métodos como o GIAO se mostraram bastante eficientes para o cálculo dos tensores de blindagem de átomos em sistemas moleculares, porém para sólidos modelados como aglomerados no vácuo, era comum que a convergência desta propriedade exigisse um número muito grande de átomos (BONHOMME, 2012). A combinação da DFT com condições de contorno periódicas, pseudopotenciais e ondas planas descrita nas seções anteriores é capaz de simular a estrutura eletrônica de sólidos cristalinos explorando de uma maneira formal e muito eficiente a simetria translacional. No entanto, o uso de pseudopotenciais não permitia que resultados satisfatórios fossem alcançados para o cálculo de uma propriedade que depende também dos elétrons de caroço.

Não obstante, Mauri *et al.* (1996) reportaram pela primeira vez valores de deslocamentos químicos para átomos de hidrogênio em sistemas estendidos com pseudopotenciais através do cálculo da susceptibilidade magnética com um método nomeado como MPL. Em um trabalho um pouco mais recente, Gregor *et al.* (1999) propuseram um método conhecido como Gauge Individual para estados de Caroço e Valência (IGCV, do inglês Individual Gauge for Core and Valence states), no qual os autores combinaram o método de química quântica Individual Gauges for Atoms in Molecules (IGAIM) com o método MPL, utilizando o primeiro para calcular as contribuições dos elétrons de caroço e o segundo para calcular a contribuição dos elétrons de valência. Os autores sugeriram que tal estratégia, bem sucedida com sistemas moleculares, poderia ser aplicada futuramente a sistemas periódicos.

A teoria que finalmente permitiu o cálculo de parâmetros espectrais de SSNMR com o uso de pseudopotenciais foi proposta por Pickard e Mauri (2001). A solução para o problema que já estava disponível na literatura foi o método PAW apresentado na seção anterior (BLÖCHL, 1994). Tendo a estrutura eletrônica de um material diamagnético simulada com a DFT, condições periódicas de contorno, ondas planas e o método PAW, a simulação do tensor de blindagem em cada núcleo na posição \mathbf{r} se resume em calcular a corrente induzida pelo campo \mathbf{B}_{ext} . Assumindo que, experimentalmente, o impacto de \mathbf{B}_{ext} na estrutura eletrônica do material seja pequeno, a teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT, do inglês Density Functional Perturbation Theory) foi o método escolhido para esta finalidade. A

relação entre a corrente induzida em primeira ordem $j^{(1)}(\mathbf{r}')$ e o respectivo campo magnético induzido $\mathbf{B}_{loc}^{(1)}(\mathbf{r})$ é descrita pela Lei de Biot-Savart

$$\vec{B}_{loc}^{(1)} = \frac{1}{c} \int d^3 \vec{r}' j^{(1)}(\vec{r}') \times \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} . \quad (3.73)$$

De acordo com a equação (3.63), a relação entre o campo magnético induzido e o tensor de blindagem $\sigma(\mathbf{r})$ é dada por

$$\vec{B}_{loc}^{(1)} = -\sigma(\vec{r}) \vec{B}_{ext} . \quad (3.74)$$

Basicamente, o método GIPAW (do inglês Gauge-Including Projector Augmented-Wave) definido por Pickard e Mauri (2001) consistiu em adaptar a transformação T do método PAW descrita na equação (3.55) de tal forma que o *problema da origem do gauge* pudesse ser contornado. Lembrando que este problema não existe para uma base de ondas planas, porém como o formalismo PAW introduz um conjunto de funções localizadas, esta questão volta a colocar-se (BONHOMME, 2012). Com esta adaptação foi possível definir um pseudo-operador para a corrente induzida com a equação (3.57) a partir do respectivo operador AE, o qual é definido através da densidade de corrente de probabilidade (WYSIN, 2011) como

$$\hat{J}(\vec{r}') = \frac{1}{c} \vec{A}(\vec{r}') |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'| - \frac{\hat{p} |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'| + |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'| \hat{p}}{2} , \quad (3.75)$$

onde p é o operador momento e $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ é o vetor potencial magnético. O avanço mais significativo do método GIPAW veio com o trabalho de Yates *et al.* (2007), que realizaram uma nova adaptação para que o método pudesse ser aplicado a sistemas periódicos com o uso de pseudopotenciais do tipo USPP.

O cálculo dos parâmetros quadrupolares C_Q e η_Q da equação (3.69) dependem do cálculo do tensor EFG, o qual por sua vez requer apenas a densidade eletrônica do estado fundamental. O formalismo para o cálculo do respectivo tensor associado à interação quadrupolar com pseudopotenciais do tipo USPP e o método PAW é descrito na referência (PROFETA, 2003). É também possível realizar o cálculo dos tensores de acoplamento entre spins nucleares e um bom artigo de revisão sobre o assunto foi publicada por Yates (2010).

Além da espectroscopia de RMN, a dinâmica dos spins de elétrons desemparelhados em sólidos periódicos, que é o caso da espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, também pode ser estudada teoricamente através da simulação das componentes do tensor g com o método GIPAW (PICKARD, 2002). Mais detalhes sobre o formalismo GIPAW e uma série de aplicações podem ser encontrados no artigo de revisão de Bonhomme *et al.* (2012), além dos artigos originais (PICKARD, 2001; YATES, 2007). O método GIPAW está implementado no pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009).

3.1.8 Métodos e procedimentos complementares

Nesta seção serão apresentados de maneira bastante sucinta alguns procedimentos que foram utilizados extensivamente para a obtenção dos resultados que serão apresentados nas próximas seções e não foram comentados até este ponto.

As vibrações elásticas de uma rede cristalina são quantizadas, ou seja, para cada modo normal de vibração com frequência ν existe um quantum de energia $\hbar\nu$ associado. O nome que se dá a este pacote de energia é fônon e esta é uma propriedade física dos sistemas sólidos que, assim como várias outras, depende do cálculo da resposta deste sistema a alguma forma de perturbação. Assim como no caso da corrente induzida em primeira ordem necessária para o cálculo do tensor de blindagem no método GIPAW, a DFPT também é utilizada com o formalismo descrito nas referências (BARONI, 1987; GIANNOZZI, 1991) para o cálculo das frequências vibracionais e as respectivas intensidades associadas aos fônons. Dentro da aproximação harmônica o processo utilizado para o cálculo das frequências é resolver a equação secular do sistema de osciladores. A proposta da DFPT aplicada a este problema é primeiramente utilizar o teorema de Hellmann-Feynman,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \psi_\lambda \rangle, \quad (3.75)$$

para definir a matriz Hessiana em função do estado fundamental da densidade eletrônica e da sua resposta linear de uma perturbação nas posições iônicas. Trata-se de um método autoconsistente muito similar ao esquema de Kohn-Sham, no qual a resposta linear da densidade eletrônica para um determinado modo normal de vibração é calculada a partir da

energia de estado fundamental. Deste resultado, é possível obter também a resposta linear das funções de onda e então o potencial pode ser atualizado. Este processo iterativo prossegue até que um determinado critério seja alcançado e a matriz dinâmica (ou Hessiana) é definida (BARONI, 2001).

O procedimento de otimização de geometria dos modelos estruturais propostos foi realizado com uma implementação do algoritmo Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) existente no pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009). Trata-se de um método do tipo quase-Newton que realiza uma busca local por um ponto de mínimo na superfície de energia potencial (PES, do inglês Potential Energy Surface) de um sistema poliatômico. Dentro da *Aproximação de Born-Oppenheimer* (ou adiabática), a energia E_{total} (3.1) é vista como uma função objetivo apenas das coordenadas nucleares, cujo gradiente é a única informação necessária para o processo iterativo de busca.

Todas as simulações dos espectros de SSNMR de ^{27}Al foram realizadas com o programa QuadFit disponibilizado por Kemp e Smith (2009). O programa considera vários tipos de interações de spin nuclear, sendo que a interação quadrupolar pode ser simulada para todas as transições, tanto para spins inteiros quanto semi-inteiros. Além disso o programa permite simular espectros de amostras não apenas em condição de MAS, mas também estáticas, o que permite simular o efeito da anisotropia dos deslocamentos químicos e do acoplamento quadrupolar.

3.2 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

Os cálculos de estrutura eletrônica realizados com a DFT descritos na seção de 3.1 desta tese simplesmente fornecem, do ponto de vista energético, a energia eletrônica de um sistema pré-definido (um conjunto de átomos dispostos no espaço) em condições de temperatura e pressão iguais a zero. A partir daí, a busca por pontos críticos na PES adiabática permite identificar os modelos estruturais mais estáveis (pontos críticos). No entanto, apenas com estas informações em mãos, não é possível quantificar a relevância de um dado modelo estrutural escolhido por este critério em condições realísticas, ou seja, condições similares aos processos que se deseja estudar.

No presente trabalho, as funções termodinâmicas para as estruturas no estado sólido foram aproximadas a partir da função de partição (MCQUARRIE, 1973) considerando apenas a contribuição vibracional. Assim, apenas a contribuição vibracional para a entropia, S_{vib} , é considerada e dada por

$$S = S_{vib} = N_A k_b \sum_k \left[\frac{\frac{\Theta_{v,k}}{T}}{\exp\left(\frac{\Theta_{v,k}}{T}\right) - 1} - \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{v,k}}{T}\right)\right) \right] , \quad (3.76)$$

e a energia interna, U , é dada por

$$U = E_{DFT} + U_{ZPE} + U_v = E_{DFT} + U_{ZPE} + N_A k_b \sum_k \left[\frac{\Theta_{v,k}}{\exp\left(\frac{\Theta_{v,k}}{T}\right) - 1} \right] , \quad (3.77)$$

onde N_A , k_b , e $\Theta_{v,k}$ são a constante de Avogadro, a constante de Boltzmann e as temperaturas vibracionais, respectivamente. As temperaturas vibracionais são definidas como

$$\Theta_{v,k} = \frac{\hbar \omega_k}{k_b} , \quad (3.78)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e ω_k é a frequência angular, a qual é calculada multiplicando o número de onda em cm^{-1} associado a cada modo normal de vibração k que vem do cálculo de fônons por 2π e a velocidade da luz c . Sendo todos os somatórios acima realizados sobre todos os $3n - 6$ (ou $3n - 5$) modos normais. O termo E_{DFT} é a energia puramente eletrônica calculada para o sistema em questão e a energia de ponto zero E_{ZPE} é dada por

$$U_{ZPE} = \frac{N_A k_b}{2} \sum_k \Theta_{v,k} . \quad (3.79)$$

A aproximação feita é considerar que o termo $P\Delta V$ na variação da entalpia (ΔH) irá resultar em uma pequena contribuição para qualquer processo envolvendo reagentes e produtos no estado sólido. Assim, considera-se que

$$\Delta H \approx \Delta U . \quad (3.80)$$

Como resultado desta aproximação, a variação das energias livres de Gibbs (ΔG) e de

Helmholtz (ΔA) são dadas por

$$\Delta G \approx \Delta A = \Delta U - T \Delta S \quad . \quad (3.81)$$

Se for considerada um sistema molecular em estado gasoso no reagente ou no produto, a função de partição associada é então contabilizada considerando também as contribuições translacional e rotacional. A contribuição translacional à energia interna é calculada simplesmente como

$$U_t = \frac{3}{2} N_A k_b T \quad , \quad (3.82)$$

enquanto o termo que contribui para a entropia é dado por

$$S_t = N_A k_b \left\{ \ln \left[\left(\frac{m k_b T}{\hbar^2 2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{k_b T}{P} \right) \right] + 1 + \frac{3}{2} \right\} \quad . \quad (3.83)$$

A contribuição rotacional à energia interna para moléculas poliatômicas e lineares é

$$U_r = N_A k_b T \quad , \quad (3.84)$$

e no caso de sistemas poliatômicos não lineares é definido como

$$U_r = \frac{3}{2} N_A k_b T \quad . \quad (3.85)$$

A contribuição rotacional à entropia também é definida de maneira diferente para os dois casos, sendo para moléculas poliatômicas e lineares dada por

$$S_r = N_A k_b \left\{ \ln \left[\frac{1}{\sigma_r} \left(\frac{T}{\Theta_r} \right) \right] + 1 \right\} \quad , \quad (3.86)$$

e no caso de moléculas poliatômicas não lineares como

$$S_r = N_A k_b \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_r} \left(\frac{\sqrt{T^3}}{\sqrt{\Theta_{r,x} \Theta_{r,y} \Theta_{r,z}}} \right) \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad . \quad (3.87)$$

Nas duas expressões para S_r , σ_r é o número de simetria e tem a função de corrigir qualquer sobrecontagem de conformações moleculares equivalentes, devido à orientações indistinguíveis. Nesta tese foi utilizado $\sigma_r = 2$ para a molécula de água devido à sua simetria pontual. A temperatura rotacional no caso de moléculas poliatômicas lineares Θ_r é definida

em termos do momento de inércia I como

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_b} \quad . \quad (3.88)$$

Para o caso de moléculas poliatômicas não lineares, a temperatura rotacional é calculada para cada um dos eixos principais do tensor momento de inércia $\Theta_{r,x}$, $\Theta_{r,y}$ e $\Theta_{r,z}$.

Tendo em mãos todos os modos vibracionais calculados através do cálculo de fônons, calcular a energia livre de Gibbs para diferentes valores de temperatura de pressão é uma tarefa relativamente simples. Entretanto, diante do alto custo computacional destes cálculos das frequências vibracionais, principalmente para os modelos estruturais das superfícies, é possível desconsiderar a contribuição vibracional de produtos consistindo de espécies adsorvidas. Este tipo aproximação pode ser válida em determinados casos e é utilizada frequentemente (AMMAL, 2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ALUMINAS E ALUMINATOS

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes a estudos preliminares com aluminatos. Com o objetivo inicial de investigar possíveis limitações dos modelos estruturais das superfícies da γ -alumina que serão adotados nas seções 4.2 e 4.3, foram consideradas outras fases deste mesmo óxido bem como os principais materiais precursores, todos com estruturas bem definidas pelo método de XRD e disponíveis na literatura. Esta estratégia foi fundamental para garantir confiabilidade na metodologia teórica adotada nesta tese, principalmente no que diz respeito à simulação de propriedades espectroscópicas. Mais detalhes sobre os cálculos realizados com a DFT/GGA, condições de contorno periódicas e ondas planas estão disponíveis no Apêndice A desta tese.

4.1.1 Modelos da γ -Al₂O₃

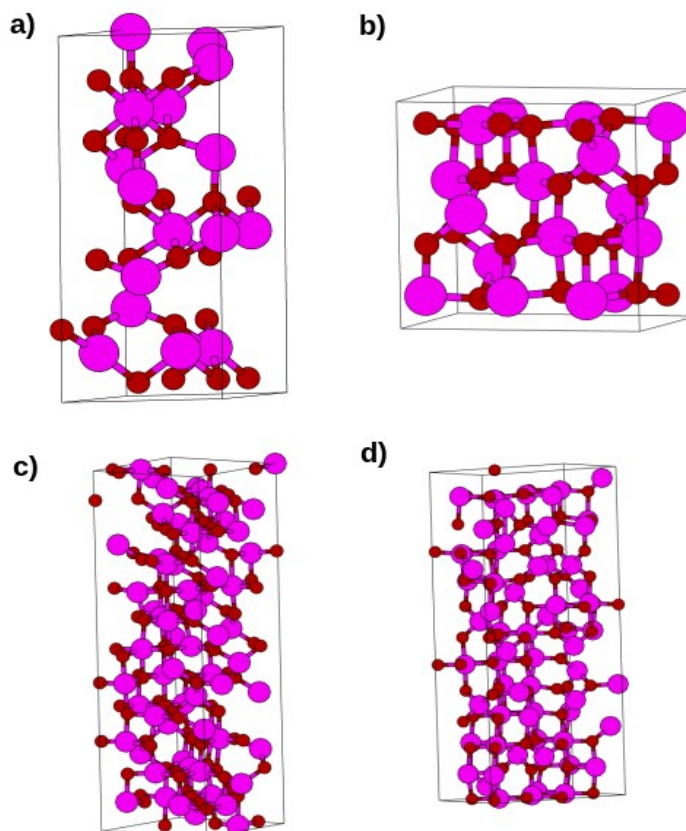
Na seção 2.2.1 foi apresentado um resumo do debate ainda existente sobre a estrutura da fase γ da alumina. A baixa cristalinidade deste óxido e as diferentes possibilidades de síntese dificultam muito a convergência para uma estrutura definitiva. Até mesmo o grau de cristalinidade do precursor pode interferir na estrutura do óxido obtido, como no caso da boehmita, cujo produto de calcinação pode ser melhor descrito por uma célula cúbica $Fd-3m$ ou então por uma tetragonal $I4_1/amd$ (PAGLIA, 2005). Ainda no que diz respeito ao processo de síntese, Digne *et al.* (2006) comentaram que durante a calcinação é possível obter fases intermediárias cujos padrões de XRD são muito similares aos das fases γ , δ , e θ . Porém, as amostras de tais produtos não devem ser considerados misturas de fases. O processo de transição de fases $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta$, que é ilustrado na Figura 2.3 para o precursor boehmita entre 600°C e 1100°C, provavelmente irá ocorrer através da difusão dos cátions Al³⁺ pela rede FCC distorcida de ânions O²⁻. Por consequência, as aluminas de transição entre as fases γ e θ devem ser consideradas como um contínuo de estruturas metaestáveis, ao invés de compostos com estrutura cristalina bem definida.

Definitivamente, a proposta de novos modelos estruturais para a γ -alumina não é um

dos objetivos desta tese. No entanto, a metodologia que será descrita na seção 4.2.1 para a modelagem das superfícies exige a escolha de uma célula cristalográfica adequada para a construção dos modelos de *slab*. Quatro possíveis modelos estruturais estão ilustrados na Figura 4.1. A primeira estrutura é *tipo espinélio* (todos os cátions se encontram em sítios *8a* e *16d* do espinélio) proposto por Gutiérrez *et al.* (2001) e está representada na Figura 4.1-a. Ele será rotulado ao longo do texto como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ e consiste de uma célula com oito unidades de Al_2O_3 , dentre as quais 37,5 % dos cátions são Al_{IV} e 62,5 % são Al_{VI} . Dos 24 átomos de oxigênio, 12 são tetracoordenados e 12 tricoordenados. A célula original é triclínica, porém muito próxima de uma hexagonal com $a = 5,606 \text{ \AA}$, $b = 5,570 \text{ \AA}$, $c = 13,482 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,4^\circ$, $\beta = 90,0^\circ$ e $\gamma = 120,2^\circ$.

As outras três estruturas são do tipo *não espinélio* (cátions ocupando sítios diferentes dos *8a* e *16d* ocupados no espinélio). A célula cristalográfica mostrada na Figura 4.1-b será rotulada como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ e foi proposta por Krokidis *et al.* (2001). Ela também contém oito unidades de Al_2O_3 com 25 % dos cátions em sítios Al_{IV} e 75 % em sítios Al_{VI} . O sistema cristalino é monoclínico de grupo espacial $P2_1/m$, porém muito próximo de um ortorrômbico com $a = 5,587 \text{ \AA}$, $b = 8,413 \text{ \AA}$, $c = 8,068 \text{ \AA}$ e $\beta = 90,6^\circ$. Os últimos dois modelos ilustrados nas Figuras 4.1-c e 4.1-d foram os propostos por Paglia *et al.* (2005) em um trabalho que foi comentado na seção 2.2.1 e serão rotulados ao longo do texto como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{D})$, respectivamente. Tratam-se de duas células sem simetria pontual (grupo espacial $P1$) contendo 32 unidades de Al_2O_3 , sendo a primeira delas uma propagação $2 \times 1 \times 3$ da célula tetragonal de grupo espacial $I4_1/amd$, e a segunda uma propagação $1 \times 1 \times 3$ da célula cúbica de grupo espacial $Fd-3m$. Na célula da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$, dentre os 64 sítios Al^{3+} , 22 são Al_{IV} , 41 são Al_{VI} e um único cátion está localizado em um sítio Al_{V} , o qual na realidade trata-se de um sítio Al_{VI} com uma grande distorção em uma das distâncias Al-O. Já no modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{D})$, existem 21 sítios Al_{IV} e 43 sítios Al_{VI} .

Figura 4.1 – Modelos estruturais da γ -alumina propostos em trabalhos disponíveis na literatura: (a) γ -Al₂O₃(A) de Gutiérrez et al. (2001); (b) γ -Al₂O₃(B) de Krokidis et al. (2001); (c) γ -Al₂O₃(C) e (d) γ -Al₂O₃(D) de Paglia *et al.* (2005). Nesta figura e em todas as demais nesta seção 4 os átomos de Al são apresentados na cor rosa e os átomos de O em vermelho.



4.1.2 Comparação entre os modelos mais simétricos

Inicialmente foi realizada uma comparação direta entre os dois modelos de célula unitária mais simétricos (GUTIÉRREZ, 2001; KROKIDIS, 2001), os quais são muito interessantes do ponto de vista computacional para a simulação de processos sobre as superfícies da γ -alumina e foram os mais citados em uma série de trabalhos teóricos similares como por exemplo (BERMUDEZ, 2007; BERMUDEZ, 2009; CHEN, 2009; CHING, 2008; CHIZALLET, 2009; DIGNE, 2002; DIGNE, 2004; FENG, 2009; PAN, 2008; PINTO, 2004; ROY, 2012). Além destes trabalhos, existem outras muitas dezenas de publicações similares reportando ideias ou suposições a respeito de processos físicos e químicos ocorrendo sobre as superfícies deste óxido. Esta comparação foi publicada em (FERREIRA, 2011b) e levou em

conta a estabilidade termodinâmica em um intervalo de temperaturas de 0 a 1.000 K, modos vibracionais de rede e estrutura eletrônica simulada com cálculos DFT.

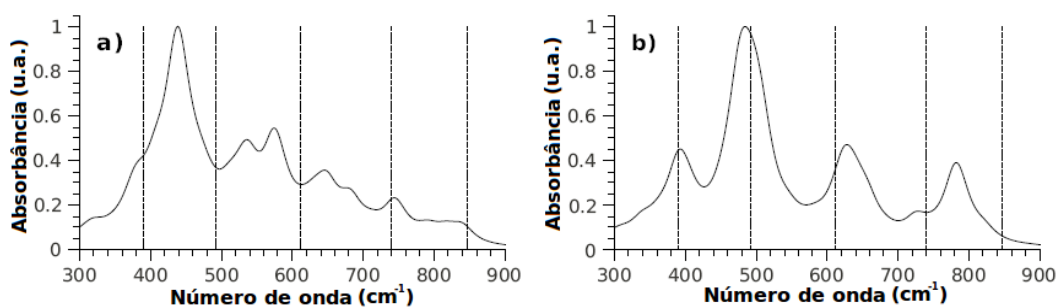
Para o modelo *tipo espinélio*, foram calculados 117 modos normais de vibração com números de onda entre 97,4 e 887,4 cm^{-1} e suas respectivas intensidades de absorção na região do infravermelho. Para cada modo e sua intensidade calculada, uma curva de distribuição lorentziana com uma largura a meia altura de 20 cm^{-1} foi gerada. Pela soma de todas as 117 curvas de distribuição, um espectro vibracional na região do infravermelho foi simulado, a partir do qual foi possível destacar quatro bandas com máximos em 390,7 cm^{-1} (média), 483,8 cm^{-1} (forte), 627,7 cm^{-1} (média), 780,0 cm^{-1} (média) com um ombro em 725,0 cm^{-1} (fraca). O mesmo tratamento matemático foi realizado com os 117 modos vibracionais entre 149,1 e 860,8 cm^{-1} calculados para o modelo *não espinélio*. Deste segundo espectro simulado, foi possível verificar cinco bandas com máximos em 439,8 cm^{-1} (forte), 534,0 cm^{-1} (média), 570,9 cm^{-1} (média), 644,6 cm^{-1} (média-fraca) e 742,9 cm^{-1} (fraca), dentre as quais quatro apresentaram ombros em 321,0 cm^{-1} (fraca), 378,4 cm^{-1} (média), 681,5,9 cm^{-1} (média-fraca) e 837,1 cm^{-1} (fraca). Os espectros vibracionais simulados na região do infravermelho dos dois modelos estão apresentados na Figura 4.2.

Um estudo experimental foi realizado por Saniger (1995), no qual o espectro de infravermelho da γ -alumina foi interpretado tomando como base as atribuições de bandas de espectros de infravermelho de outras estruturas do tipo espinélio. O autor realizou uma decomposição da banda larga entre 300 e 1100 cm^{-1} presente no espectro experimental e, pela análise foram obtidas seis distribuições gaussianas centradas em 390,7 cm^{-1} (média), 491,6 cm^{-1} (média), 613,0 cm^{-1} (forte), 738,6 cm^{-1} (média-forte), 846,9 cm^{-1} (média-forte) e 931,4 cm^{-1} (média forte). Antes de qualquer tentativa de descrever os 117 modos normais de vibração calculados para os dois modelos estruturais da γ -alumina, é possível verificar pela análise da Figura 4.2 que os máximos das bandas simuladas para o modelo *tipo espinélio* é mais similar ao valores experimentais do que no espectro simulado para o modelo *não espinélio*. Em uma publicação recente, Loyola *et al.* (2010) usaram campos de força clássicos para simular espectros vibracionais na região do infravermelho para os mesmos dois modelos estruturais adotados neste trabalho, limitando-se a discussão sobre as diferenças entre os

espectros simulados para os distintos modelos estruturais.

No último trabalho experimental citado (SANIGER, 1995), a atribuição da banda em $390,7\text{ cm}^{-1}$ foi baseada na existência de cátions H^+ em sítios tetraédricos da γ -alumina, o que já foi descartado em outros estudos (WOLVERTON, 2000). As próximas três bandas foram atribuídas à vibrações complexas de interações entre grupos AlO_4 e AlO_6 e, de forma alternativa, também foram aos estiramentos (simétricos ou assimétricos) de grupos AlO_6 condensados ou de grupos AlO_4 isolados. As duas últimas bandas experimentais não puderam ser atribuídas a nenhum grupo coordenado da γ -alumina e foram justificadas pela possibilidade da existência de espécies químicas adsorvidas sobre as superfícies não identificadas.

Figura 4.2 – Espectro vibracional na região do infravermelho simulado para (a) o modelo não espinélio e (b) para o modelo tipo espinélio. As linhas tracejadas representam os dados experimentais de Saniger (SANIGER, 1995).

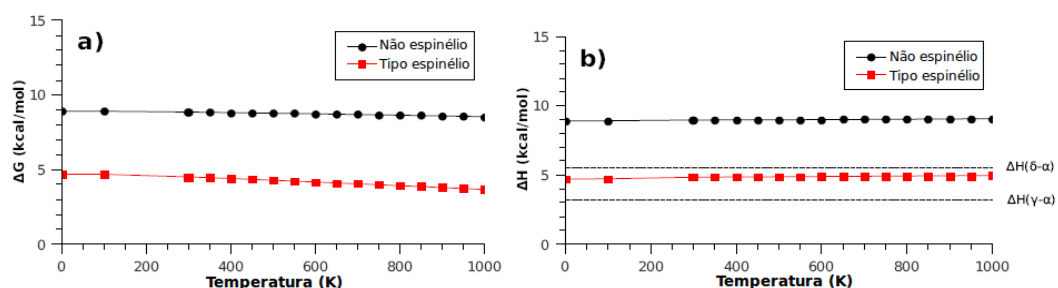


As linhas tracejadas verticais apresentadas na Figura 4.2 representam os máximos das distribuições gaussianas obtidas do espectro experimental deconvoluído. A identificação de cada uma das quatro bandas do espectro simulado em melhor acordo com as bandas experimentais no espectro do modelo tipo espinélio, Figura 4.2-b, foi feita considerando somente os modos calculados com as maiores intensidades, cujas distribuições contribuem efetivamente para a banda em questão. O primeiro com máximo em $390,7\text{ cm}^{-1}$ está relacionado com o estiramento assimétrico de dois grupos AlO_4 condensados. O próximo em $483,8\text{ cm}^{-1}$, está principalmente associado a dois grupos AlO_6 condensados na célula cristalográfica. O último máximo em $627,7\text{ cm}^{-1}$ pode apenas ser identificado como vibrações complexas e interativas entre grupos AlO_4 e AlO_6 . Finalmente, o ombro de banda em $725,0\text{ cm}^{-1}$ está relacionado à vibração interativa de dois grupos AlO_4 . Assim, além de o espectro

teórico do modelo *tipo espinélio* apresentar um bom acordo qualitativo com o perfil do espectro experimental, as atribuições das bandas simuladas também estão em boa concordância com as realizadas no experimento de Saniger (1995).

A fase α da alumina foi usada como referência nesta comparação entre os dois diferentes modelos da fase γ e a sua estrutura foi publicada por Ishizawa *et al.* (1980) em um estudo XRD. A estrutura foi reportada como do tipo corundum, com um sistema cristalino hexagonal e grupo especial R-3C, na qual $a = 4,75 \text{ \AA}$, $c = 12,99 \text{ \AA}$. A célula cristalográfica contém 6 unidades de Al_2O_3 e foi utilizada como uma referência na análise termodinâmica. A energia eletrônica total calculada para o modelo estrutural *tipo espinélio* apresentou um valor de $4,09 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($0,18 \text{ eV}$) por unidade de Al_2O_3 mais negativa do que a energia do modelo *tipo não espinélio*. As energias de ponto zero foram computadas com base no formalismo da termodinâmica estatística descrita na seção 3.2 para os dois, sendo os valores calculados de $10,15 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $10,27 \text{ kcal mol}^{-1}$ por unidade de Al_2O_3 , respectivamente. A diferença mínima entre estes valores da energia de ponto zero estão relacionados com os diferentes valores de frequência calculados para os dois modelos. A Figura 4.3 mostra uma comparação entre as energias livres de Gibbs e entalpias dos dois modelos na transição de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ no intervalo de temperaturas de 0 a 1.000 K.

Figura 4.3 – Comparação termodinâmica entre a transição de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ dos dois modelos de γ -alumina. As energias livres de Gibbs (a) e as entalpias (b) são dadas em kcal mol^{-1} por unidade de Al_2O_3 , em um intervalo de temperaturas de 0 a 1.000 K. A região entre as duas linhas tracejadas corresponde a medidas experimentais de entalpia da literatura (YOKOKAWA, 1964) para as transições $\alpha \rightarrow \gamma$ e $\alpha \rightarrow \delta$, nomeadas como $\Delta H(\gamma-\alpha)$ e $\Delta H(\delta-\alpha)$, respectivamente.



A diferença média na energia livre de Gibbs, Figura 4.3, entre os dois modelos por todo o intervalo de temperaturas é de $4,55 \text{ kcal mol}^{-1}$. Existem outros trabalhos teóricos da

literatura (GUTIÉRREZ, 2001; PINTO, 2004; WOLVERTON, 2000), nos quais a análise energética da ocupação de sítios pelos cátions Al^{3+} foi realizada, com o objetivo de se alcançar um modelo estrutural baseado em uma célula do espinélio. Nestes trabalhos, o critério para a escolha dos melhores modelos estruturais também foi a energia total para a transição de fase $\gamma \rightarrow \alpha$, e a diferença média entre os modelos mais energeticamente favoráveis foi de 3,23 kcal mol⁻¹. Uma comparação entre os diagramas (a) e (b) da Figura 4.3, mostra que as maiores contribuições para os valores de ΔG são dados pelos termos ΔH (ou ΔU) e que as contribuições dos termos $-T\Delta S$ são ligeiramente mais significantes para o modelo *tipo espinélio*. Logo, a variação dos valores de ΔH calculados com a temperatura pode ser usada para comparar ambos os modelos da γ -alumina com dados termoquímicos experimentais. Uma parcela da informação presente na Figura 4.3-b é relacionada com uma região de “entalpias experimentais” entre 3,23 kcal mol⁻¹ e 5,53 kcal mol⁻¹, marcada com duas linhas tracejadas horizontais. Esta região está no intervalo de entalpias medidas para as transições de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ e $\alpha \rightarrow \delta$, mencionadas por outros estudos relacionados (PINTO, 2004; WOLVERTON, 2000) referindo-se a dados termoquímicos da literatura (YOKOKAWA, 1964) e usados como critério de escolha entre diferentes estruturas, cujas energias foram calculadas a temperatura de 0 K. O diagrama da Figura 4.3-b mostra que o modelo *tipo espinélio* permanece dentro da região experimental por todo o intervalo de temperaturas considerado, enquanto o modelo *não espinélio* permanece fora desta região. Esta observação indica que este modelo *tipo espinélio* é mais favorável do ponto de vista termodinâmico.

Com relação ao resultado da análise termodinâmica, vale ressaltar que outras buscas considerando um número muito maior de estruturas já foi realizada por outros autores (SUN, 2006; PAGLIA, 2005). Sun *et al.* (2006) reportaram que energeticamente não é possível distinguir entre os modelos *tipo espinélio* e os *não espinélio* otimizados nos seus trabalhos, apesar de assegurarem que os padrões de XRPD simulados com os modelos *tipo espinélio* são mais fiéis aos experimentais. Sun *et al.* (2006) também comentaram que as fases da alumina descritas como de transição são metaestáveis, ou seja, o critério energético não deve ser considerado como critério único para se estabelecer a melhor estrutura capaz de descrever o material real.

Já no que diz respeito à comparação entre os espectros de IR simulados e os dados experimentais reportados por Saniger (1995), é preciso reconhecer que esta foi tendenciosa. Conforme comentado, as linhas tracejadas indicadas na Figura 4.2 indicam os máximos das distribuições gaussianas usadas na decomposição do espectro tomando como base a estrutura do espinélio. Logo, é natural que um modelo da γ -alumina com todos os cátions em posições ocupadas no espinélio tenha gerado um espectro simulado mais compatível com as frequências tomadas como referência no processo de decomposição do espectro. Definitivamente, a espectroscopia IR não é a técnica mais adequada para a investigação da grande diversidade de ambientes químicos dos átomos de alumínio na estrutura da γ -alumina. A espectroscopia de SSNMR do núcleo ^{27}Al ao menos fornece um espectro experimental melhor resolvido do que a região entre 300 e 1100 cm^{-1} presente no espectro experimental de IR. No entanto, é importante ressaltar que isto não invalida as simulações apresentadas nesta seção, apenas a comparação realizada com a decomposição do espectro experimental reportada por Saniger (1995). A princípio, os nossos espectros simulados apenas sugerem que os dois modelos considerados em (FERREIRA, 2011b) são muito simétricos, ou seja, no material real existe um número muito maior de ambientes químicos AlO_n .

4.1.3 Simulações de espectros de SSNMR de ^{27}Al de aluminatos

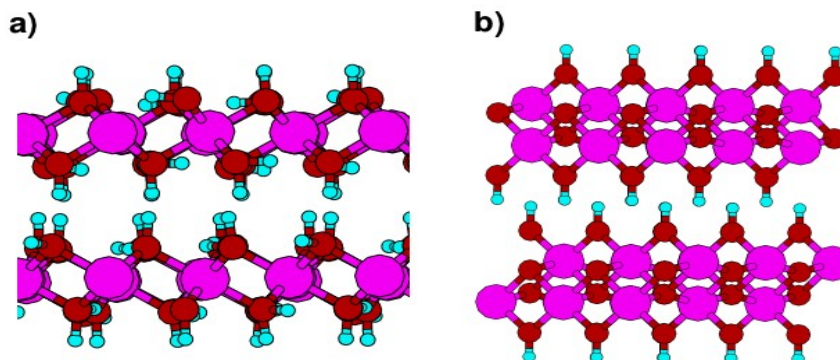
Esta seção contém uma série de simulações dos parâmetros espectrais de ^{27}Al para um conjunto de aluminatos bem como os respectivos espectros, incluindo os modelos ilustrados na figura 4.2. A teoria utilizada para a obtenção dos dados teóricos foi descrita nas seções 3.1.7 e 3.1.8. Já foi discutido na seção 2.2.2 que a espectroscopia de SSNMR dos núcleos ^1H e ^{27}Al vem sendo extensivamente utilizada para estudar a microestrutura das superfícies da γ -alumina. Mesmo com a baixa resolução típica dos espectros de SSNMR de ^{27}Al , o seu aspecto quantitativo aliado ao seu perfil quadrupolar pode ser utilizado de modo a complementar ao processo de identificação das diferentes fases da alumina com o uso de XRD. Neste âmbito, o método GIPAW (ver seção 3.1.7) assume o papel fundamental de auxiliar na atribuição dos sinais observados. Para garantir a exatidão e verificar o nível de precisão que este método pode oferecer, foram selecionados um conjunto de aluminatos com estrutura cristalina bem caracterizada através da técnica de XRD, a saber: as fases θ , κ e α da alumina, além dos

precursores gibbsita e boehmita. O conteúdo desta seção foi publicado em (FERREIRA, 2011c).

A célula cristalográfica da α -alumina já foi descrita na seção 4.1.2. A fase θ está presente na transição $\gamma \rightarrow \alpha$ em diferentes rotas de calcinação conforme o esquema apresentado na Figura 2.3. A sua estrutura cristalográfica foi refinada através do método Rietveld por Zhou e Snyder (1991), descrita como uma célula monoclinica com quatro unidades de Al_2O_3 , de grupo espacial $C2/m$ e com $a = 11,854 \text{ \AA}$, $b = 2,904 \text{ \AA}$, $c = 5,622 \text{ \AA}$ e $\beta = 103,83^\circ$. Nesta estrutura, metade dos átomos de alumínio ocupam sítios Al_{IV} e a outra metade sítios Al_{VI} . A κ -alumina é um dos produtos intermediários da calcinação da gibbsita até o corundum. Ollivier et al. (1997) descreveu esta fase com um sistema ortorrômbico de grupo espacial $Pna2_1$. Existem oito unidades de Al_2O_3 na célula com $a = 4,844 \text{ \AA}$, $b = 8,330 \text{ \AA}$ e $c = 5,622 \text{ \AA}$. Dos 16 átomos de alumínio, 50% ocupam sítios Al_{VI} , 25% sítios Al_{IV} e os restantes residem em sítios octaédricos distorcidos ($\text{Al}_{\text{V+I}}$).

Além das aluminas, também foram consideradas as fases precursoras gibbsita e boehmita. Para a gibbsita, a estrutura utilizada nas simulações foi resolvida por Saalfeld e Wedde (1974) em um estudo de XRD de monocristal. A célula cristalográfica é monoclinica com grupo espacial $P2_1/n$ e $a = 8,684 \text{ \AA}$, $b = 5,078 \text{ \AA}$, $c = 9,736 \text{ \AA}$ e $\beta = 103,83^\circ$. A estrutura é lamelar, na qual todos os cátions Al^{3+} se localizam em sítios octaédricos e coordenados por seis grupos OH (ver Figura 4.4-a), os quais participam de ligações de hidrogênio intra e interlamelares, cada um com um outro grupo OH da estrutura. Devido à impossibilidade de se definir com precisão as posições dos átomos de hidrogênio através do método de XRD, as posições dos átomos de hidrogênio foram inicialmente otimizadas em separado com o funcional de XC PBE, em seguida todos os átomos com os parâmetros de rede fixos e finalmente a relaxação total da estrutura. Nas seções 4.1.4 e 4.1.5 serão apresentadas simulações de propriedades espectroscópicas relacionadas aos grupos OH da gibbsita que irão confirmar as posições dos respectivos prótons.

Figura 4.4 – Estruturas lamelares da (a) gibbsita e da (b) boehmita, obtidas das referências (SAALFELD, 1974) e (CHRISTENSEN, 1982), respectivamente. Nesta figura e em todas as demais nesta seção 4 os átomos de H são apresentados na cor azul clara.



A estrutura da boehmita também é lamelar e está apresentada na Figura 4.4-b. A célula foi refinada com o sistema ortorrômbico e grupo espacial $Cmcm$ e $a = 2,876 \text{ \AA}$, $b = 12,240 \text{ \AA}$ e $c = 3,709 \text{ \AA}$. Todos os cátions Al^{3+} estão localizados em sítios octaédricos coordenados por 2 grupos OH e 4 ânions O^{2-} dentro de cada lamela, as quais contêm dois planos de átomos de alumínio. Assim como no caso da gibbsita, a coesão entre as lamelas é garantida pelas ligações de hidrogênio, que neste caso são exclusivamente interlamelares. Nesta estrutura, estas ligações existem de uma maneira bem mais simples do que no caso da gibbsita, formando cadeias na direção $[001]$ desta célula. Diante da incerteza das posições dos prótons, foram realizados testes considerando diferentes configurações relativas destas cadeias de ligações de hidrogênio em uma supercélula propagada 2×2 nas direções $[100]$ e $[010]$. No entanto, tais cálculos não serão detalhados neste documento devido às pequenas diferenças observadas entre as energias relativas das diferentes configurações (menores do que 1 mRy/célula), o que na verdade é consistente com a desordem destas ligações de hidrogênio proposta em trabalhos experimentais de SSNMR de ^{27}Al (DAMODARAN, 2002).

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados da otimização de geometria das cinco estruturas descritas acima. No processo de relaxação das posições atômicas e parâmetros das células cristalográficas, o qual se deu até que as forças entre os átomos alcançassem um valor mínimo de 3 mRy/a.u., as respectivas simetrias foram mantidas. Com o objetivo de investigar o efeito das diferentes aproximações para o potencial de XC eletrônica (ver seção 3.1.2), todas as geometrias inicialmente otimizadas com o PBE, foram reotimizadas com os funcionais

revPBE e o vdW-DF. Como pode ser notado, todos os funcionais superestimam os volumes das células experimentais. Em média, este resultado para o PBE foi de aproximadamente 1,8% e para o revPBE 4,2%. Ressaltando que o revPBE tende a superestimar as distâncias interatômicas (KLIMES, 2012). Com relação ao revPBE, o uso do vdW-DF resultou em um aumento do volume negligenciável para todas as estruturas exceto a gibbsita, para a qual houve uma pequena contração do eixo perpendicular aos planos lamelares.

Tabela 4.1 – Volumes das células experimentais e otimizadas com os funcionais PBE, revPBE e vdW-DF para os aluminatos com estrutura bem definida.

Estrutura	Volume (Å ³)			
	Experimento	PBE	revPBE	vdW-DF
α -Al ₂ O ₃	254,25 ^a	261,84	266,30	268,06
θ -Al ₂ O ₃	187,92 ^b	192,53	195,54	196,34
κ -Al ₂ O ₃	361,31 ^c	369,19	375,21	377,75
γ -AlO(OH)	261,13 ^d	262,61	270,24	271,65
γ -Al(OH) ₃	427,98 ^e	431,57	449,51	447,30

^aReferência (ISHIZAWA, 1980).

^bReferência (ZHOU, 1991).

^cReferência (OLLIVIER, 1997).

^dReferência (CHRISTENSEN, 1982).

^eReferência (SAALFELD, 1974).

Os cálculos de todos os parâmetros espectrais ²⁷Al foram realizados para as geometrias otimizadas com todas as três aproximações para o funcional de XC consideradas. Apesar da diferença observada nos volumes das estruturas relaxadas apresentada na Tabela 4.1, em média e com exceção da gibbsita, as diferenças máximas observadas para os valores calculados de δ_{iso} , C_Q e η_Q foram 1,15 ppm, 0,14 MHz e 0,03, respectivamente. Estas diferenças não comprometem a simulação dos espectros, os quais foram todos simulados com os dados calculados com o PBE, exceto para a gibbsita. Todos os valores calculados estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Comparação entre os parâmetros espectrais de SSNMR de ²⁷Al calculados nesta tese e dados da literatura.

Estrutura	δ_{iso} (ppm)			C_Q (MHz)			η_Q		Este trabalho PBE/revPBE/vdW-DF
	Anterior		Este trabalho PBE/revPBE/vdW-DF	Anterior		Este trabalho PBE/revPBE/vdW-DF	Anterior		
	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.		Exp.	Calc.	
α -Al ₂ O ₃									
Al ^{VI}	0,0 (1,0) ^a	0,0 ^b	0,0	2,38 ^a	2,33 ^b	2,05 / 1,98 / 2,10	0,00 ^a	0,00 ^b	0,04 / 0,04 / 0,03
θ -Al ₂ O ₃									
Al ^{VI}	-3,0 (1,0) ^a	-5,9 ^b	-4,9 / -4,8 / -5,0	3,50 (0,30) ^a	3,44 ^b	2,91 / 2,81 / 2,71	0,00 (0,10) ^a	0,18 ^b	0,26 / 0,36 / 0,29
Al ^{IV}	66,5 (1,0) ^a	62,3 ^b	62,6 / 60,2 / 61,1	6,40 (0,10) ^a	6,34 ^b	5,63 / 5,53 / 5,37	0,65 (0,02) ^a	0,42 ^b	0,43 / 0,37 / 0,42
κ -Al ₂ O ₃									
Al ^{VI} (1) ^f	0,0 ^c	0,3 ^b	2,0 / 2,3 / 2,0	0,50 ^c	-9,98 ^b	-9,53 / -9,45 / -9,41	n.d.	0,33 ^b	0,29 / 0,29 / 0,28
Al ^{V+I} (2) ^f	n.d.	4,4 ^b	7,1 / 6,7 / 6,8	> 1,5 ^c	4,51 ^b	4,43 / 4,33 / 4,27	n.d.	0,77 ^b	0,76 / 0,77 / 0,68
Al ^{IV} (3) ^f	68,5 ^c	60,7 ^b	62,6 / 60,2 / 61,2	0,76 ^c	-5,53 ^b	-4,83 / -4,67 / -4,49	0,3 ^c	0,33 ^b	0,33 / 0,31 / 0,32
Al ^{VI} (4) ^f	5,0 ^c	1,4 ^b	3,8 / 3,6 / 3,5	0,85 ^c	5,20 ^b	4,99 / -4,96 / 5,06	n.d.	0,94 ^b	0,99 / 1,00 / 1,00
γ -Al(OH) ₃									
Al ^{VI} (1)	-5,6 ^{d,g}	2,2 ^e	2,2 / 2,3 / 2,1 ^h	4,70 ± 0,20 ^d	5,10 ^e	-5,30 / -4,74 / -4,43	1,00 ± 0,05 ^d	0,35 ^e	0,32 / 0,35 / 0,35
Al ^{VI} (2)	0,0 ^{d,g}	0,0 ^e	0,0 ^h	2,20 ± 0,20 ^d	2,80 ^e	2,33 / 2,06 / 1,81	0,75 ± 0,05 ^d	0,66 ^e	0,81 / 0,71 / 0,66
γ -AlO(OH)									
Al ^{VI}	-1,0 ^{d,g}	n.d.	-0,9 / -0,5 / -0,2	1,8 – 2,8 ^d	n.d.	2,16 / 2,08 / 2,27	0,5 – 1,0 ^d	n.d.	0,45 / 0,46 / 0,67

^aReferência (O'Dell, 2007).^bReferência (Lizárraga, 2011).^cReferência (Ollivier, 1997).^dReferência (Damodaran, 2002).^eReferência (Vyalikh, 2010).^fSítios Al rotulados de acordo com a referência (Ollivier, 1997) e a simetria dos sítios, ver Tabela 4.3.^gO valor experimental de $\delta_{iso}[Al^{VI}(2)] = 11,5 \pm 0,2$ ppm para a gibsitita foi tomado como referência.^hO valor calculado de $\sigma_{iso}[Al^{VI}(2)] = 527,72$ ppm da gibsitita foi tomado como referência.

O espectro de SSNMR de ^{27}Al para a fase α da alumina contém um único pico bem resolvido, o qual foi tomado como referência na comparação entre os espectros simulados e experimentais de todas as estruturas, os quais serão comentados ao longo do texto. Para a fase θ , estes resultados foram comparados com os dados experimentais reportados por O'Dell et al. (2007). Neste trabalho os autores calcinaram uma amostra de boehmita a 1.200°C e o produto obtido foi uma mistura das fases α e θ . Com o uso de simulações dos espectros por ajustes empíricos de curvas simuladas com a metodologia descrita na seção (3.2), os autores conseguiram estimar os parâmetros espectrais de cada pico e também as respectivas intensidades relativas. Os mesmos parâmetros calculados neste trabalho com as estruturas otimizadas utilizando o PBE para as duas fases (consultar Tabela 4.2), permitiram a simulação do espectro da mistura apresentado na Figura 4.5. É importante frisar que o único parâmetro que pode ser manipulado nas simulações são as intensidades relativas dos picos, as quais foram definidas com base nos dados fornecidos no trabalho experimental de referência (O'DELL, 2007). As posições relativas dos picos bem como os respectivos perfis devido ao efeito quadrupolar foram calculadas com a DFT. O acordo entre o espectro experimental e o teórico neste caso da mistura de fases de aluminas pode ser considerado bastante satisfatório. A principal fonte do pequeno desacordo advém do valor calculado para o parâmetro de assimetria do tensor EFG η_Q . De qualquer maneira, os valores calculados com as três aproximações para a XC considerada no presente trabalho é bastante próxima dos mesmos dados teóricos reportados por Lizárraga *et al.* (2011) (consultar Tabela 4.2).

No trabalho de Ollivier *et al.* (1997) foi disponibilizado um conjunto de informações experimentais sobre a fase κ da alumina, incluindo as estruturas refinadas através do padrão de XRPD e os parâmetros espectrais de SSNMR de ^{27}Al para os diferentes ambientes químicos dos átomos de alumínio na estrutura. Com um campo magnético de 7,0 T foram inicialmente identificados três ressonâncias distintas, sendo duas para sítios Al_{VI} e a outra para um sítio Al_{IV} . Com um campo magnético maior de 11,7 T, o aumento da resolução do espectro permitiu que um pico adicional com um perfil quadrupolar bastante acentuado fosse identificado também na região de menores deslocamentos químicos, sendo este atribuído a um sítio $\text{Al}_{\text{V+I}}$ muito distorcido presente na estrutura refinada com o padrão de XRPD e o método Rietveld. Para extrair do espectro os parâmetros C_Q e η_Q correspondente a cada um dos quatro

sinais identificados, os autores recorreram ao método 3Q-MAS. Os valores de todos os parâmetros espectrais de SSNMR de ^{27}Al reportados por Ollivier *et al.* (1997) para a estrutura da κ -alumina são comparados com os calculados na Tabela 4.2.

Figura 4.5 – Comparação entre os espectros de SSNMR de ^{27}Al teóricos simulados com o PBE e o experimental (O'DELL, 2007) para a mistura das fases α e θ obtidos a 14.1 T. As curvas tracejadas indicam os picos simulados com os dados apresentados na Tabela 4.2.

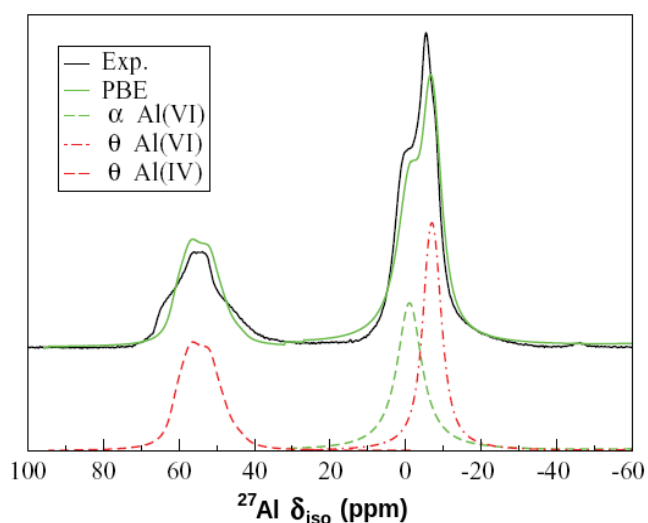
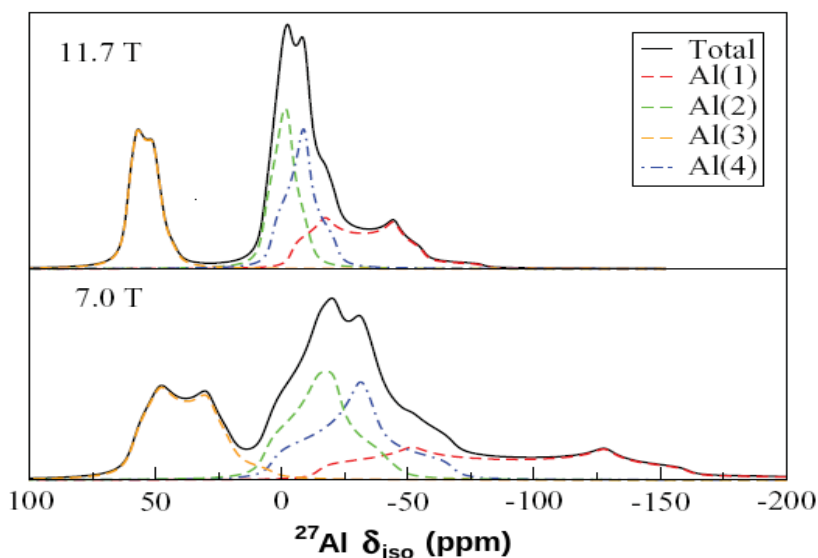


Figura 4.6 – Espectros de SSNMR de ^{27}Al teóricos simulados com o PBE para a estrutura da κ -alumina (OLLIVIER, 1997) considerando diferentes campos magnéticos. Os picos individuais de cada um dos quatro ambientes químicos identificados na estrutura refinada por XRPD são apresentadas e foram rotuladas de acordo com o trabalho experimental citado.



Na Figura 4.6 são apresentados os espectros simulados com os parâmetros espectrais calculados com o PBE para esta fase da alumina em diferentes campos magnéticos. Como não foi possível ter acesso a um espectro experimental para realizar a comparação quantitativa são apresentadas apenas as curvas simuladas com a DFT. Entretanto, o acordo qualitativo com os espectros reportados por Ollivier *et al.* (1997) é suficiente para os objetivos desta tese. Ademais, foi possível inclusive rever duas das atribuições realizadas pelos autores, as quais foram influenciadas pela suposta correlação entre a distorção dos poliedros de coordenação contendo os núcleos ^{27}Al e o parâmetro C_Q , já mencionada na seção 2.2.2.

Tabela 4.3 – Distâncias médias Al-O otimizadas para a estrutura da κ -alumina. Para as estruturas experimentais (OLLIVIER, 1997) e otimizadas com o PBE são apresentadas as médias dos desvios absolutos nas distâncias, D_{dist} , e nos ângulos das ligações O-Al-O, D_{ang} , de acordo com as equações (4.1) e (4.2). Adicionalmente são apresentados os valores calculados para o índice de distorção longitudinal (LSI) apenas nas estruturas otimizadas, de acordo com a equação (4.3).

	Al _{VI} (1)	Al _{V+I} (2)	Al _{IV} (3)	Al _{VI} (4)
Distâncias (Å)	1,962	1,991	1,797	1,879
	1,961	2,269	1,772	1,959
	1,936	1,848	1,756	1,821
	1,820	1,829	1,784	2,026
	1,917	2,038	n.d.	1,838
	1,968	1,844	n.d.	2,215
D_{dist} (Å)				
Calc.	0,039	0,130	0,013	0,111
Exp.	0,058	0,171	0,025	0,105
D_{ang} (°)				
Calc.	5,028	8,392	3,572	7,305
Exp.	5,150	8,590	5,081	6,888
LSI				
Calc.	0,134	0,391	0,031	0,336

Na Tabela 4.3 estão relacionados alguns parâmetros geométricos da estrutura da κ -alumina original do artigo de Ollivier *et al.* (1997) e também da otimizada com o PBE. Com o objetivo de discutir a distorção local dos sítios contendo os átomos de alumínio, foram

calculadas as médias dos desvios absolutos das distâncias Al-O como sendo

$$D_{dist} = \sum_{i=1}^n \frac{|d_i - d_m|}{n}, \quad (4.1)$$

onde d_m é a média das distâncias e $n = 4$ ou 6 para sítios Al_{IV} ou Al_{VI}, respectivamente. O desvio dos ângulos entre as ligações O-Al-O dos seus valores ideais em um octaedro e em um tetraedro foram calculados como

$$D_{ang} = \sum_{i=1}^k \frac{|\beta_i - \beta_{ref}|}{k}, \quad (4.2)$$

onde $k = 6$ e $\beta_{ref} = 109,47^\circ$ para os sítios Al_{IV} e $k = 12$ e $\beta_{ref} = 90^\circ$ para os sítios Al_{VI}. Como uma medida alternativa da distorção, a qual foi utilizada no trabalho de Du e Stebbins (2004) citado na seção 2.2.2, também foram calculados os valores para o índice de distorção longitudinal (LSI, do inglês Longitudinal Strain Index) para cada sítio como

$$LSI = \sum_{i=1}^m \frac{|\ln(d_i/d_0)|}{m}, \quad (4.3)$$

onde d_0 é a distância Al-O no poliedro perfeito com o mesmo volume do poliedro distorcido associado ao sítio em questão e $m = 4$ ou 6 para sítios Al_{IV} ou Al_{VI}, respectivamente.

Conforme pode ser verificado na Tabela 4.3, o grau de distorção dos sítios calculado para as estruturas otimizadas com o PBE é compatível com os respectivos valores calculados para a estrutura original do experimento de XRPD. A ordem decrescente da distorção é a mesma descrita no trabalho experimental para os três indicadores D_{dist} , D_{ang} e LSI: Al_{V+I}(2), Al_{VI}(4), Al_{VI}(1) e Al_{IV}(3). No entanto, o sinal verificado próximo a -50 ppm no espectro experimental após o aumento do campo magnético de 7,0 T para 11,7 T, foi justificado por Ollivier *et al.* (1997) como sendo a porção de baixa frequência de um sinal com um acentuado perfil quadrupolar próximo a 0 ppm. Assim, os autores prontamente atribuíram este sinal ao núcleo de alumínio residente no sítio mais distorcido Al_{V+I}(2), cujo momento de quadrupolo nuclear deveria estar submetido ao mais forte acoplamento com o EFG. Conforme já comentado, os valores calculados para os parâmetros espectrais de SSNMR de ²⁷Al estão em um acordo muito bom com os reportados neste trabalho experimental, porém o maior

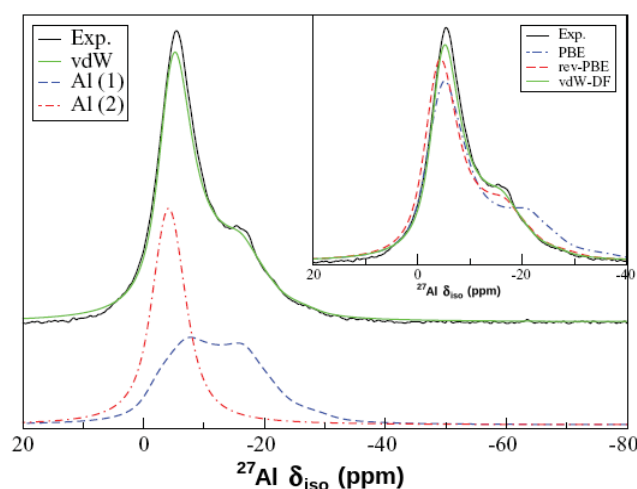
valor de $C_Q = -9,53$ MHz foi calculado para o sítio $Al_{VI}(1)$, que é menos distorcido entre os octaédricos. Os de C_Q calculados para os sítios $Al_{V+I}(2)$, $Al_{IV}(3)$ e $Al_{VI}(4)$ foram 4,43 MHz, -4,83 MHz e 4,99 MHz, respectivamente. Este é um primeiro indício de que a correlação entre C_Q e a distorção de um sítio Al^{3+} pode não ser algo tão bem estabelecido, apesar de muito aceito na literatura, conforme já comentado na seção 2.2.2. Mais adiante nesta tese serão apresentadas outros indícios de que esta correlação pode ser rediscutida, pelo menos para aluminatos. Como um adendo, é importante salientar que os resultados teóricos recentes de Lizárraga *et al.* (2011) suportam as conclusões descritas acima (consultar Tabela 4.2).

Os espectros simulados para a gibbsita com diferentes aproximações para o potencial de XC são exibidos na Figura 4.7. Como pode ser visto nesta mesma figura, a simulação do espectro realizada com os dados simulados com o funcional vdW-DF apresentou um ótimo acordo com a versão experimental reportada por Hill *et al.* (2007). Nesta publicação, os autores combinaram as técnicas de SSNMR de ^{27}Al e XRD para acompanhar o processo de calcinação da gibbsita, passando pela boehmita e pelas aluminas de transição γ , δ e θ até o corundum. A estrutura da gibbsita foi a única entre todas as outras selecionadas nesta tese cujos parâmetros espectrais calculados apresentaram uma dependência significativa com o funcional de XC. Como pode ser visto nos espectros simulados inseridos no canto superior direito da Figura 4.7, o sinal centralizado em torno de -7 ppm possui um ombro em aproximadamente -18 ppm.

A relação entre os sinais observados no espectro e a estrutura subjacente da gibbsita já é bem conhecida na literatura. Damodaran *et al.* (2002) utilizaram a técnica 3Q-MAS para estimar os parâmetros quadrupolares dos dois ambientes químicos de átomos de alumínio não equivalentes da estrutura, os quais foram comparados com os calculados no presente trabalho e estão disponíveis na Tabela 4.2. Em um trabalho teórico, Vyalikh *et al.* (2010) reportou a existência de dois ambientes químicos distintos para os átomos de alumínio, ambos com um valor de δ_{iso} muito próximos. Entretanto, apesar de residirem em sítios Al_{VI} praticamente idênticos no que tange a primeira esfera de coordenação, os valores de C_Q calculados são consideravelmente diferentes. Logo, o sinal em -18 ppm observado no espectro experimental na realidade corresponde a porção de baixa frequência de um dos sinais próximos a -7 ppm,

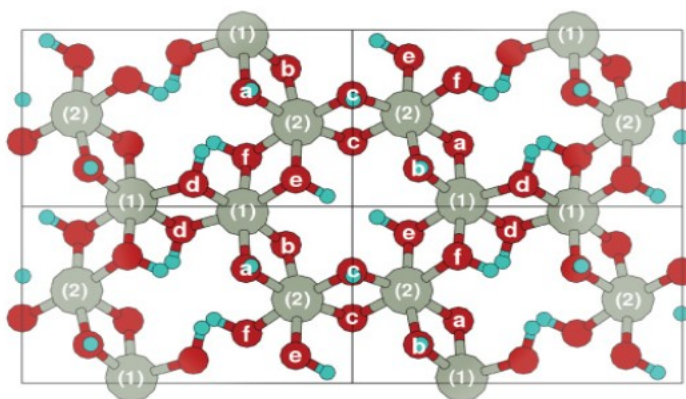
que no caso corresponde ao ambiente químico de alumínio para o qual foi calculado o maior valor de C_Q . Isto pode ser verificado na Figura 4.7, onde são exibidas as curvas simuladas para os dois sítios Al(1) e Al(2).

Figura 4.7 – Comparação entre os espectros de SSNMR de ^{27}Al teóricos simulados com diferentes aproximações para o potencial de XC e o experimental obtido com um campo magnético de 9,4 T por Hill *et al.* (2007). As linhas tracejadas no espectro externo simulado com o funcional vdW-DF representam a sua decomposição para cada sítio não equivalente.



Conforme sugerido por Vyalikh *et al.* (2010), a diferença entre os dois sítios Al^{3+} pode ser explicada pelos diferentes tipos de grupo OH pelos quais cada um é coordenado. Isto está ilustrado na Figura 4.8, onde uma única camada da gibbsita é apresentada mostrando que dentre os grupos OH coordenando um sítio Al(1), dois (O_a e O_b) participam de ligações de hidrogênio interlamelares orientadas ao longo do vetor $[001]$ como doadores (ver Tabela 4.4), enquanto os outros quatro (O_d , O_d , O_e e O_f) estão orientados ao longo do plano $[100] \times [010]$ participando de ligações de hidrogênio intralamelares. Para o sítio Al(2) o oposto pode ser verificado através da mesma análise.

Figura 4.8 – Visão (vetor [001] saindo do plano) de uma única lamela da gibbsita exibindo o arranjo dos diferentes grupos OH ao redor dos cátions Al^{3+} . Nesta figura, os átomos de Al são apresentados na cor cinza e os átomos de oxigênio (em vermelho) não equivalentes estão rotulados de acordo com a Tabela 4.4.



A caracterização dos sítios Al^{3+} da gibbsita ainda é complementada com os dados listados na Tabela 4.4. Por inspeção da Figura 4.8 é possível notar que os dois sítios Al^{3+} são basicamente coordenados pelos mesmos átomos de oxigênio, exceto pelos rotulados como O_c e O_d , os quais são exclusivos dos sítios Al(1) e Al(2), respectivamente. De fato, estes átomos são diferentes no que diz respeito à estrutura local de cada um, visto que estes participam de maneira distinta das ligações de hidrogênio interlamelares. Além disso, duas propriedades que puderam ser calculadas após a simulação da estrutura eletrônica da gibbsita, que no caso são as cargas efetivas de Born (Z^*) e os valores isotrópicos dos tensores de blindagem (σ_{iso}), também são relativamente diferenciadas para estes dois tipos de átomos de oxigênio.

Tabela 4.4 – Cargas efetivas de Born (Z^*), valores isotrópicos calculados para os tensores de blindagem σ_{iso} e tipos de ligações de hidrogênio (LH) nas quais os grupos OH estão envolvidas (DI = doador interlamelar, AI = acceptor interlamelar). Os sítios estão rotulados de acordo com a figura 4.8. Todas as propriedades foram calculadas com o potencial vdW-DF.

Grupo OH	Z^*	σ_{iso} (ppm)	LH
O _a	-1,46	238,2	DI
O _b	-1,45	242,4	DI
O _c	-1,43	246,2	DI
O _d	-1,41	229,4	AI
O _e	-1,38	238,4	AI
O _f	-1,36	228,0	AI

Neste ponto vale recordar a questão discutida em parágrafos anteriores (no caso da κ -alumina) sobre o que define a estrutura local de um átomo de alumínio em um sítio octaédrico. Os indicadores de distorção D_{dist} , D_{ang} e LSI das equações (4.1), (4.2) e (4.3), respectivamente, são capazes de fornecer informações sobre a simetria local destes sítios. Neste caso da gibbsita, o termo local refere-se apenas à primeira esfera de coordenação dos ânions O^{2-} disposta segundo a geometria octaédrica ao redor dos cátions Al^{3+} , a qual é bastante simétrica para ambos. Entretanto, como já mencionado, o acoplamento do momento de quadrupolo nuclear do sítio Al(2) com o EFG é o mais intenso. De fato, combinando os dados da Tabela 4.4 com a Figura 4.8, é possível notar uma diferença na simetria da distribuição de cargas ao redor destes sítios, mas esta não é uma informação que poderia ser prontamente utilizada por experimentalistas da área da SSNMR. O objetivo de um trabalho teórico como o apresentado nesta seção é o de buscar correlações bem definidas entre parâmetros espectrais e estruturais. Logo, é possível inicialmente inferir, ao menos para os sítios Al_{VI} em aluminatos, que os valores de C_Q devem estar correlacionados com alguma característica estrutural que vai além da primeira esfera de coordenação. No caso da gibbsita são as ligações de hidrogênio intra e interlamelares e no caso da κ -alumina algum outro fator que ainda não pôde ser identificado com um número tão pequeno de situações estudadas até este ponto.

O oxi-hidróxido boehmita foi também detectado através da análise dos padrões de XRPD no experimento de Hill et al. (2007) no intervalo de 200 a 400°C, em uma mistura com

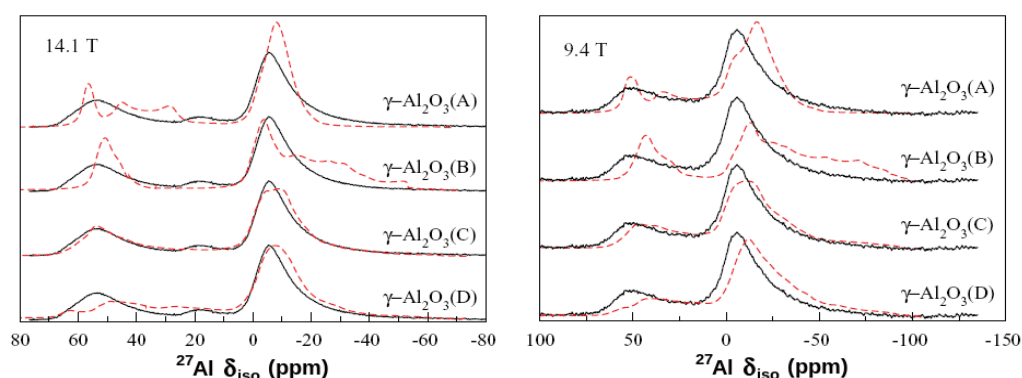
a gibbsita e a χ -alumina. Sendo esta última também uma alumina de transição com a estrutura não resolvida, não foi possível realizar uma comparação direta entre os espectros de SSNMR de ^{27}Al experimentais e simulados com os cálculos DFT. No experimento reportado por Damodaran *et al.* (2002) o espectro obtido para a boehmita apresentou uma baixa resolução, a qual foi atribuída a uma certa desordem nas posições dos átomos de Al na amostra utilizada, o que por sua vez resultou em pequenas variações dos parâmetros espectrais. Apesar disso, os autores puderam estimar os valores de C_Q e η_Q do único ambiente químico de alumínio considerado, os quais estão em bom acordo com os valores calculados (ver Tabela 4.2).

A série de simulações bem sucedidas de espectros de SSNMR de ^{27}Al de aluminatos com estruturas bem definidas apresentadas até este ponto, permite confiar nos dados teóricos e propor espectros simulados para os quatro modelos estruturais da γ -alumina ilustrados na Figura 4.1. Espectros experimentais desta fase da alumina já foram reportados em vários estudos. No trabalho de O'Dell *et al.* (2007), as amostras obtidas a partir da calcinação da boehmita a temperaturas entre 600 e 1.000°C foram atribuídas a misturas de aluminas de transição com estrutura próximas ao espinélio, conforme indicado pelos picos em torno de 60 ppm e 0 ppm (tomando o pico da fase α como referência). O pico normalmente atribuído a sítios Al_V superficiais também foi observado com menor intensidade. No estudo de Pecharrromán *et al.* (1999), foi reportado também uma pequena quantidade relativa de sítios Al_V , com uma proporção de aproximadamente 76% e 21% de sítios Al_{IV} e Al_{VI} , respectivamente. No entanto, a ausência de sítios Al_V foi reportada em outros experimentos como o de Paglia *et al.* (2003), cuja a amostra foi obtida a partir da calcinação da boehmita a 600°C, e também no de Hill *et al.* (2007), no qual as amostras originaram da calcinação da gibbsita a 700°C, passando pela formação da boehmita a 300°C.

Com o objetivo primordial de contribuir de alguma forma na descrição da estrutura da γ -alumina, os espectros de SSNMR de ^{27}Al foram simulados e são apresentados na Figura 4.9. Nela, os espectros experimentais simulados com o funcional PBE foram inicialmente comparados com os experimentais adquiridos com um campo magnético de 14,1 T reportados por O'Dell *et al.* (2007) (espectro da esquerda) bem como o reportado por Hill *et al.* (2007) em um experimento realizado com um campo magnético de 9,4 T. Pela análise da Figura 4.9,

fica bastante evidente que o modelo estrutural $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ proposto por Paglia *et al.* (2005) foi o que melhor reproduziu os resultados experimentais considerados. No espectro com a melhor resolução (14,1 T) o acordo entre o experimento e a teoria é ainda maior.

Figura 4.9 – Comparação entre os espectros de SSNMR de ^{27}Al teóricos simulados com o funcional PBE (linhas vermelhas tracejadas) e os experimentais (linhas contínuas pretas) reportados por O'Dell *et al.* (2007) (esquerda) e por Hill *et al.* (2007) (direita). As estruturas consideradas nas simulações DFT estão apresentadas na Figura 4.1.



É bastante natural que os dois modelos mais simétricos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ sejam incapazes de reproduzir o espectro real. Conforme já comentado, existe uma enorme diversidade de ambientes químicos para os átomos de alumínio na estrutura da fase γ da alumina, e esta característica domina a baixa resolução do espectro mesmo a altos campos magnéticos, quando os outros efeitos como o acoplamento quadrupolar de segunda ordem e os acoplamentos dipolares homo e heteronuclear são amenizados. Deve-se observar, no entanto, que possuir um grande número de ambientes químicos para o cátion Al^{3+} pode ser considerado uma condição necessária mas não suficiente para a reprodução do espectro experimental. De fato, ambos os modelos propostos por Paglia *et al.* (2005) ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{D})$) contêm 64 unidades de Al_2O_3 e reproduziram os padrões de difração de nêutrons muito bem. Entretanto, o modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{D})$ não reproduziu o experimento de maneira satisfatória.

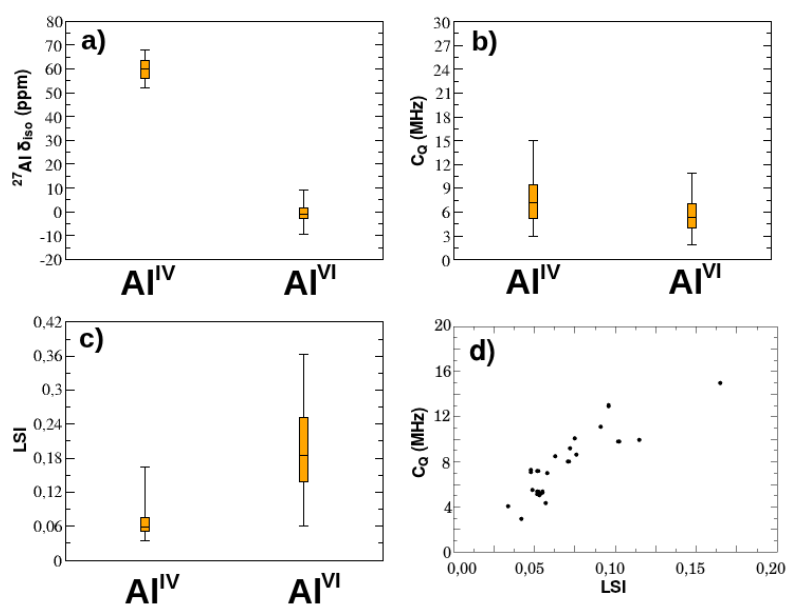
Tabela 4.5 – Valores médios e desvios padrão correspondentes dos parâmetros espectrais para os diferentes sítios Al nos quatro modelos da γ -alumina apresentados na figura 4.1. A ocupação de sítios está indicada na última coluna (%).

	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	%
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(A)}$				
Al _{VI}	$-0,6 \pm 1,8$	$4,90 \pm 0,47$	$0,86 \pm 0,12$	62,5
Al _{IV}	$52,1 \pm 3,0$	$6,36 \pm 2,65$	$0,14 \pm 0,08$	37,5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(B)}$				
Al _{VI}	$-0,7 \pm 4,9$	$7,98 \pm 3,25$	$0,41 \pm 0,23$	75,0
Al _{IV}	$52,0 \pm 0,1$	$4,51 \pm 0,91$	$0,47 \pm 0,35$	25,0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(C)}$				
Al _{VI}	$-0,8 \pm 4,3$	$5,93 \pm 2,45$	$0,52 \pm 0,26$	64,0
Al _V	15,9	7,43	0,34	1,6
Al _{IV}	$59,9 \pm 4,7$	$7,70 \pm 3,00$	$0,64 \pm 0,25$	34,4
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(D)}$				
Al _{VI}	$-0,1 \pm 4,2$	$6,25 \pm 2,38$	$0,57 \pm 0,23$	67,2
Al _{IV}	$52,7 \pm 6,5$	$8,27 \pm 2,92$	$0,58 \pm 0,27$	32,8

Consultando a Tabela 4.5 é possível notar que em média, os valores de δ_{iso} dos sítios Al_{IV} calculados para o modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{(C)}$ ficaram mais próximos do valor de 60 ppm normalmente observado nos espectros de alta resolução desta fase da alumina, como por exemplo o do trabalho de Kwak *et al.* (2007) exibido na Figura 2.8. Um outro aspecto interessante deste modelo estrutural é que ele possui um único sítio Al_V, que na verdade trata-se de um sítio Al_{V+I} com uma distorção maior do que a descrita no caso da κ -alumina (uma das distâncias Al-O é maior do que 2,5 Å). O valor de δ_{iso} calculado para este sítio é inferior ao sinal em 25 ppm normalmente atribuído a sítios Al_V superficiais, porém bem separado da região no espectro atribuída aos sítios Al_{IV} (42 a 68 ppm) e Al_{VI} (-9 a 9 ppm). No espectro simulado com um campo magnético de 14,1 T para este modelo estrutural, nota-se também que a tendência de se atribuir o sinal de baixa intensidade entre 15 e 30 ppm observada nos espectros experimentais de alta resolução à sítios exclusivos das superfícies é respeitada, mesmo com a presença de um único sítio Al_V. Ademais, este resultado teórico é mais interessante como um argumento para justificar a localização dos sítios responsáveis pelo

sinal entre 15 e 30 ppm do que a sua própria intensidade (CHAGAS, 2013). As distorções observadas nos sítios Al_{VI} presentes no *bulk* não são suficientes para alterar os respectivos valores de δ_{iso} a ponto de que possam contribuir para a região dos sítios superficiais. Da mesma maneira, as distorções observadas nos sítios Al_{IV} presentes na estrutura do modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ também não são suficientes para que os valores de C_Q associados sejam tão altos que as suas porções de baixa frequência possam contribuir nesta mesma região ao redor de 23 ppm.

Figura 4.10 – Diagramas de box plot para os (a) deslocamentos químicos isotrópicos de ^{27}Al (δ_{iso}) e as (b) constantes de acoplamento quadrupolar (C_Q) calculados com o PBE para todos os sítios Al_{IV} e Al_{VI} existentes no modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$. Adicionalmente em (c), os respectivos valores calculados para o índice de distorção longitudinal (LSI) e em (d) a correlação entre C_Q e LSI apenas para os sítios Al_{IV} .



Uma outra característica que impediu que o modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{D})$ fornecesse uma boa simulação do sinal na região dos sítios Al_{IV} foram os altos valores de C_Q calculados em média para estes núcleos. Comparando esta região dos espectros simulados com os dois modelos menos simétricos, é notável que no caso deste modelo, o efeito quadrupolar de segunda ordem domina a baixa resolução do espectro com a sua porção de baixa frequência contribuindo significativamente até aproximadamente 10 ppm, o que não é verdade para o modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$.

Além de permitir uma simulação eficiente do espectro do material real, o modelo γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ pode ser visto como uma boa fonte de dados a partir da qual é possível buscar por correlações entre a estrutura e os parâmetros espectrais de SSNMR de ^{27}Al calculados. Os diagramas de *box plot* exibidos na Figura 4.10 proporcionam uma visualização da distribuição dos dados calculados para este modelo estrutural, permitindo que seja feita uma comparação entre os dois grupos de átomos de alumínio definidos pelos respectivos números de coordenação. Esta é uma propriedade geométrica arbitrária de cada sítio e, para que os grupos fossem definidos, foi considerada uma esfera de raio igual 2,3 Å. Este foi o valor que melhor dividiu os grupos de acordo com os valores de deslocamento químicos isotrópicos correspondentes esperados no experimento. Analisando os dois diagramas da Figura 4.10-a, nota-se que realmente existe uma certa correlação entre o número de íons O^{2-} coordenando cada cátion Al^{3+} e os valores de δ_{iso} calculados. Não é possível estabelecer uma dependência linear considerando todos os sítios de alumínio, porém a diferença entre os quartis ($Q_3 - Q_1$) não é maior do que 10 ppm para os sítios Al_{IV} e de aproximadamente 5 ppm para os sítios Al_{VI} . Até mesmo os valores discrepantes estão bem concentrados nos dois grupos. Se os dois sinais mais intensos no espectro de alta resolução da Figura 2.8 forem aproximados por duas distribuições normais (curvas gaussianas), estas também seriam compatíveis com os diagramas da Figura 4.10-a.

Devido à tendência já comentada neste texto de se relacionar a distorção dos sítios de alumínio com os valores de C_Q , os diagramas das Figuras 4.10-b e 4.10-c devem ser examinados em conjunto. Em suma, no modelo γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ os sítios Al_{IV} são muito menos distorcidos do que os sítios Al_{VI} , todavia, os valores de C_Q dos sítios Al_{IV} são ligeiramente maiores do que para os sítios Al_{VI} . Dentre todas as possíveis correlações entre todos os parâmetros espectrais calculados e os indicadores de distorção dos sítios não foi possível encontrar nenhuma correlação geral. Considerando os grupos de cátions separados pelos seus números de coordenação, a única correlação que foi possível de ser verificada foi a existente entre os valores de C_Q calculados apenas para os sítios Al_{IV} e os valores de LSI (e também D_{dist}) correspondentes, exibida na Figura 4.10-d. Trata-se de uma correlação de fato fraca, mas qualitativamente compatível com a reportada por Du e Stebbins (2004), também para sítios Al_{IV} em aluminatos. O fato de não haver nenhuma correlação equivalente para os sítios

Al_{VI} , vai ao encontro do que já foi suposto ao se discutir os casos da κ -alumina e da gibbsita: a estrutura local dos sítios Al_{VI} vai além da primeira esfera de coordenação. Qualquer indicador geométrico que possa ser correlacionado com os valores de C_Q provavelmente será muito complexo e talvez inútil para servir de suporte a experimentos. No entanto, o simples fato de se poder alcançar este nível de entendimento com o uso de cálculos teóricos já é uma contribuição interessante. É muito comum encontrar na literatura trabalhos nos quais a distorção dos sítios Al^{3+} tenha sido, por algum motivo, correlacionada com a intensidade do acoplamento quadrupolar de maneira generalizada (CHAGAS, 2013; LEE, 2009; 2010).

Convém ainda citar nesta seção a tentativa simplista reportada por Pecharromás *et al.* (1999) de decompor o espectro experimental da γ -alumina. Neste trabalho, os autores descreveram a estrutura complexa deste óxido como uma superposição de um número muito pequeno de sinais com valores de C_Q inferiores a 5 MHz. Conforme já comentado, o aspecto difuso dos padrões de XRPD da γ -alumina é resultado de uma distribuição muito diversificada de cátions Al^{3+} pelos sítios intersticiais de uma rede FCC distorcida de ânions O^{2-} , e esta característica da estrutura do material é também a responsável pela baixa resolução do espectro de SSNMR de ^{27}Al , mesmo em campos magnéticos maiores do que 20 T. Entender a relação entre os sinais observados e a estrutura subjacente de materiais com tamanha complexidade é um processo que deve ser realizado com o auxílio de cálculos teóricos.

4.1.4 Simulação do espectro de SSNMR de 1H da gibbsita

O conteúdo desta e da próxima seção, tem por finalidade complementar os estudos realizados com a estrutura da gibbsita apresentados na seção anterior com propriedades espectroscópicas calculadas para os grupos OH presentes na sua estrutura. A variedade de ligações de hidrogênio das quais estes grupos participam, em conjunto com dados experimentais na literatura, irão proporcionar também um nível de confiança nestas simulações.

Nas estruturas da gibbsita otimizadas com os diferentes funcionais de XC adotados neste trabalho foram identificados seis grupos OH não equivalentes com base nos critérios geométricos que classificam as ligações de hidrogênio das quais todos eles participam

(STEED, 2007). Todos estes grupos OH são doadores em ligações de hidrogênio, metade deles em interações O-H---O interlamelares e a outra metade formando ligações intralamelares. Na Tabela 4.6 estão listados os parâmetros geométricos das estruturas otimizadas e é possível verificar que a classificação dos seis tipos permanecem para todos os funcionais de XC considerados. Nesta tabela, D indica o átomo doador e A o aceitador em uma ligação de hidrogênio. Conforme já esperado, as distâncias $d(\text{H}---\text{A})$ e $d(\text{D}---\text{A})$ em todos os grupos OH são maiores para os funcionais revPBE e vdW-DF se comparadas com as relaxadas com o PW91 e PBE, o que está de acordo com resultados recentes de Hamada e Meng (2012). Entretanto, também para todos os grupos OH, no caso das distâncias $d(\text{D}-\text{H})$ calculadas este resultado se inverte.

Tabela 4.6 – Parâmetros geométricos dos seis diferentes tipos de ligações de hidrogênio (LH) presentes na estrutura da gibbsita otimizada com quatro diferentes funcionais de troca e correlação. As distâncias são dadas em Å e os átomos de oxigênio aceptores e doadores foram rotulados como A e D, respectivamente.

		O _a	O _b	O _c	O _d	O _e	O _f
PBE	d(D-H)	0,991	0,988	0,986	0,982	0,980	0,974
	d(H---A)	1,863	1,760	1,823	1,990	2,216	2,257
	d(D---A)	2,839	2,739	2,798	2,939	3,023	3,152
PW91	d(D-H)	0,992	0,988	0,986	0,983	0,980	0,974
	d(H---A)	1,846	1,747	1,809	1,972	2,197	2,250
	d(D---A)	2,823	2,726	2,783	2,923	3,008	3,145
revPBE	d(D-H)	0,983	0,981	0,980	0,976	0,976	0,971
	d(H---A)	1,996	1,862	1,934	2,112	2,330	2,347
	d(D---A)	2,963	2,835	2,903	3,043	3,122	3,230
vdW-DF	d(D-H)	0,983	0,980	0,979	0,975	0,977	0,972
	d(H---A)	1,979	1,864	1,922	2,130	2,331	2,333
	d(D---A)	2,941	2,833	2,885	3,053	3,115	3,209

Combinando a classificação estrutural das ligações de hidrogênio com os deslocamentos químicos isotrópicos de ¹H calculados para cada grupo OH na gibbsita listados na Tabela 4.7 com o método GIPAW (ver seção 3.1.7), é possível notar que existe uma correlação entre a geometria e os valores de δ_{iso} calculados e que esta é preservada para todos

os funcionais de XC considerados: quanto mais forte for a ligação de hidrogênio (menores distâncias $d(\text{H}---\text{A})$ e $d(\text{D}---\text{A})$ e maiores ângulos), maior é o valor de δ_{iso} dos prótons envolvidos, ou seja, estes prótons ficam menos blindados.

A comparação entre a teoria e o experimento mostra que, apesar das maiores distâncias de ligação, os funcionais revPBE e vdW-DF resultaram no melhor acordo com os dados experimentais. Frisando que, de acordo com a Tabela 4.1, os volumes de todos os aluminatos estudados nesta tese foram consideravelmente superestimados com estes funcionais. Piedra *et al.* (1996) reportaram uma multiplicidade para os picos observados nos espectros experimentais obedecendo a razão 3:2:1, a qual não foi exatamente satisfeita para nenhum dos funcionais de XC adotados. Em seu trabalho, os autores utilizaram a técnica CRAMPS para diminuir o efeito do forte acoplamento dipolar existente entre os prótons na resolução do espectro. Entretanto, mesmo assim é importante ressaltar que o método de decomposição utilizado para definir esta razão, levando os autores a concluírem a existência de três e não seis grupos OH distintos na estrutura, é uma aproximação que depende muito da qualidade do espectro obtido.

Tabela 4.7 – Valores de δ_{iso} (em ppm) de ^1H calculados para os seis diferentes grupos OH presentes na estrutura da gibbsita, considerando quatro diferentes aproximações para o potencial de troca e correlação.

Sítio	PBE	PW91	revPBE	PBE-revPBE ^a	vdW-DF	Exp. ^b	LH
O _a	7,1	7,4	5,5	5,7	5,6	5,8	inter
O _b	7,7	7,9	6,3	6,5	6,2	5,8	inter
O _c	6,6	6,9	5,3	5,5	5,3	5,8	inter
O _d	5,3	5,5	4,0	4,2	3,8	4,3	intra
O _e	4,8	4,9	3,9	4,1	3,9	4,3	intra
O _f	3,1	3,2	2,5	2,7	2,4	2,9	intra

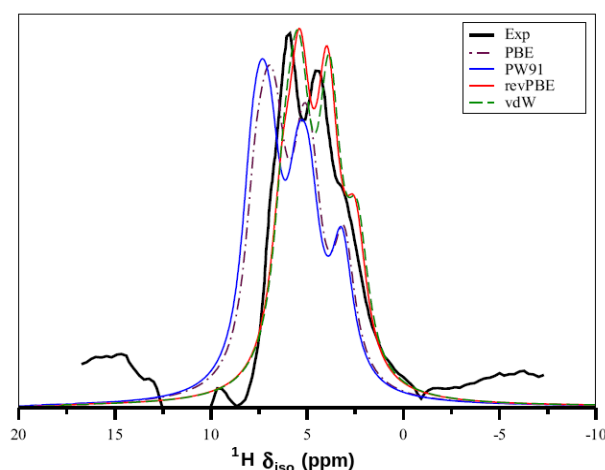
^aCoordenadas otimizadas com o revPBE e valores de ^1H δ_{iso} calculados com o PBE.

^bReferência (PIEDRA, 1996).

Na Figura 4.11 é apresentada a comparação entre os espectros simulados com os dados da Tabela 4.7 e experimento de Piedra *et al.* (1996). A comparação revela que, de fato, os espectros simulados com os funcionais de XC revPBE e vdW-DF foram os que melhor reproduziram a versão experimental. Não somente a posição relativa entre os picos com

maiores deslocamentos químicos foi simulada com sucesso, mas também o perfil da curva com um ombro em aproximadamente 2 ppm. Com o objetivo de compreender melhor se os melhores resultados obtidos com o revPBE estão puramente relacionados com a geometria otimizada, os valores de δ_{iso} de ^1H foram recalculados com o PBE utilizando as coordenadas atômicas relaxadas com o revPBE. Como pode ser visto na Tabela 4.7, o fator dominante que determina a performance do funcional revPBE é de fato o aumento das distâncias das ligações de hidrogênio existentes na gibbsita.

Figura 4.11 – Comparação entre o espectro de SSNMR de ^1H experimental reportado por Piedra et al. (1996) para a gibbsita e as simulações correspondentes com diferentes potenciais de XC. Uma distribuição Lorentziana com uma FWHM de 500 MHz foi definida para cada um dos seis componentes as áreas dos espectros totais foi normalizada com a da versão experimental.



No que diz respeito ao efeito dos funcionais de XC na simulação da estrutura eletrônica da gibbsita, tudo o que foi posto acima não é uma novidade no presente trabalho. Conforme discutido na seção 4.1.3, o mesmo efeito foi observado no caso do espectro simulado para o núcleo ^{27}Al . Retomando o resultado esperado do revPBE de superestimar as distâncias interatômicas e também aos dados das Tabelas 4.1 e 4.2, é possível inferir que os parâmetros espectrais de SSNMR de ^{27}Al são pouco sensíveis a este efeito geométrico, naturalmente com exceção da gibbsita, pois, mesmo neste caso, o efeito foi significativo apenas nos valores da constante de acoplamento quadrupolar C_Q . Se os valores de δ_{iso} de ^1H também foram beneficiados com o aumento das distâncias que são diretamente proporcionais às forças das ligações de hidrogênio, então pode-se argumentar que os funcionais PBE e

PW91 talvez estejam superestimando estas ligações de hidrogênio na gibbsita. Isto porque no caso da boehmita, cujas ligações de hidrogênio são mais fracas segundo os critérios geométricos, não houve uma grande variação nos valores calculados de C_Q . Alertando que as posições dos átomos de hidrogênio não podem ser definidas com precisão através da técnica de XRD. No Apêndice B desta tese os mesmos pseudopotenciais e funcionais de XC são comparados com cálculos *ab initio* pós-HF considerando um dímero de H_2O no vácuo, sugerindo que realmente possa existir uma deficiência no PBE e PW91 ao descrever estas ligações de hidrogênio.

4.1.5 Simulação das frequências vibracionais de estiramento O-H da gibbsita

Além da SSNMR de 1H , o conjunto de frequências associadas aos modos vibracionais de estiramento O-H dos grupos hidroxila presentes nas lamelas da gibbsita consiste de uma informação que permite o refinamento da estrutura. Ao contrário dos valores de deslocamento químico isotrópico, as frequências vibracionais podem fornecer os valores das distâncias O-H se o espectro IR for interpretado corretamente. Como já foi comentado na seção anterior, a estrutura da gibbsita refinada a partir do padrão de XRPD carece de uma descrição precisa das posições dos átomos de hidrogênio. Além disso, os resultados teóricos obtidos ainda sugerem que a DFT também não seja capaz de suprir esta falta de precisão.

Tabela 4.8 – Frequências dos modos normais de vibração para o estiramento OH (em cm^{-1}) calculados para os seis diferentes grupos OH presentes na estrutura da gibbsita, considerando quatro diferentes aproximações para o potencial de troca e correlação.

Sítio	PBE	PW91	revPBE	vdW-DF	Exp. ^a	Exp. H. ^b	LH
O _a	3319	3297	3454	3445	3430	3686	inter
O _b	3318	3300	3454	3446	3378	3647	inter
O _c	3381	3364	3497	3489	3394	3660	inter
O _d	3484	3466	3584	3589	3527	3739	intra
O _e	3561	3550	3628	3579	3527	3739	intra
O _f	3649	3643	3694	3665	3620	3800	intra

^aReferência (JODIN-CAUMON, 2009).

^bFrequências harmônicas também da referência (JODIN-CAUMON, 2009).

Na Tabela 4.8 estão listados os valores obtidos a partir dos cálculos de fônons para a

estrutura da gibbsita com os diferentes funcionais de XC. A mesma tendência de se aproximar dos dados experimentais que foi observada no caso da SSNMR de ^1H ao se sair dos funcionais PBE e PW91 para o revPBE é observada. Naturalmente não é possível comparar diretamente as frequências calculadas dentro da aproximação harmônica com as observadas experimentalmente, devido à influência dos movimentos de deformação angular Al-O-H e de estiramento Al-O na frequência de cada estiramento O-H no material real. Todavia, as diferenças relativas entre as diferentes frequências observadas nos espectros são compatíveis com as dos valores calculados. No trabalho experimental usado como referência, Jodin-Caumon *et al.* (2009) reportaram também as frequências harmônicas calculadas por substituição isotópica. É notável que as frequências harmônicas calculadas neste trabalho são maiores do que as calculadas com a DFT em todas as aproximações para o funcional de XC consideradas. De qualquer maneira, os cálculos realizados com os funcionais revPBE ou vdW-DF foram os que resultaram nos maiores valores de frequência e mais próximos dos dados experimentais. Vale mencionar também que as distâncias d(D-H) calculadas com o vdW-DF (consultar Tabela 4.6) são maiores do que as reportadas por Jodin-Caumon *et al.* (2009) entre 0,964 e 0,975 Å.

Todo o trabalho exposto e discutido nesta seção 4.1, tem o simples objetivo de fornecer o suporte necessário para a próxima seção. Nela, as mesmas propriedades que foram calculadas considerando os grupos OH e os sítios Al^{3+} presentes nas estruturas de aluminatos serão utilizadas para discutir as limitações existentes nos modelos estruturais das superfícies da γ -alumina que foram adotados nesta tese.

4.2 SUPERFÍCIES DA $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

O trabalho teórico de Digne *et al.* (2004) foi introduzido no final da seção 2.2.2. Neste estudo os autores apresentaram uma série de estruturas representando as superfícies (100) e (110) da γ -alumina a diferentes graus de hidroxilação. Estes modelos são considerados os mais avançados, uma vez que podem ser combinados com diagramas que descrevem as respectivas estabilidades termodinâmicas, proporcionando uma maior compatibilidade entre os dados simulados e experimentais em trabalhos relacionados com catálise heterogênea. Este

é um aspecto bastante relevante, pois existe uma relação muito forte entre a microestrutura das superfícies e o tratamento das amostras, considerando a densidade de grupos OH (WISCHERT, 2012).

Existe uma característica negativa destes modelos que deveria ser discutida em todos os trabalhos nos quais estes são aplicados. Apesar de muito recentemente os autores assumirem a possibilidade de aprimoramento destas estruturas (RAYBAUD, 2013), a tendência em todas as publicações precedentes sempre foi de apresentá-los de uma maneira muito otimista, propondo a sua aplicação de maneira genérica aos mais diversos temas relacionados à catálise, desde a desidratação de álcoois de cadeia curta (ROY, 2012) até a interação com aglomerados de catalisadores suportados (RAYBAUD, 2013). A característica negativa mencionada anteriormente é o excesso de simetria na distribuição dos sítios Al^{3+} presentes nas faces expostas ao se construir os modelos de *slab*. O modelo de célula cristalográfica utilizado pelos autores para modelar as superfícies (100) e (110), o qual também foi adotado nesta tese, foi o modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{B})$. Independente de ser um modelo do tipo *espinélio* (modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{A})$) ou não, foi sugerido na discussão dos resultados da seção 4.1.3 que os dois modelos mais simétricos de célula não possuem uma diversidade de ambientes químicos para os átomos de alumínio compatível com a estrutura da fase γ da alumina. Logo, é muito provável que todos os modelos das superfícies de γ -alumina construídos a partir da estrutura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ também não sejam capazes de representar de maneira tão realística a diversificada coexistência entre os grupos OH e CUS Al^{3+} presentes sobre as superfícies do material real. Isto de forma alguma invalida definitivamente estes modelos, mas é preciso deixar claro que existem limites para a sua aplicação. Apesar de o modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ conter um maior número de ambientes químicos não equivalentes e mais compatíveis com a distribuição de parâmetros espectrais observados nos espectros de SSNMR de ^{27}Al do material real, a morfologia da célula unitária não é tão interessante para a construção de modelos de *slab*. A otimização dos modelos das superfícies deste óxido propostas por Digne *et al.* (2004) foge ao escopo do presente trabalho e será alvo de pesquisas futuras.

Novamente, deve-se lembrar que o objetivo do presente trabalho não é o de propor

novos modelos para as superfícies da γ -alumina. O conteúdo que será apresentado nas três próximas seções descreve um trabalho cuja finalidade foi meramente reproduzir os resultados de Digne *et al.* (2004), diante da total falta de transparência dos mesmos autores ao descrever os processo de modelagem.

4.2.1 Modelagem dos planos (100) e (110)

Conforme introduzido na seção 2.2.2, as superfícies (100) e (110) da γ -alumina utilizadas neste trabalho foram modeladas como terraços infinitos e perfeitos, normalmente denominados modelos de *slab*. Apesar de não ser a única opção, este tipo de modelagem é perfeitamente compatível com a metodologia utilizada para a simulação da estrutura eletrônica dos sistemas estudados nesta tese, através da combinação das condições de contorno periódicas (CCP), a DFT, ondas planas e pseudopotenciais. No caso específico das superfícies da γ -alumina, existem argumentos razoáveis que justificam o uso desta metodologia no processo de modelagem, se comparada aos respectivos modelos de aglomerados isolados no vácuo (ROY, 2012). Em primeiro lugar, de acordo com Digne *et al.* (2004) e referências citadas neste artigo, existe uma simetria de longo alcance na sub-rede de sítios O^{2-} expostos sobre as superfícies dos cristalitos. Desta forma, pode-se aceitar que a alta simetria do modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ seja compatível com esta característica do material real. O contrário é verdade para a distribuição dos sítios Al^{3+} e, por consequência, também para os grupos OH. Porém, é bastante aceitável que a estrutura local destes dois tipos de sítios superficiais seja bem descrita e bastante realística, principalmente no caso dos CUS Al^{3+} . E isto é garantido pela sub-rede de átomos de oxigênio. Conforme será discutido nas próximas seções, e também já foi sugerido por Wischert *et al.* (2012), a acidez de Lewis das superfícies da γ -alumina vai depender muito do número de coordenação dos átomos de alumínio e da tensão das ligações Al-O nestes sítios. Em suma, nas estruturas cuja modelagem será descrita a seguir, a sub-rede de sítios O^{2-} superficiais é bem descrita por um sistema periódico e garante que a estrutura local dos sítios Al^{3+} e grupos OH presentes nas superfícies seja bastante compatível com o material real. Isto significa que provavelmente processos e propriedades que dependam essencialmente da estrutura local dos sítios ácidos das superfícies, como por exemplo o já mencionado processo de desidratação de álcoois de cadeia

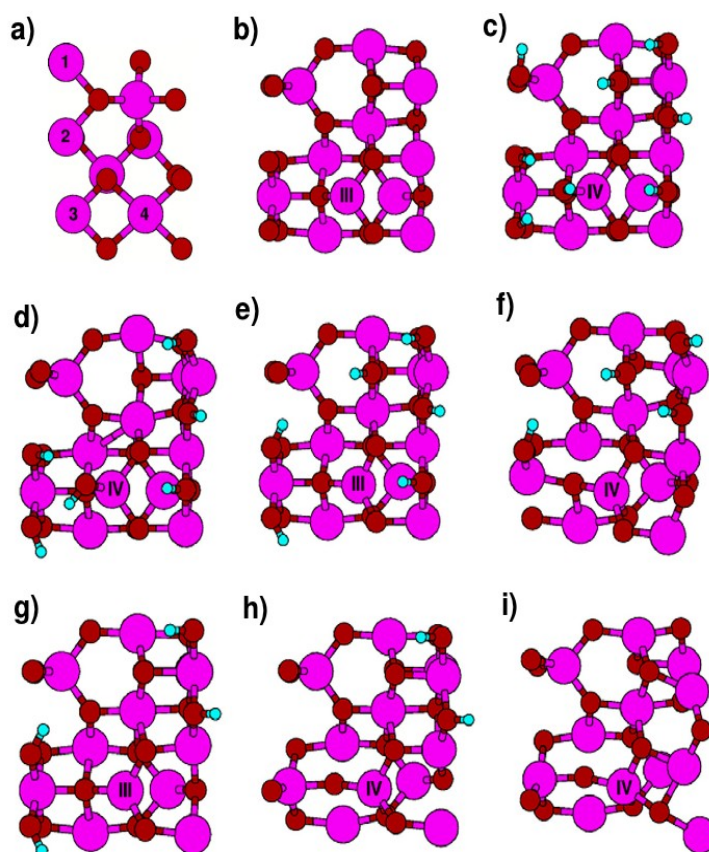
curta estudado por Roy *et al.* (2012) ou então os parâmetros espectrais de SSNMR, poderão ser bem descritos com os modelos adotados nesta tese. Em contrapartida, é bem provável que certos estudos relacionados com uma atuação coletiva destes sítios, como a interação de aglomerados de átomos de Pt no estado oxidado com a superfície (100) realizado por Kwak *et al.* (2009), possam ser comprometidos pela alta simetria dos modelos. Neste ponto é importante deixar claro que simular os parâmetros espectrais de SSNMR de ^{27}Al e discorrer sobre a sua correlação com a estrutura local de cada sítio de maneira individual é diferente de simular o espectro observado experimentalmente para a fase γ da alumina, e as conclusões tiradas na seção 4.1.3 a respeito da Figura 4.9 ainda são válidas.

Na célula do Digne *et al.* (2004) (modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{B})$), a face (001) é perfeitamente compatível com a descrição da superfície (100), na qual apenas CUS Al_V que eram Al_VI no *bulk* são expostos nos interstícios de uma sub-rede quadrada de ânions O^{2-} . Existem dois cortes não equivalentes, um com dois CUS Al_V e dois Al_IV saturados, outro com quatro CUS Al_V e apenas um Al_IV saturado. Este último é exibido na Figura 4.12-a e foi escolhido por conter o maior número de CUS Al_V . No caso da superfície (110) não relaxada e completamente desidroxilada exibida na 4.12-b, são expostos três Al_IV que eram Al_VI no *bulk* e um Al_III que era Al_IV no *bulk*, além de uma sub-rede retangular de átomos de oxigênio. Esta superfície é equivalente ao plano (100) da célula do modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{B})$. Existem outros cortes em planos paralelos que não são equivalentes por simetria, mas estes apresentam a mesma quantidade de tipos de sítios Al^{3+} insaturados. Além disso, também é possível definir dois planos não equivalentes representando a superfície (110) criando uma camada de vácuo na direção [010] do modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{B})$, visto que esta também apresenta uma sub-rede quadrada de ânions O^{2-} . No entanto esta superfície não é compatível com a vaga descrição dos modelos encontradas nas referências (DIGNE, 2004) e (WISCHERT, 2012).

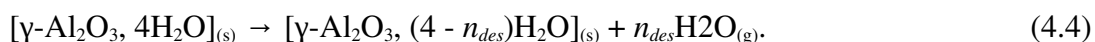
A condensação de grupos OH associados e a dessorção gradual de moléculas de H_2O quando as amostras de γ -alumina são aquecidas é suportada por resultados experimentais (DELGADO, 2012; WISCHERT, 2012). Este pressuposto foi a base para o procedimento de busca por tentativa e erro por modelos estruturais representativos das superfícies após o tratamento térmico. Para cada plano considerado, a saber o (100) e o (110), o procedimento

teve início de um determinado grau de hidroxilação ($\theta_{(hkl)}$), que corresponde a um determinado número de moléculas de água que variou de zero a quatro. Assumindo que a quimissorção dissociativa destas moléculas sobre as superfícies com baixos valores de $\theta_{(hkl)}$ seja um processo mais favorável do ponto de vista energético do que a simples adsorção (CHIZALLET, 2009b), as estruturas iniciais consideradas antes do processo de otimização de geometria ficaram restritas a modelos com um grupo OH posicionado sobre um sítio CUS Al^{3+} (com um ângulo Al-O-H de 180°) e um próton posicionado sobre um dos sítios O^{2-} vizinhos. As estruturas com menores valores da energia eletrônica foram então selecionadas e utilizadas na busca pelo próximo valor de $\theta_{(hkl)}$.

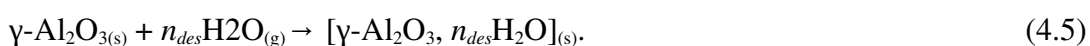
Figura 4.12 – Visão na direção da camada de vácuo dos modelos estruturais das superfícies da γ -alumina. Em (a) a superfície (100) completamente desidroxilada ($\theta_{(100)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$) e não relaxada. Em (b) a superfície (110) completamente desidroxilada ($\theta_{(110)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$) e não relaxada. Em (c) a superfície (110) completamente hidroxilada ($\theta_{(110)} = 12,0 \text{ OH/nm}^2$) e relaxada. De (d) a (i) as estruturas energeticamente mais favoráveis encontradas no método de busca por tentativa e erro com $\theta_{(110)}$ igual a 9,9, 9,0, 6,0, 6,0, 3,0 e 0,0 OH/nm^2 , respectivamente. As estruturas (e) e (g) são “metaestáveis” nos seus respectivos graus de hidroxilação.



No caso da superfície (100), o valor inicial de $\theta_{(100)}$ foi zero ou seja, partiu-se da superfície completamente desidroxilada da Figura 4.12-a e o procedimento descrito acima foi repetido até $\theta_{(110)} = 17,2$ OH/nm². Já para a superfície (110), o processo se iniciou com a superfície completamente hidroxilada exibida na Figura 4.12-c, para a qual $\theta_{(110)} = 12,0$ OH/nm² e então os pares H⁺/OH⁻ foram sendo removidos até obter uma estrutura com $\theta_{(110)} = 0,0$ OH/nm². Esta inversão garantiu que o processo de relaxação fosse mais suave para os modelos estruturais da superfície (110), a qual apresenta um alto grau de insaturação dos átomos de alumínio expostos na supercélula com a camada de vácuo e $\theta_{(110)} = 0,0$ OH/nm² (três Al_{IV} que eram Al_{VI} no bulk e um Al_{III} que era Al_{IV}), como pode ser visto na Figura 4.12-b. Esta ideia é também compatível com os valores de $\theta_{(hkl)}$ reportados por Wischert *et al.* (2012) para amostras de γ -alumina submetidas a tratamento térmico. Desta forma a energia de dessorção de n_{des} moléculas de água da superfície (110) é calculada considerando o processo descrito por



O fato de haver apenas CUS Al_V expostos no modelo estrutural da superfície (100) resulta em uma relaxação mínima do modelo completamente desidroxilado. De forma análoga à superfície (100), a energia de adsorção de n_{des} moléculas de água sobre esta superfície é calculada considerando o processo descrito por



Com este procedimento descrito acima foi então possível buscar por estruturas representativas das superfícies (100) e (110) após o tratamento térmico a diferentes temperaturas. Mais detalhes sobre os cálculos realizados com a DFT/GGA, condições de contorno periódicas e ondas planas estão disponíveis no Apêndice A desta tese.

Para a (100), foram consideradas inicialmente todas as 24 possíveis estruturas com uma única molécula dissociada, para a qual foi selecionada a mais estável em termos da energia eletrônica total. A partir deste novo modelo com $\theta_{(100)} = 4,3$ OH/nm² a busca iterativa foi realizada para os próximos valores de $\theta_{(100)}$ iguais a 8,6, 12,9 e 17,2 OH/nm², para os quais foram visitadas 15, 10 e 4 estruturas, respectivamente. Um comportamento normalmente

observado no processo de otimização de geometria de todos os modelos estruturais candidatos foi a relaxação suave das estruturas. Além disso, para todos os $\theta_{(100)}$ maiores do que 4,3 OH/nm², os modelos mais estáveis continham uma molécula de água adsorvida (e não um par H⁺/OH⁻ dissociado) sobre um sítio ácido de Lewis através do seu par de elétrons não ligantes (o orbital molecular de mais alta energia ocupado com simetria b_1), concomitantemente atuando como doadora em uma ligação de hidrogênio com um ou mais grupos OH superficiais.

Já foi comentado que o plano (110) deve ser o mais abundante nos cristalitos da γ -alumina e apresenta uma grande afinidade por moléculas de água (DIGNE, 2004). Na Figura 4.12 são mostrados os modelos estruturais mais estáveis desta superfície encontrados considerando o processo de desidroxilação descrito pela equação (4.4). Antes de iniciar a busca, foram posicionados quatro grupos OH sobre cada um dos quatro CUS Al³⁺ expostos e quatro prótons sobre os CUS O²⁻ presentes na estrutura da Figura 4.12-b. Esta estrutura após o processo de otimização de geometria, o qual foi bastante suave devido a ausência de insaturações está apresentada na Figura 4.12-c. Da classificação proposta por Knözinger e Ratnasamy (1978) apresentada na seção 2.2.2, é possível classificar seis dos oito grupos OH presentes como sendo do tipo *Iib*, como os grupos OH presentes na estrutura da boehmita. Os outros dois grupos são do tipo *Iia* e *Ia*, sendo o último posicionado sobre o alumínio que está rotulado como seu número de coordenação (III ou IV) nas estruturas da Figura 4.12.

Assumindo a dessorção de uma molécula de água da estrutura da Figura 4.12-c através da condensação de um par H⁺/OH⁻, foram realizadas a otimização de 56 estruturas com $\theta_{(110)} = 9,0$ OH/nm². Este foi o número de estruturas candidatas para este grau de hidroxilação pois também foi considerada a saída de átomos da sub-rede de oxigênio para a formação das moléculas de água dessorvidas. A estrutura mais estável contendo seis pares H⁺/OH⁻ é exibida na Figura 4.12-d e o sítio CUS Al_{III} destacado no trabalho de Wischert *et al.* (2012) não está presente neste modelo. No entanto, a estrutura apresentada na Figura 4.12-e é “metaestável” por 0,5 kcal mol⁻¹ e contém este sítio tricoordenado em uma geometria muito próxima de uma trigonal planar, o qual está rotulado como III na mesma figura.

Dando continuidade ao processo de desidroxilação progressiva da superfície (110) e

objetivando os modelos que pudessem representar as superfícies ativadas pelo tratamento térmico descrito por Wischert *et al.* (2012), a estrutura “metaestável” da Figura 4.12-e foi selecionada para a busca pelos modelos mais estáveis com $\theta_{(110)} = 6,0 \text{ OH/nm}^2$, pela dessorção de mais uma molécula de água. Dentre as 30 possíveis estruturas são apresentadas nas Figuras 4.12-f e 4.12-g a primeira e a segunda com menor energia eletrônica, respectivamente. Neste caso, a diferença entre as energias foi de $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ e novamente o CUS Al_{III} está presente no modelo estrutural “metaestável”. O sítio Al_{IV} muito distorcido rotulado na Figura 4.12-f é resultado de uma interação do CUS Al_{III} com um átomo de oxigênio da segunda camada de átomos do *slab*.

Para o próximo valor de $\theta_{(110)} = 3,0 \text{ OH/nm}^2$, novamente foi escolhida a estrutura “metaestável” contendo o CUS Al_{III} (Figura 4.12-g) para remover mais um par H^+/OH^- e a estrutura mais estável entre um conjunto de outras 12 candidatas é exibida na Figura 4.12-h. Desta vez o sítio CUS Al_{III} não foi detectado em estruturas “metaestáveis”. Finalmente a estrutura da superfície (110) completamente desidroxilada é apresentada na Figura 4.12-i. Nela, todos os CUS Al^{3+} são tetracoordenados em geometrias tetraédricas extremamente distorcidas. Porém, é muito pouco provável que este tipo de reestruturação dos sítios superficiais exista nas superfícies do material real. Conforme proposto por Kwak *et al.* (2008), a transição $\gamma \rightarrow \alpha$ após tratamento térmico é um processo guiado por características estruturais da superfície, que no caso estão associadas a esta grande tensão existente entre as ligações Al-O devido às distorções dos sítios, as quais são induzidas pela perda de água.

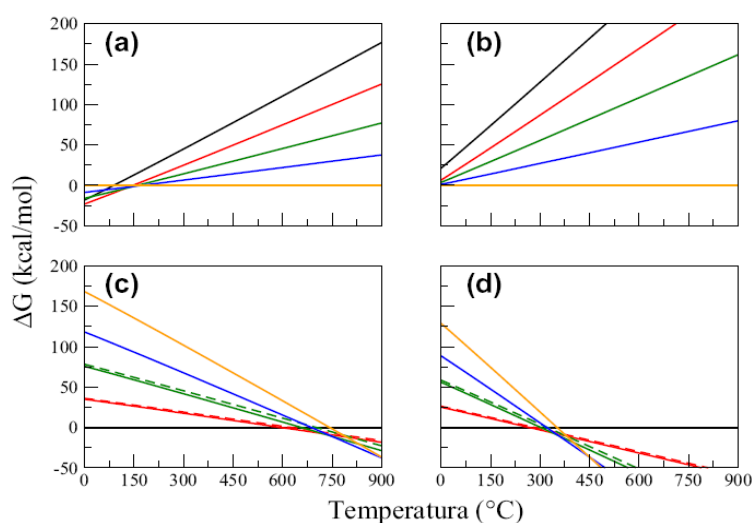
É importante advertir que explorar as barreiras energéticas no espaço de fases destes sistemas durante os processo de dessorção/adsorção não é o objetivo deste estudo. Apesar de não existir uma conexão espaço-temporal entre as estruturas, elas são válidas e serão utilizadas para discutir uma série de observações experimentais nas próximas seções.

4.2.2 Tratamento térmico das superfícies

Com base no formalismo apresentado na seção 3.2, foi realizada uma análise termodinâmica semelhante à descrita por Digne *et al.* (2004). Na Figura 4.13 é apresentada a dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura para os modelos estruturais mais

estáveis (e, adicionalmente, os dois “metaestáveis”) das superfícies (100) e (110) da γ -alumina discutidos na seção 4.2.1. Os resultados próximos das condições normais de pressão nos diagramas (a) e (c) da Figura 4.13 são ligeiramente diferentes dos reportados por Digne *et al.* (2004). De acordo com os resultados experimentais de Wischert *et al.* (2012), no processo de tratamento térmico dentro da janela de estabilidade da fase γ da alumina, a densidade de grupos OH superficiais decresce rapidamente de aproximadamente 9,0 OH/nm² a 300°C para menos do que 1,0 OH/nm² a 700°C. É importante apontar que neste mesmo intervalo de temperaturas a área superficial também diminui mais lentamente de aproximadamente 260 para 240 nm² e os autores sugerem que a fase γ ainda esteja presente. Assim como os dados teóricos de Digne *et al.* (2004), os diagramas gerados no presente trabalho são capazes de prever que a partir de 300°C a superfície ainda está totalmente hidroxilada. Adicionalmente, o diagrama da Figura 4.13-c é capaz de prever também a desidroxilação repentina das superfícies após 600°C, conforme observado experimentalmente (WISCHERT, 2012).

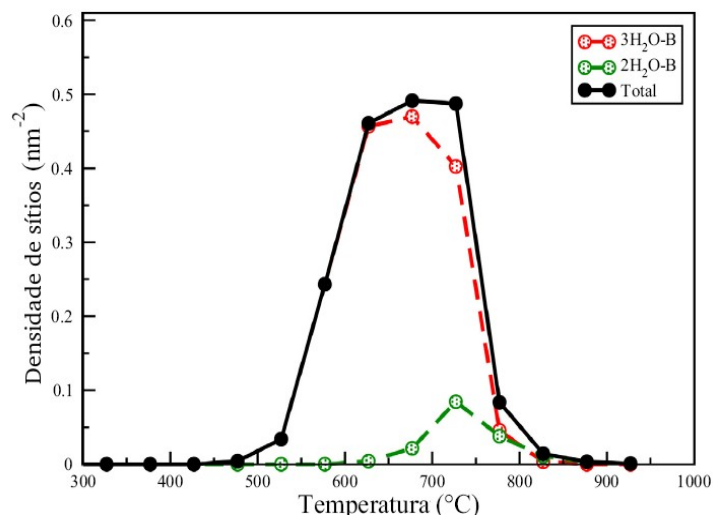
Figura 4.13 - Energia livre de Gibbs em função da temperatura para os modelos estruturais selecionados para as superfícies (100) e (110) da γ -alumina. Em (a) e (b) as energias foram calculadas para o processo de hidroxilação da superfície (100), descrito pela equação (4.5) a 1 atm e $1,3 \times 10^{-8}$ atm, respectivamente. Em (c) e (d) as energias foram calculadas para o processo de desidroxilação da superfície (110), descrito pela equação (4.4) a 1 atm e $1,3 \times 10^{-8}$ atm, respectivamente. Em todos os diagramas as linhas em preto, vermelho, verde, azul e laranja foram calculadas para as estruturas com n_{ads} igual a 4, 3, 2 e 1, respectivamente. Linhas tracejadas correspondem aos modelos estruturais “metaestáveis” nos seus respectivos valores de $\theta_{(hkl)}$.



Os dados dos diagramas (b) e (d) da Figura 4.13 foram construídos com o objetivo de serem comparados com os experimentos realizados em condições de alto vácuo (10^{-5} Torr) reportados por Delgado *et al.* (2012). Neste trabalho, os autores verificaram um grau de hidroxilação muito baixo de 3,0 OH/nm² a 300°C, a qual diminui para 2,0 OH/nm² a 400°C, cai para abaixo de 1,0 OH/nm² a 700°C, indo a zero a 900°C. Os resultados do presente trabalho também são capazes de descrever este comportamento, mesmo diante da limitação de ser possível trabalhar apenas com valores múltiplos de 3 para $\theta_{(110)}$, que é uma consequência da periodicidade existente nos modelos de *slab*. Entre 300°C e 460°C o valor de $\theta_{(110)}$ diminui rapidamente de 9,0 OH/nm² para 0,0 OH/nm².

As linhas tracejadas no diagrama (c) da Figura 4.13 foram calculadas para as estruturas “metaestáveis” da superfície (110) considerando uma pressão de 1 atm. Estes modelos contém os CUS Al_{III}, os quais segundo Wischert *et al.* (2012) estão intimamente relacionados com a ativação das amostras de γ -alumina submetidas a pré-tratamento térmico a altas temperaturas. Estas estruturas estão representadas nas Figuras 4.12-e e 4.12-g e serão rotuladas a partir deste ponto do documento como 3H₂O-B e 2H₂O-B, respectivamente. Com os valores calculados para a energia livre de Gibbs para o intervalo de temperaturas entre 300°C e 1.000°C, foi utilizado o fator de Boltzmann para estimar a densidade de sítios como uma função da temperatura de pré-tratamento. Foram calculadas as estabilidades relativas destes dois modelos “metaestáveis” considerando todos os outros modelos mais estáveis em todos os graus de hidroxilação, estes valores foram normalizados para 1,5 Al_{III}/nm² (um sítio por modelo de *slab*) e então multiplicados por 0,83, considerando a dominância de 83% da superfície (110) na área total de superfície.

Figura 4.14 – Simulação DFT da curva tipo vulcão experimental representando a atividade dos CUS Al_{III} como uma função da temperatura de pré-tratamento reportada por Wischert et al. (2012).



Como pode ser observado na Figura 4.14, o resultado está em um acordo qualitativo muito bom com a curva tipo vulcão reportada obtida experimentalmente por Wischert *et al.* (2012), com um máximo em 700 $^{\circ}\text{C}$. Os modelos estruturais $3\text{H}_2\text{O-B}$ e $2\text{H}_2\text{O-B}$ são termodinamicamente favorecidos entre 650 $^{\circ}\text{C}$ e 750 $^{\circ}\text{C}$ apesar de os valores calculados para a densidade de sítios terem sido superestimados, o que é esperado considerando que as superfícies são aproximadas de terraços infinitos.

A estabilidade relativa dos modelos contendo os CUS Al_{III} e o bom acordo com a curva tipo vulcão experimental não são argumentos suficientes para dizer que tais resultados possam fornecer uma relação consistente entre estrutura e atividade catalítica. Para isto, é necessário ao menos comprovar a acidez de Lewis destes sítios. O monóxido de carbono, CO , é uma molécula prova bastante comum em experimentos que buscam caracterizar e quantificar a acidez de aluminas (DIGNE, 2004).

Tabela 4.9 – Energias livres de adsorção de CO sobre os CUS Al^{3+} presentes sobre os modelos estruturais das superfícies da γ -alumina. Adicionalmente são apresentados os valores calculados para o índice de distorção longitudinal (LSI), de acordo com a equação (4.3).

Superfície	Modelo estrutural ^a	Sítio ^b	ΔE_{ads} (kcal mol ⁻¹) ^b
(100)	desidroxilada	$Al_V(1)$	-5,9
(100)	desidroxilada	$Al_V(2)$	-5,9
(100)	desidroxilada	$Al_V(3)$	-3,3
(100)	desidroxilada	$Al_V(4)$	-9,7
(110)	3H ₂ O-B	Al_{III}	-14,9
(110)	2H ₂ O-B	Al_{III}	-13,7

^aPara a superfície (100) foi considerado o modelo completamente desidroxilado apresentado na Figura 4.12. Para a superfície (110), as estruturas metaestáveis 3H₂O-B e 2H₂O-B correspondem às estruturas (d) e (f) da Figura 4.12, respectivamente.

^bEnergia eletrônica do cálculo DFT para o processo $\gamma-Al_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow [\gamma-Al_2O_3, CO]_s$.

^cAs geometrias de referência para os CUS Al_V e Al_{III} foram a pirâmide de base quadrada e o tetraedro, respectivamente.

De maneira similar ao processo de hidratação descrito pela equação (4.5), as energias livres de adsorção de uma molécula de CO sobre diferentes CUS Al^{3+} presentes sobre alguns dos modelos estão listadas na Tabela 4.9. Os dados confirmam a maior acidez dos CUS Al_{III} existentes nos modelos estruturais 3H₂O-B e 2H₂O-B se comparados com os CUS Al_V das superfícies (100) completamente desidroxilada. Além disso, as energias livres calculadas ainda são mais negativas do que as correspondentes reportadas por Wischert *et al.* (2012), e isto se deve ao fato de o processo de modelagem do presente trabalho não ter sido exatamente o mesmo.

Antes de apresentar os resultados relacionados com as propriedades espectroscópicas que foram simuladas, é possível realizar uma análise crítica dos resultados apresentados nesta seção com o objetivo de estabelecer as limitações que existem nos modelos. Os diagramas da Figura 4.13 permitem descrever a estabilidade termodinâmica das superfícies (100) e (110) em função da temperatura, da pressão e também do grau de hidroxilação, sendo $\Delta G_{(hkl)}(T, P, \theta_{(hkl)})$. Independente da quantidade de material envolvido, todos os cristalitos são idênticos, com uma área total dividida entre os planos (100) e (110), nos quais os sítios superficiais estão distribuídos com uma homogeneidade definida pela simetria herdada do modelo de célula cristalográfica $\gamma-Al_2O_3(B)$. Esta foi a aproximação que impediu que fosse possível considerar modelos estruturais com valores de $\theta_{(110)}$ inferiores a 3,0 OH/nm² para a

superfície (110), ou então valores intermediários entre graus de hidratação superiores. Por ser ainda mais simétrica, os modelos da superfície (100) ficam limitados a valores de $\theta_{(100)}$ ainda maiores e mais discretizados. O mesmo vale para a concentração de sítios não equivalentes, como os CUS Al_{III} .

É evidente que a microestrutura do material real é muito mais heterogênea. No entanto, é importante lembrar que tais modelos estruturais são de certa forma compatíveis com a modelagem cinética clássica baseada em dados experimentais. No artigo de Wischert *et al.* (2012), a curva tipo vulcão experimental foi interpretada assumindo a existência de CUS Al_{III} distribuídos uniformemente sobre as superfícies. De fato, os modelos $3\text{H}_2\text{O-B}$ e $2\text{H}_2\text{O-B}$ encontrados neste trabalho, através de uma busca exaustiva forneceram uma boa reprodução desta perspectiva abstrata com a simulação apresentada na Figura 4.14. Alertando que a porção teórica do trabalho de Wischert *et al.* (2012) não reportou nenhum tipo de análise termodinâmica. De qualquer maneira, é possível que a atividade das amostras pré-tratadas decorra de outros tipos de CUS Al^{3+} . O importante é que o sucesso da simulação da curva vulcão neste trabalho seja interpretada com cautela, apesar de ter sido um resultado bastante motivador. A capacidade preditiva do tipo de abordagem teórica realizada no presente trabalho ainda é bastante limitada quando aplicada à área da catálise heterogênea, principalmente na ausência de um suporte experimental.

4.2.3 Simulação de propriedades espectroscópicas dos grupos OH superficiais

Os grupos OH existentes sobre as superfícies da γ -alumina têm sido utilizados como espécies prova inerentes ao material em experimentos com espectroscopias IR e SSNMR ao longo das décadas, conforme foi introduzido na seção 2.2.2. As atribuições dos sinais observados nos espectros já permitiram que experimentalistas desenvolvessem modelos empíricos, a partir dos quais a estrutura local dos átomos de hidrogênio e de alumínio foram propostas (LIU, 1997). Na seção 4.2.1 foram apresentados uma série de modelos estruturais para as superfícies (100) e (110) com diferentes graus de hidroxilação. O objetivo do trabalho descrito nesta seção foi explorar as limitações destes modelos a partir da simulação das propriedades espectroscópicas associadas aos grupos OH superficiais.

Tabela 4.10 – Frequências dos modos normais de vibração para o estiramento OH e valores de δ_{iso} de ^1H calculados para os grupos OH presentes sobre os modelos estruturais da superfície (100) da γ -alumina, considerando todos os graus de hidroxilação.

Tipo de OH ^a	Tipo de LH ^b	ν (cm ⁻¹)	δ_{iso} (ppm)
OH ⁴	não	3783	1,3
OH ⁵	não	3560 – 3772	0,8 – 5,3
OH ⁶	não	3790 – 3801	1,0 – 1,9
OH ⁴⁵	forte	2791	11,9
OH ⁴⁵	fraca	3008	10,2
OH ⁵⁵	fraca	3217 – 3466	6,6 – 9,2
OH ⁶⁶	fraca	3285	7,0
OH ⁴⁵⁶	não	3585	4,9
OH ⁶⁶⁶	não	3412	6,4
H ₂ O	não	3766	1,0
H ₂ O	forte	1978 – 2885	10,3 – 16,2

^aDe acordo com a referência (TSYGANENKO, 1996).

^bOs tipos de ligação de hidrogênio (LH) foram classificados de acordo com parâmetros geométricos. Estruturas otimizadas com o funcional de troca e correlação PW91.

As frequências vibracionais utilizadas para definir as funções de partição que permitiram construir os diagramas da Figura 4.13 foram calculadas. Dentre estas frequências, foram selecionadas apenas as associadas com os modos vibracionais de estiramento O-H, as quais estão listadas nas Tabelas 4.10 e 4.11. Assim como no caso da gibbsita (ver seção 4.1.4), o método GIPAW (ver seção 3.1.7) foi utilizado para calcular os valores de deslocamento químico isotrópico dos núcleos ^1H com o objetivo de complementar estes dados e o ambiente local de cada grupo OH é descrito de acordo com a notação proposta por Tsyganenko e Mardilovich (1996).

Os grupos OH monocoordenados existentes nos modelos estruturais mais estáveis são do tipo OH⁴, OH⁵ e OH⁶, sendo somente o primeiro tipo encontrado também nos modelos da superfície (110). Estes tipos de grupos OH nunca são doadores em ligações de hidrogênio e os respectivos valores de frequência calculados estão em bom acordo com os intervalos experimentais de 3760 a 3800 cm⁻¹ a eles atribuídos nos modelos TM e KR, com exceção de grupos OH⁵ que vibram com uma frequência de 3560 cm⁻¹.

Tabela 4.11 – Frequências dos modos normais de vibração para o estiramento OH e valores de δ_{iso} de ^1H calculados para os grupos OH presentes sobre os modelos estruturais da superfície (110) da γ -alumina, considerando todos os graus de hidroxilação.

Tipo de OH ^a	Tipo de LH ^b	ν (cm ⁻¹)	δ_{iso} (ppm)
OH ⁴	não	3753 – 3841	0,7 – 1,3
OH ⁴⁵	não	3815	2,6
OH ⁴⁵	média	3018 – 3182	8,5 – 8,8
OH ⁴⁶	não	3720	2,4
OH ⁵⁵	não	3818	1,8
OH ⁵⁶	não	3729 – 3827	1,3 – 2,7
OH ⁵⁶	fraca	3445 – 3483	5,9 – 6,5
OH ⁶⁶	não	3774 – 3826	0,5 – 2,4
OH ⁶⁶	média	3091	9,4
OH ⁶⁶	fraca	3451 – 3560	5,1 – 5,9

^aDe acordo com a referência (TSYGANENKO, 1996).

^bOs tipos de ligação de hidrogênio (LH) foram classificados de acordo com parâmetros geométricos. Estruturas otimizadas com o funcional de troca e correlação PW91.

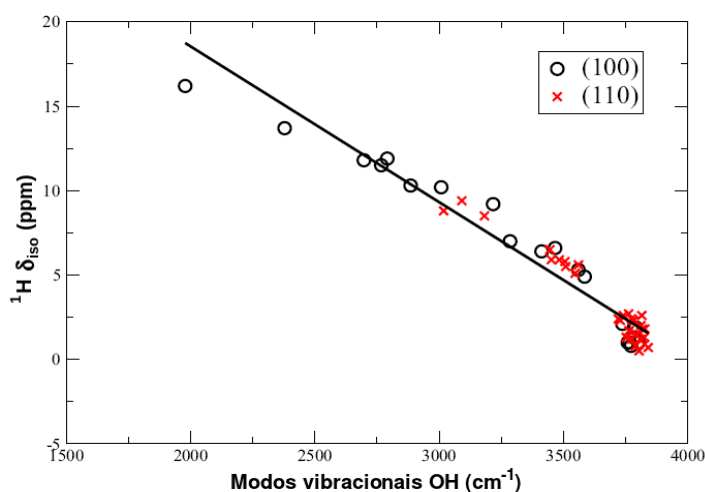
A próxima classe de grupos OH são os dicoordenados, dos quais os do tipo OH⁴⁵, OH⁴⁶, OH⁵⁵, OH⁵⁶ e OH⁶⁶ existem nas estruturas modeladas no presente trabalho. Na superfície (100) estes grupos sempre atuam como doadores em ligações de hidrogênio formando grupos OH associados com aceptores monocoordenados. É notável que quando compartilhados por dois átomos de oxigênios nestas ligações de hidrogênio os valores calculados para as frequências diminuem consideravelmente para as ligações mais fortes. Entre os grupos dicoordenados isolados, os valores calculados tendem a superestimar o intervalo experimental de 3700 a 3750 cm⁻¹, mas nunca subestimar.

O último tipo de grupos OH sugeridos no modelo TM são os tricoordenados. Eles estão ausentes nos modelos de superfície (110) mas presentes nos modelos do plano (100) como OH⁴⁵⁶ e OH⁶⁶⁶. Ambos subestimam os valores experimentais de frequência entre 3635 a 3700 cm⁻¹.

Finalmente as moléculas de água adsorvidas em CUS Al³⁺, as quais foram exclusivamente encontradas nos modelos da superfície (100) sempre atuando como doadores em ligações de hidrogênio. Em alguns destes casos, as frequências calculadas foram

absurdamente baixas, variando de 1978 a 2885 cm^{-1} . As ligações de hidrogênio formadas entre estas moléculas de água e grupos OH das superfícies podem assumir uma característica especial, na qual três núcleos e quatro elétrons estão envolvidos. A força deste tipo de ligação pode ser grande assumindo distâncias $d(\text{D} \cdots \text{A})$ muito pequenas e um tipo especial de caráter covalente (PERRIN, 1997). Neste tipo de ligação de hidrogênio muito simétricas, a transferência do próton entre o acceptor e o doador é descrita por um potencial livre de uma energia de ativação com um único ponto de mínimo (PERRIN, 1996; 2006). No Apêndice B desta tese os mesmos pseudopotenciais e funcionais de XC são comparados com cálculos *ab initio* pós-HF considerando um dímero de H_2O no vácuo, sugerindo que realmente possa existir uma deficiência no PBE e PW91 ao descrever este tipo de ligação. Em todo caso, os altos valores de deslocamentos químicos isotrópicos calculados para estes prótons de 10,3 a 16,2 ppm (ver Tabelas 4.10 e 4.11) também foram reportadas por Delgado *et al.* (2012) em cálculos com o funcional PW91.

Figura 4.15 – Correlação entre as frequências dos modos vibracionais associados ao estiramento O-H e os valores de deslocamento químico isotrópico de ^1H calculados para os grupos OH listados nas Tabelas 4.10 e 4.11.



Todas as tendências observadas nos valores calculados para as frequências dos modos normais de vibração para o estiramento O-H também valem para os valores de deslocamento químico isotrópico dos prótons existentes sobre as superfícies da γ -alumina. Existe uma boa correlação entre estas duas propriedades conforme mostrado na Figura 4.15. Esta correlação já foi descrita na literatura para grupos OH sobre superfícies de sólidos (BRUNNER, 1992;

CHIZALLET, 2007). Os dados apresentados na Figura 4.15 foram ajustados pela equação

$$\delta_{\text{iso}}/\text{ppm} = 37,0 - 0,0092 \nu/\text{cm}^{-1}, \quad (4.6)$$

a qual está em ótimo acordo com o ajuste experimental reportado por Brunner *et al.* (1992). Usando a equação (4.6), foi possível verificar que os valores discrepantes de δ_{iso} de ^1H iguais a 14,2 ppm e 14,9 ppm reportados por Delgado *et al.* (2012) usando o funcional PW91 correspondem a frequências de 2474 cm^{-1} e 2400 cm^{-1} , respectivamente. Tais valores tão baixos não foram reportados por Digne *et al.* (2004), que usaram o mesmo funcional de XC e os mesmos modelos estruturais.

É importante salientar que nenhuma consideração a respeito da anarmonicidade dos grupos OH presentes sobre as superfícies do material real foi feita até este ponto. Desacordos entre a descrição da estrutura local destas espécies encontradas nos nossos modelos e as atribuições feitas por Knözinger e Ratnasamy (1978) ou por Tsyganenko e Mardilovich (1996) podem também estar relacionadas com esta aproximação. Entretanto, estas diferenças também podem ser um indicativo de que tais atribuições não deveriam estar tão focadas apenas nos átomos de alumínio das superfícies coordenando cada grupo OH. O efeito das interações de mais longo alcance entre os próprios grupos OH também devem ser levados em conta, ou seja, a estrutura local de um grupo OH superficial deve ser bem mais complexa do que a descrita nestes modelos empíricos.

Na seção 4.1.4, foi mostrado que a aproximação vdW-DF proporcionou uma simulação mais precisa do espectro de SSNMR de ^1H da gibbsita. Partindo das coordenadas otimizadas com o funcional PW91, todos os modelos estruturais das superfícies (100) e (110) considerados nos diagramas da Figura 4.13 foram reotimizados com o funcional vdW-DF. Os valores recalculados de δ_{iso} de ^1H estão listados na Tabela 4.12. Assim como no caso dos grupos OH da gibbsita, a mudança do funcional de XC resultou em menores valores de deslocamento químico, tendo sido este comportamento mais pronunciado para as espécies envolvidas em ligações de hidrogênio.

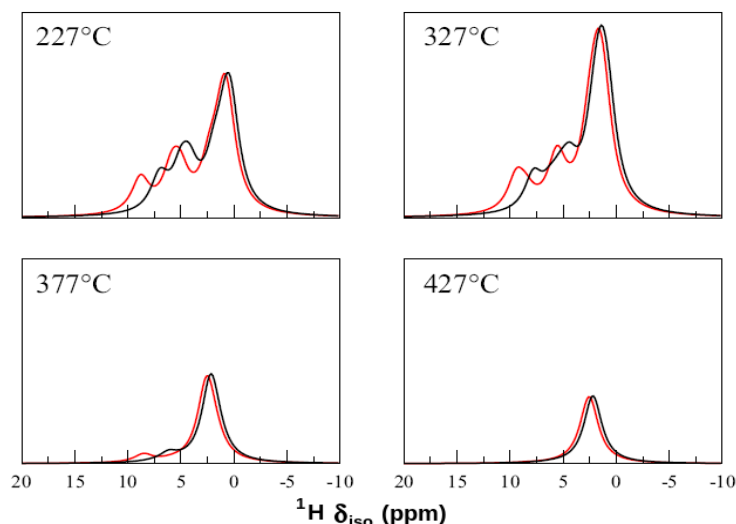
Tabela 4.12 – Valores de δ_{iso} de ^1H calculados para os grupos OH presentes sobre os modelos estruturais das superfícies (100) e (110) da γ -alumina, considerando todos os graus de hidroxilação. Os tipos de ligação de hidrogênio (LH) foram classificados de acordo com parâmetros geométricos. Estruturas otimizadas com o funcional de troca e correlação vdW-DF.

Superfície (100)			Superfície (110)		
Tipo de OH ^a	Tipo de LH	δ_{iso} (ppm)	Tipo de OH ^a	Tipo de LH	δ_{iso} (ppm)
OH ⁴	não	0,4	OH ⁴	não	0,3 – 0,8
OH ⁵	não	0,3 – 0,4	OH ⁴⁵	não	2,2
OH ⁶	não	0,4 – 1,8	OH ⁴⁵	média	6,2 – 7,0
OH ⁴⁵	forte	9,2	OH ⁴⁶	não	2,1
OH ⁴⁵	fraca	7,8	OH ⁵⁵	não	1,6
OH ⁵⁵	fraca	5,5 – 7,8	OH ⁵⁶	não	1,0 – 2,3
OH ⁶⁶	fraca	5,4	OH ⁵⁶	fraca	5,6 – 5,9
OH ⁴⁵⁶	não	3,9	OH ⁶⁶	não	0,2 – 1,9
OH ⁶⁶⁶	não	6,8	OH ⁶⁶	média	7,8
H ₂ O	não	0,9	OH ⁶⁶	fraca	4,2 – 5,3
H ₂ O	forte	9,5 – 15,2			

^aDe acordo com a referência (TSYGANENKO, 1996).

Com o objetivo de reproduzir os espectros experimentais de Delgado *et al.* (2012), adquiridos em condições de alto vácuo (10^{-5} Torr), os valores calculados da energia livre de Gibbs dos diagramas (b) e (d) da Figura 4.13 foram utilizados novamente com o fator de Boltzmann para definir uma densidade relativa para cada um dos valores de δ_{iso} de ^1H das Tabelas 4.10, 4.11, e 4.12 considerando diferentes temperaturas. Para cada intensidade normalizada, uma distribuição Lorentziana com um parâmetro de escala unitário foi calculada, estimando grosseiramente o acoplamento dipolar entre os prótons. A soma destas curvas resultou em um esboço dos espectros de SSNMR de ^1H para os diferentes funcionais de XC a 10^{-5} Torr e em quatro diferentes temperaturas, os quais são exibidos na Figura 4.16.

Figura 4.16 – Espectros de SSNMR de ^1H simulados com os funcionais PW91 (vermelho) e vdW-DF (preto) para os grupos OH presentes sobre os modelos de superfície da γ -alumina.



De acordo com os diagramas (b) e (d) da Figura 4.13 nota-se que em todas as condições de temperatura e baixa pressão consideradas, somente os sinais provenientes da superfície (110) contribuem para os espectros da Figura 4.16, sendo a superfície (100) completamente desidroxilada nestas condições. Nota-se que os menores deslocamentos químicos de 0,0 a 2,5 ppm são menos sensíveis ao funcional de XC. O efeito positivo do funcional vdW-DF no espectro simulado da gibbsita acima de 2,5 ppm também é observado para a γ -alumina a 227°C e 327°C. Com o aumento da temperatura para 450°C, a termodinâmica prevê que os modelos estruturais estáticos contendo grupos OH se tornam relativamente improváveis. Isto é compatível com os baixos valores de $\theta_{(hkl)}$ menores do que 2,0 OH/nm² a temperaturas superiores a 500°C reportados por Delgado *et al.* (2012).

A extinção gradual dos picos maiores do que 4,0 ppm com o aumento da temperatura de pré-tratamento observada nos espectros experimentais reportados por Delgado *et al.* (2012) também é uma característica bem reproduzida nas simulações da Figura 4.16. Os picos mais estreitos nos espectros simulados com o funcional vdW-DF a 227°C e 327°C revelam dois sinais a 5,0 ppm e 7,5 ppm, os quais são compatíveis com os picos largos de decomposição entre 5,0 ppm e 11,0 ppm, arbitrariamente atribuídos por Delgado *et al.* (2012) a 200°C e 300°C. O principal pico nos espectros simulados neste trabalho está centrado em torno de 1,5

ppm a 227°C e 327°C e em torno de 2,5 ppm a 377°C e 427°C. A decomposição do espectro experimental entre 200°C e 400°C sugere um conjunto mais complexo de picos entre -1,0 e 5,0 ppm, os quais reproduzem as curvas experimentais.

A conclusão básica que se pode tirar dos espectros simulados da Figura 4.16, se comparados com os experimentais reportados na literatura (HUITTINEN, 2011; DELGADO, 2012) é que faltam ambientes químicos de prótons. Mesmo sabendo que o acoplamento dipolar homonuclear seja um dos fatores que mais influenciam a resolução dos espectros de ^1H , este efeito também é resultado da desordem. Dos espectros experimentais disponíveis não é possível notar nenhum efeito que se possa correlacionar com a dinâmica dos prótons sobre as superfícies da γ -alumina, como a diminuição da largura dos picos sem que haja uma grande perda de intensidade (SHEN, 2006). Ainda com uma coleção de 52 valores distintos de δ_{iso} de ^1H , não é possível lançar mão da estatística descritiva, como foi feito no caso dos núcleos ^{27}Al na seção 4.1.3, e tentar buscar correlações destes valores com alguma característica estrutural interessante. Como já mencionado, a estrutura local de um grupo OH superficial deve ser bem mais complexa do que a descrita no modelo Tsyganenko e Mardilovich (1996). Isto pode ser comprovado analisando os tipos de grupo OH e as respectivas faixas de valores de δ_{iso} de ^1H listados nas Tabelas 4.10, 4.11, e 4.12. Associando tal complexidade com a janela espectral limitada, talvez os prótons não sejam realmente as espécies prova mais indicadas no estudo da distribuição dos sítios ácidos (de Lewis e de Brønsted) sobre estas superfícies, mesmo se acompanhado de cálculos teóricos como no trabalho de Delgado *et al.* (2012).

4.2.4 Simulação de parâmetros espectrais de SSNMR de ^{27}Al das superfícies

Na seção 2.2.2, foram discutidos trabalhos recentes reportando o uso de técnicas avançadas associadas à espectroscopia de SSNMR e voltadas para os núcleos de ^{27}Al em ambientes químicos localizados nas superfícies de sólidos. Além da γ -alumina (KWAK, 2007; 2008; 2009), outros materiais como filmes finos de alumina amorfa (LEE, 2010) e aluminas mesoporosas (LEE, 2012) também foram reportadas como materiais com potencial aplicação na área da catálise heterogênea. Além da acessibilidade crescente à campos magnéticos superiores a 21,1 T, os quais proporcionam um aumento significativo da resolução de

espectros deste núcleo, o obstáculo da baixa sensibilidade pôde ser superado com a técnica DNP-SENS (ROSSINI, 2012). Entretanto, mesmo diante destas inovações, a relação complexa entre a microestrutura das superfícies destes materiais e o espectro de SSNMR de ^{27}Al continua sendo um grande desafio.

Ao contrário dos núcleos ^1H em grupos OH superficiais, a análise estatística da população de núcleos ^{27}Al presentes no modelo estrutural $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ realizada na seção 4.1.3 proporcionou um melhor entendimento da conexão existente entre a estrutura local e os parâmetros espectrais de SSNMR para este núcleo. Primeiramente, o número de coordenação de todos os núcleos de alumínio, considerando os primeiros vizinhos dentro de uma esfera de $2,3 \text{ \AA}$, é bastante compatível com os dois maiores sinais observados no espectro experimental. É possível dizer que no *bulk* do material, os sítios Al_{VI} são consideravelmente mais distorcidos do que os Al_{IV} e que os respectivos valores calculados para C_Q não correspondem a esta característica geométrica; aparentemente os sítios Al_{IV} são muito mais sensíveis à distorções locais. A única correlação que pôde ser razoavelmente definida foi a existente entre a distorção dos sítios Al_{IV} e os valores de C_Q associados.

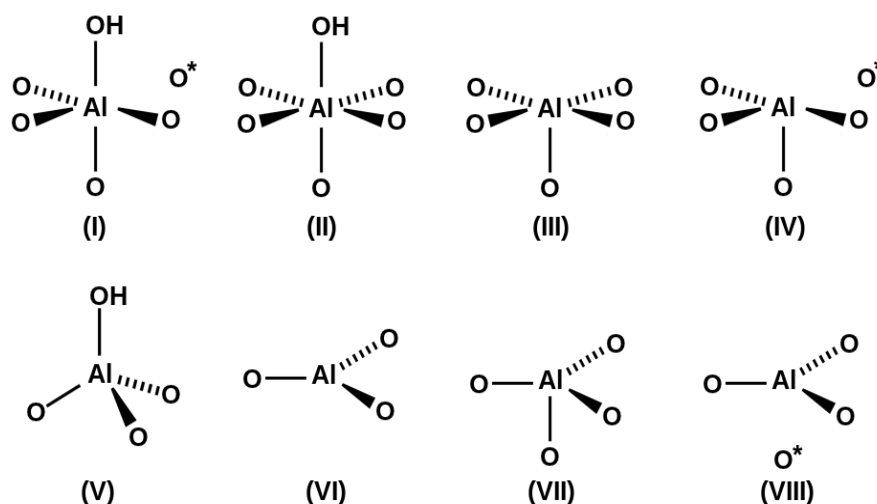
A presença de um único sítio Al_{V} no modelo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ impediu que o mesmo tipo de análise descritiva fosse realizada para este ambiente químico. No entanto, os modelos estruturais das superfícies (100) e (110) descritos na seção 4.2.1 fornecem uma nova coleção de núcleos ^{27}Al , agora em um ambiente de superfície. As simulações bem sucedidas dos espectros de SSNMR dos aluminatos apresentadas na seção 4.1.3 garante a precisão dos parâmetros espectrais calculados com o GIPAW, tanto para os ambientes químicos existentes no modelo de *bulk* $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ quanto nos modelos das superfícies. A única fonte de incerteza nos dados que serão discutidos nesta seção residem nos modelos estruturais. Em outras palavras, se as estruturas das superfícies (100) e (110) modelados neste trabalho são realmente capazes de reproduzir a distribuição dos ambientes locais dos átomos de alumínio nas superfícies do material real de maneira satisfatória.

Já foi comentado anteriormente neste texto, que os próprios autores dos modelos que serviram de base para a modelagem para as estruturas das superfícies reportaram que tais estruturas possam ser generalizadas de tal maneira que sejam adequadas também para a

simulação da fase δ da alumina (WISCHERT, 2012). Além disso, foram expostos previamente os argumentos que ligam estes modelos de *slab* especificamente à fase γ (DIGNE, 2004), os quais não são muito fortes. Obviamente tudo isto está relacionado com a baixa cristalinidade do material. Para os objetivos da presente seção, é possível então propor que esta generalização possa ser estendida a outros sistemas quimicamente similares como as aluminas mesoporosas (que já foram descritas como uma alumina de transição entre o hidróxido, ou oxi-hidróxido, precursor e a γ -alumina (DACQUIN, 2009)) ou até mesmo filmes finos de alumina amorfa, ambos recentemente propostos como potenciais catalisadores ou suportes para fases ativas (LEE, 2010; LEE, 2012).

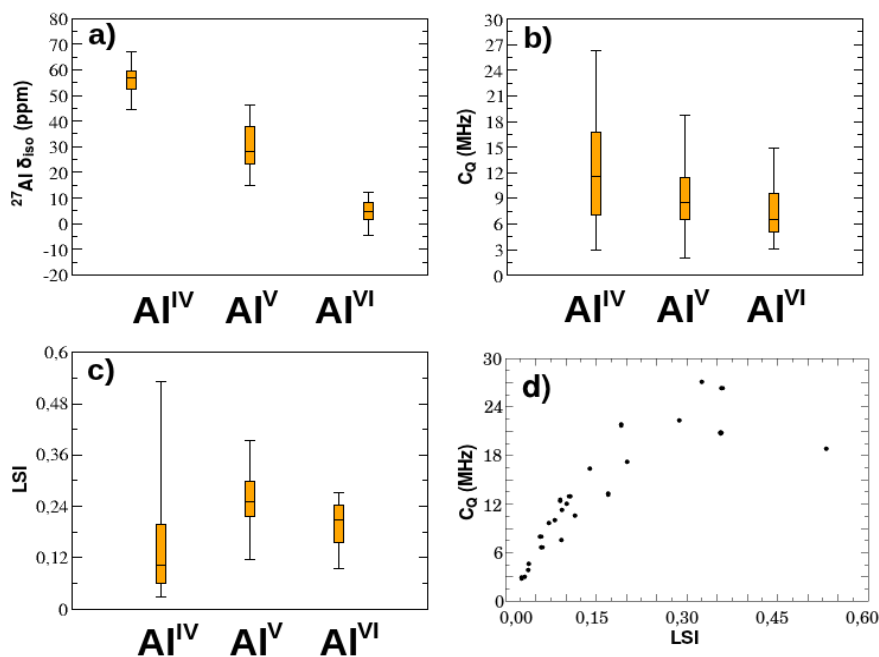
No lugar de especulações sobre a atividade catalítica de sistemas tão intrincados, a proposta do trabalho que será exposto nesta seção é de simplesmente fazer uso da estrutura eletrônica simulada com os modelos estruturais das superfícies (100) e (110) descritos na seção 4.2.1, para extrair os parâmetros espectrais de SSNMR de ^{27}Al dos diversos ambientes químicos de alumínio existentes nestas estruturas. Apesar da alta simetria destes modelos de *slab*, é bastante aceitável que esta seja uma boa abordagem, diante da dependência destas propriedades com a estrutura ser, em princípio, essencialmente local. O conteúdo desta seção foi submetido recentemente para publicação (FERREIRA, 2013b).

Figura 4.17 – Geometrias moleculares de referência e algumas distorções comuns nas distâncias Al-O observadas nos modelos estruturais das superfícies (100) e (110) da γ -alumina. As distâncias Al-O dos átomos de oxigênio marcados (O^*) são maiores do que 2,3 Å.



Da primeira camada atômica das 12 supercélulas modeladas na seção 4.2.1, foram selecionados um total de 81 ambientes químicos distintos para os átomos de alumínio. A estrutura local de cada um destes sítios se encaixa em pelo menos uma das geometrias moleculares de referência exibidas na Figura 4.17, todos com um certo grau de distorção. É preciso lembrar que tais distorções são consequência da relaxação dos modelos de *slab* durante o processo de modelagem com diferentes valores de $\theta_{(hkl)}$, iniciando das estruturas (a) e (c) exibidas na Figura 4.12. É bastante provável que esta coleção de dados descrita acima seja representativa o suficiente para prover uma nova percepção da natureza dos sítios superficiais em aluminas. A lista completa das propriedades estruturais e espectroscópicas de todos os 81 sítios, incluindo imagens ilustrativas de cada um estará disponível em (FERREIRA, 2013b).

Figura 4.18 – Diagramas de box plot para os (a) deslocamentos químicos isotrópicos de ^{27}Al (δ_{iso}) e as (b) constantes de acoplamento quadrupolar (C_Q) calculados com o PW91 para todos os sítios Al^{3+} existentes nos 12 modelos estruturais das superfícies (100) e (110) da γ -alumina. Adicionalmente em (c), os respectivos valores calculados para o índice de distorção longitudinal (LSI) e em (d) a correlação entre C_Q e LSI apenas para os sítios Al_{IV} . O número de sítios Al_{IV} , Al_{V} e Al_{VI} em cada grupo são 23, 28 e 30, respectivamente.



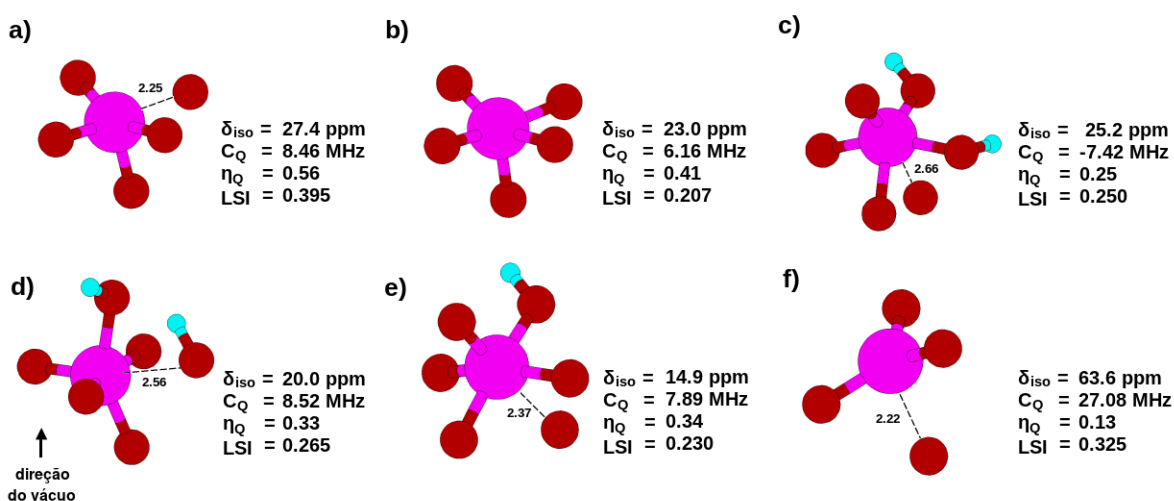
Assim como no caso da estrutura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$, os 81 sítios superficiais foram separados em três grupos de acordo com o número de coordenação de cada átomo de alumínio, segundo os mesmos critérios geométricos. Novamente, mesmo com distorções em ângulos e distâncias muito maiores do que as observadas no caso do modelo de *bulk*, todos os sítios ficaram divididos em três grupos: Al_{IV} , Al_{V} e Al_{VI} . Na Figura 4.18-a os diagramas de *box plot* foram novamente utilizados para exibir a distribuição dos valores de δ_{iso} calculados para cada grupo ao longo do intervalo de frequências de ressonância esperado para o núcleo ^{27}Al . De fato, também para os sítios Al^{3+} superficiais esta é uma propriedade que depende do número de coordenação e estes sítios podem contribuir para os três sinais observados nos espectros experimentais. Este resultado ainda é compatível com a atribuição experimental de que os sítios Al_{V} estariam localizados exclusivamente nas superfícies, visto que, apesar de os valores de δ_{iso} calculados serem mais esparsos, não existe uma sobreposição significativa com os outros dois tipos de sítio. Ademais, os valores das medianas dos diagramas de *box plot* de cada um dos ambientes locais Al_{IV} , Al_{V} e Al_{VI} , foram aproximadamente 5 ppm, 27 ppm e 56 ppm, o que está em um ótimo acordo com os três picos normalmente observados nos espectros experimentais.

No entanto, uma análise mais cuidadosa de todos os ambientes químicos em separado revela que os valores calculados de δ_{iso} no diagrama de *box plot* central na Figura 4.18-a não são exclusivos de CUS Al_{V} . Assim como no caso do único sítio Al_{V} presente no modelo de *bulk* $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$, grandes distorções nas distâncias Al-O fizeram com que sítios $\text{Al}_{\text{V}+\text{I}}$ fossem classificados como Al_{V} . Entretanto, esta classificação foi perfeitamente compatível com o valor de δ_{iso} calculado para tais átomos de alumínio.

As estruturas (a) e (b) mostradas na Figura 4.19 são dois exemplos de verdadeiros CUS Al_{V} , e fica claro que o pico central nos espectros de aluminas podem ser atribuídos a este tipo de sítio com atividade catalítica geralmente descrita de maneira muito vaga nas referências citadas nesta seção da presente tese. Não obstante, as outras duas estruturas (c), (d) e (e) da mesma figura tornam evidente que esta atribuição não é inequívoca. Esta é uma informação realmente esclarecedora fornecida pela abordagem teórica realizada no presente trabalho, uma vez que já foram citados nesta tese uma série de trabalhos experimentais

recentes, todos suportados por recursos avançados, nos quais o pico central observado em espectros de SSNMR de ^{27}Al de aluminas é utilizado sistematicamente como suporte na elaboração de conclusões e inferências. Alguns destes trabalhos foram bem introduzidos na seção 2.2.2. Como um primeiro exemplo pode-se retomar aos trabalhos de Kwak *et al.* (2007; 2008; 2009) realizados com um campo magnético de 21,1 T. Em tais condições, os autores utilizaram apenas a técnica de MAS para descrever em escala atômica diferentes processos relativos às superfícies da γ -alumina. De acordo com os autores, o alargamento dos sinais devido ao efeito quadrupolar de segunda ordem não é eliminado neste caso, mas a resolução é supostamente suficiente para análises quantitativas.

Figura 4.19 – Exemplos selecionados para ilustrar alguns dos ambientes químicos de alumínio presentes nos 12 modelos estruturais das superfícies (100) e (110) da γ -alumina. Ao lado de cada fragmento extraído das estruturas de slab são apresentados os valores espectrais calculados e o índice de distorção longitudinal (LSI). Distâncias maiores ou iguais a 2,3 Å são exibidas como linhas tracejadas exceto para o sítio Al_{III} da estrutura (f), o qual foi classificado como um sítio Al_{IV} com uma grande distorção nos ângulos do tetraedro.



Em um primeiro trabalho (KWAK, 2007), as variações nas intensidades do pico em torno de 23 ppm (com o pico de mais baixa frequência na origem do espectro) foi utilizada unicamente para concluir que os CUS Al_{V} seriam os sítios preferenciais para o ancoramento de partículas de BaO. Em uma publicação posterior (KWAK, 2009), desta vez assistidos por outros experimentos e alguns cálculos DFT de energia total, a mesma abordagem foi utilizada para suportar inferências similares a respeito da interação de catalisadores de platina com as

superfícies da γ -alumina. Há algumas deduções neste trabalho que podem ser apontadas e discutidas considerando os dados teóricos do presente trabalho. Por exemplo, os autores fizeram uso da intensidade do pico central para estimar a razão Pt/Al_V e assim discorrer sobre a dispersão das partículas de platina em estado oxidado sobre as superfícies. Com base nas estruturas de (a) até (c) da Figura 4.19, é possível ao menos estabelecer uma contra-especulação sugerindo que alguns sítios que na realidade seriam do tipo Al_{V+I} estariam sendo contabilizados e a dispersão poderia na verdade ser diferente. Além disso, combinando com a análise termodinâmica disponível no diagrama da Figura 4.3-a, mesmo a 573 K o CUS Al_V mais ácido da superfície (100) (ver Tabela 4.9) na verdade estaria saturado como na estrutura (a) da Figura 4.19, ou seja, ele seria na realidade um sítio Al_{V+I} e não estaria disponível para o ancoramento. Outro ponto a se considerar nesta questão do cálculo da razão Pt/Al_V é que a sinterização não é o único mecanismo responsável pela diminuição da intensidade do pico central, ao mesmo tempo que ocorre a sinterização também pode ocorrer uma diminuição da distorção dos sítios Al_{V+I} .

Além de serem sítios preferenciais para o ancoramento de fases catalíticas, o mesmo tipo de interpretação do espectro de SSNMR de ^{27}Al da γ -alumina também foi utilizado para descrever o papel dos CUS Al_V nos processos de transição de fases induzidos pelo tratamento térmico (KWAK, 2008) ou mecânico (DÜVEL, 2011). Sendo que neste último trabalho citado, Düvel *et al.* (2011) associaram a alta intensidade do sinal em torno de 23 ppm do espectro de uma das amostras sintetizadas a um grande potencial catalítico das mesmas. O mesmo tipo de argumentos levaram Lee *et al.* (2010) a fazer o mesmo tipo de atribuição a filmes finos de alumina amorfa.

Mesmo no estudo inovador das superfícies de aluminas mesoporosas com a técnica DNP-SENS reportado por Lee *et al.* (2012), há alguns pontos que podem ser comentados. Além da grande abundância de CUS Al_V , os autores recorreram à espectros de RMN em duas dimensões, considerando o acoplamento dipolar homonuclear entre os núcleos ^{27}Al , para concluir que neste tipo de material os sítios interfaciais do tipo Al_{IV} e Al_{VI} estão interconectados através de CUS Al_V . Ainda sobre a questão de atribuição de sinais, a coordenação de moléculas de água presentes na matriz de DNP aos CUS Al_V foi uma

possibilidade simplesmente descartada, devido à presença de ressonâncias em torno de 36 ppm no espectro (com o sinal dos sítios Al_{VI} em torno de 10 ppm). A estrutura (d) na Figura 4.19 é um exemplo no qual a quimissorção dissociativa de uma molécula de H_2O sobre um CUS Al_V resultou em um ambiente local do tipo Al_{V+I} , para o qual foi calculado $\delta_{iso} = 20,0$ ppm.

Para concluir a análise dos dados sumarizados na Figura 4.18, ainda é relevante comentar alguns outros trabalhos experimentais que também já foram citados na seção 2.2.2 fazendo uso dos valores calculados para as constantes de acoplamento quadrupolar calculadas no presente trabalho. Assim como no caso da estrutura de *bulk* do modelo $\gamma-Al_2O_3(C)$ (ver seção 4.1.3), a única correlação razoável que se pôde obter foi entre os valores de C_Q e os indicadores de distorção D_{dist} e LSI (ver equações (4.1) e (4.3)), apenas para os sítios superficiais Al_{IV} , como pode ser visto na Figura 4.18-d. Esta correlação única é qualitativamente compatível com a reportada por Du e Stebbins (2004) e também confirma a proposta anterior de de Morris e Ellis (1989) de que a interação do momento de quadrupolo elétrico com o EFG é diferenciada para estes os sítios superficiais do tipo Al_{IV} . Dos diagramas de box plot (b) e (c) da Figura 4.18, é possível verificar que os valores de C_Q dos sítios interfaciais do tipo Al_{IV} são bem mais sensíveis às distorções locais do que os sítios Al_V e Al_{VI} , sendo estes últimos os menos distorcidos nos modelos estruturais utilizados no presente trabalho. Na seção 4.1.3, os exemplos da gibbsita e a mesma análise dos sítios Al^{3+} presentes na estrutura do modelo $\gamma-Al_2O_3(C)$ permitem concluir que a estrutura local dos sítios Al_{VI} vão além da primeira esfera de coordenação no que diz respeito ao ambiente químico. Com base nos dados obtidos com os modelos estruturais das superfícies (100) e (110) da γ -alumina, também foi possível concluir o mesmo para os sítios Al_V .

Os valores mais altos de C_Q calculados para os átomos em ambientes de superfície, se comparado com a estrutura de *bulk*, são consequência das maiores distorções e também possivelmente de um EFG mais intenso. A dependência dos valores de C_Q com a distorção dos sítios Al_{IV} , podem trazer uma nova perspectiva sobre a questão dos sítios superficiais com possível atividade catalítica. Os CUS Al_{III} propostos por Wischert *et al.* (2012) e presentes nos modelos estruturais propostos na seção 4.2.1 não devem ser facilmente detectados através da

técnica de SSNMR. Como pode ser visto na estrutura (f) da Figura 4.19, os valores de C_Q calculados para estes sítios são extremamente altos (27,08 MHz), o que está em perfeito acordo com a ideia de que eles são na verdade sítios Al_{IV} excessivamente distorcidos. Além disso, o valor de $\delta_{iso} = 63,6$ ppm também corrobora esta suposição. Foi mostrado na seção 4.2.2 que tais sítios são mais reativos do que os CUS Al_V e, como os seus valores de δ_{iso} estão na região dos sítios Al_{IV} e também os seus valores de C_Q são muito elevados, é possível que a porção de baixa frequência dos sinais correspondentes também estejam contribuindo para a intensidade do pico central em campos magnéticos muito elevados.

O conteúdo desta seção pode ser visto como uma demonstração de que os modelos das superfícies γ -alumina baseados no trabalho de Digne *et al.* (2004) podem ser muito úteis, mesmo diante da alta simetria das supercélulas. Os dados que puderam ser simulados cumpriram o papel de oferecer um suporte teórico aos trabalhos experimentais que foram citados, tudo de maneira coerente com as aproximações existentes nos modelos estruturais. Na próxima seção, estes mesmos modelos serão aplicados a um problema ainda mais complexo do ponto de vista da modelagem computacional e isto vai permitir que seus limites sejam identificados e futuramente explorados na busca de estruturas mais realísticas.

4.3 PRIMEIROS ESTÁGIOS DO ENVENENAMENTO DO CATALISADOR DE HDT

O objetivo específico desta tese é contribuir para o progresso do entendimento da natureza do envenenamento do catalisador de HDT por silício. A descrição em escala atomística dos estágios iniciais deste processo consiste de uma informação fundamental para este avanço, a qual pode permitir a identificação dos sítios que são consumidos nesta etapa e explicar o efeito observado em escala macroscópica. Além disso, futuras estratégias para contornar o problema podem ser elaboradas a partir de tais resultados. Entretanto, convém recapitular uma série de obstáculos que impedem que o presente trabalho seja capaz de alcançar um grau tão elevado de préstimo.

A revisão bibliográfica da seção 2.1 deixa bastante claro que até o presente momento não existem dados suficientes para que uma abordagem puramente teórica ao problema da desativação do catalisador de HDT por silício possa render resultados de grande impacto.

Aliás esta é uma realidade que se aplica a qualquer tentativa de aplicação de cálculos de estrutura eletrônica a assuntos relacionados com catálise heterogênea. Faltam trabalhos experimentais na literatura reportando de maneira abrangente e conexa dados sobre a especiação do silício nas cargas reais, a caracterização dos catalisadores envenenados e a desativação propriamente dita através de testes catalíticos. No trabalho publicado por Pérez-Romo *et al.* (2012), os autores não somente caracterizaram diferentes amostras do catalisador em diferentes graus de silanização, mas também divulgaram os respectivos testes catalíticos. Até então, os únicos dados disponíveis na literatura eram os espectros de SSNMR de ^{29}Si de amostras do catalisador de HDT em estados avançados de contaminação reportadas por Kellberg *et al.* (1993). A especiação do silício nas cargas utilizadas no trabalho de Pérez-Romo *et al.* (2012) não foi realizada e esta informação seria de grande relevância para a abordagem teórica proposta nesta tese. Apesar de estarem exclusivamente focados nesta questão, a sequência de trabalhos de Chainet *et al.* (2011a; 2011b; 2012a; 2012b; 2012c; 2013; 2014) suprimiram de certa forma esta necessidade.

A outra dificuldade existente já foi discutida nas seções 2.2, 2.3, 4.1 e 4.2: os modelos estruturais que têm sido adotados para descrever tanto o suporte quanto a fase ativa dos catalisadores de HDT são limitados no que diz respeito à capacidade de fornecerem uma distribuição representativa dos sítios superficiais dos materiais reais. Contudo, nesta seção serão apresentados alguns resultados que permitiram discutir não somente algumas das atribuições de sinais dos espectros de SSNMR de ^{29}Si reportadas nos trabalhos de Kellberg *et al.* (1993) e de Pérez-Romo *et al.* (2012), mas também os resultados dos testes catalíticos reportados nesta última citação. Mais detalhes sobre os cálculos realizados com a DFT/GGA, condições de contorno periódicas e ondas planas estão disponíveis no Apêndice A desta tese.

4.3.1 Testes iniciais com simulações dos valores de δ_{iso} de ^{29}Si

Seguindo a mesma estratégia descrita na seção 4.1 para a simulação dos valores de δ_{iso} do núcleo ^{27}Al com o método GIPAW (ver seção 3.1.7), serão apresentadas nesta seção uma série de simulações considerando o núcleo ^{29}Si em sistemas com estruturas bem definidas. Hansen *et al.* (2003) realizou um estudo de SSNMR de ^{29}Si com um campo magnético de 14,1

T no qual foram reportados os valores de δ_{iso} de ^{29}Si de uma série de silicatos. Sete destes silicatos foram selecionados para a simulação desta mesma propriedade para cada um dos ambientes químicos de silício não equivalentes existentes nas respectivas células cristalográficas, dados que são listados na Tabela 4.13. A descrição de todas as células unitárias listadas nesta tabela está disponível em (HANSEN, 2003) e todas são perfeitamente compatíveis com as utilizadas nas simulações com a DFT.

Tabela 4.13 – Efeito do potencial de troca e correlação no cálculo de propriedades de silicatos com estruturas bem definidas obtidas na literatura.

Nome	Fórmula	Referência ^a	Δvol. (%) ^b		Sítio	Exp. δ _{iso} (ppm) ^c	Calc. δ _{iso} (ppm)		Δδ _{iso} (%) ^b	
			PBE	vdW-DF			PBE	vdW-DF	PBE	vdW-DF
Poldervaartita	Ca ₂ (SiO ₃ OH)OH	(MARSH, 1994)	1,70	4,76	Si(1)	-72,7 ± 0,1	-67,4	-74,1	7,30	1,91
Rankinita	Ca ₃ Si ₂ O ₇	(KUSACHI, 1975)	1,48	3,86	Si(1)	-74,5 ± 0,1	-72,4	-78,8	2,79	5,72
					Si(2)	-75,9 ± 0,1	-73,7	-79,8	2,96	5,09
Wollastonita	CaSiO ₃	(ITO, 1969)	2,38	4,41	Si(1)	-87,8 ± 0,1	-85,2	-91,7	2,94	4,43
					Si(2)	-89,0 ± 0,2	-87,8	-94,7	1,35	6,43
					Si(3)	-89,5 ± 0,2	-88,2	-95,2	1,46	6,37
Pseudowollastonita	CaSiO ₃	(YANG, 1999)	2,12	4,32	Si(1)	-83,6 ± 0,2	-82,0	-91,7	1,95	9,68
					Si(2)	-83,6 ± 0,2	-81,7	-94,7	2,32	13,30
					Si(3)	-83,6 ± 0,2	-81,8	-95,2	2,19	13,85
Xonolita	Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂	(HEJNY, 2001)	3,05	4,63	Si(1)	-86,4 ± 0,1	-84,2	-91,3	2,57	5,66
					Si(2)	-87,2 ± 0,1	-84,5	-91,7	3,14	5,13
					Si(3)	-97,6 ± 0,1	-98,3	-105,7	0,73	8,26
Silicato de Na	Na ₂ SiO ₃	(MCDONALD, 1967)	3,53	5,38	Si(1)	-77,1 ± 0,2	-73,4	-80,3	4,75	4,12
Cianita	Al ₂ SiO ₅	(DE RONDO, 1966)	3,46	5,67	Si(1)	-82,4 ± 0,1	-80,0	-85,7	2,91	3,97
					Si(2)	-83,3 ± 0,1	-80,8	-86,6	2,95	3,97

^aTodas as estruturas cristalográficas foram retiradas do banco de dados WWW-MINCRYST (<http://database.iem.ac.ru/mincryst>), do qual também foram retiradas as referências.

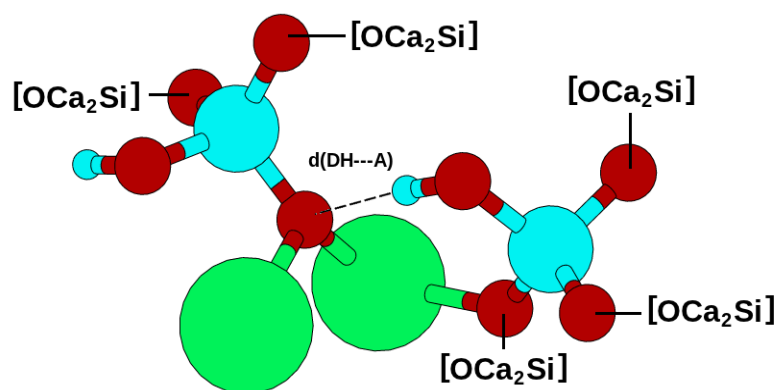
^bValore absoluto do erro relativo ao valor experimental.

^cValores experimentais retirados da referência (HANSEN, 2003).

Da Tabela 4.13, nota-se que após processo de otimização de geometria realizado com o funcional PBE todos os volumes das células cristalográficas experimentais foram superestimados, porém os erros relativos não foram maiores do que 3,5%. Após a substituição do funcional de XC pelo vdW-DF, os volumes calculados foram ainda maiores com erros relativos de até 5,7%. Este é um resultado esperado e compatível com o caso de todos os aluminatos (ver Tabela 4.1). Como na otimização de geometria a simetria das células é mantida por opção, o aumento das distâncias interatômicas ao se sair do funcional PBE para o vdW-DF causa uma dilatação dos poliedros de coordenação de cada sítio sem que as respectivas distorções se alterem, tanto nos aluminatos da seção 4.1 quanto nos silicatos. Comparando os dados das Tabelas 4.2 e 4.13 nota-se que os valores de δ_{iso} calculados para o núcleo ^{29}Si são consideravelmente mais sensíveis a este efeito geométrico do que os calculados para o núcleo ^{27}Al . Este comportamento é compatível com a correlação inversa entre os valores de δ_{iso} de ^{29}Si e os valores médios das distâncias Si-O reportados por Skibsted *et al.* (1990).

Dentre todos os aluminatos selecionados, os dados associados à estrutura da Poldervaartita se destacam na Tabela 4.13. Primeiramente, observa-se que com o funcional PBE todos os erros relativos aos valores experimentais dos volumes foram menores do que 5%, especialmente para a Poldervaartita cujo valor do volume experimental foi superestimado por apenas 1,70%. Com este mesmo funcional, os erros relativos aos valores experimentais de δ_{iso} de ^{29}Si também foram menores do que 5%, com exceção da Poldervaartita, para a qual o valor desta propriedade foi superestimado com relação ao valor experimental em 7,30%. Conforme já comentado, ao trocar o funcional para o vdW-DF todos os volumes foram superestimados e este aumento foi acompanhado por um aumento do erro relativo ao valor experimental de δ_{iso} de ^{29}Si que alcançaram até 13,85%, exceto para a Poldervaartita. Apenas para esta estrutura o efeito foi inverso, ou seja, o erro relativo ao valor experimental de δ_{iso} de ^{29}Si diminuiu para 1,91%. Ressaltando que para todas as estruturas, mesmo com o volume superestimado pelo PBE, todos os valores experimentais de δ_{iso} de ^{29}Si foram inicialmente superestimados. Além disso, o aumento do volume devido à mudança para o funcional vdW-DF resultou em uma diminuição do valor de δ_{iso} de ^{29}Si . Ou seja, a correlação inversa reportada por Skibsted *et al.* (1990) foi respeitada para os valores teóricos.

Figura 4.20 – Fragmento da estrutura da Poldervaartita evidenciando a ligação de hidrogênio existente no interior do sólido, indicada com uma distância $d(\text{DH}\cdots\text{A})$. Cada átomo de oxigênio (em vermelho) está ligado a um grupo $[\text{OCa}_2\text{Si}]$ indicados, os quais dão continuidade ao arranjo periódico da estrutura. Nesta e em todas as outras figuras, os átomos de Ca são apresentados na cor verde, os átomos de Si e H em azul claro, sendo o primeiro elemento em esferas maiores e o segundo em esferas menores.



A característica mais marcante da estrutura da Poldervaartita, que a torna única entre todos os outros silicatos estudados, são ligações de hidrogênio. Na Figura 4.20 é apresentado um fragmento da estrutura deste silicato. Nela, todos os átomos de cálcio ocupam octaedros muito distorcidos enquanto os átomos de silício estão todos ocupando posições tetraédricas. Existem dois tipos de grupos OH na estrutura, um que não realiza ligação de hidrogênio do tipo $[(\text{OH})\text{Ca}_3]$ e grupos $[\text{SiOH}]$ que atuam como doadores em ligações de hidrogênio com grupos OCa_2Si . Todos os átomos de silício estão ligados a um grupo $[\text{OCa}_2\text{Si}]$ e um grupo OH ao mesmo tempo, como mostrado na Figura 4.20. Segundo os parâmetros geométricos (STEED, 2007), estas ligações de hidrogênio são ligeiramente mais fortes do que as presentes na estrutura da gibbsita (ver seção 4.1.4). O efeito da troca do funcional foi o mesmo, além do aumento de todas as distâncias de ligações covalentes da estrutura, as distâncias $d(\text{D}\cdots\text{A})$ e $d(\text{H}\cdots\text{A})$ também aumentam com o uso do vdW-DF em relação ao PBE, enquanto apenas as distâncias $d(\text{D}-\text{H})$ diminuem. Sem a intenção de explicar a razão deste comportamento, a questão é que as ligações de hidrogênio na estrutura da Poldervaartita explicam a maior discordância entre os valores experimentais e teóricos com a otimização realizada com o PBE. Assim como no caso da gibbsita, a força destas ligações estão sendo superestimadas com este funcional e quando o funcional vdW-DF é utilizado, cujo termo de troca semilocal é o do revPBE (ver seção 3.1.3), este efeito é “remediado”. Alguns testes adicionais já mencionados

sobre as ligações de hidrogênio estão disponíveis no Apêndice B desta tese.

Os testes descritos nesta seção devem simplesmente servir como suporte para a seção 4.3.3, na qual será apresentada uma discussão sobre as atribuições realizadas por Kellberg *et al.* (1993) e Pérez-Romo *et al.* (2012) ao analisarem espectros de SSNMR de ^{29}Si de amostras de catalisadores de HDT contaminados. Com o objetivo de ampliar o número de estruturas de referência de modo a abranger ao máximo a janela espectral verificada nos experimentos que varia de 20 a -150 ppm, foram selecionadas duas moléculas de siloxanos, o D3 e o HMDS. Estas moléculas foram tratadas como dois sistemas isolados no vácuo e os respectivos valores calculados para δ_{iso} de ^{29}Si foram comparados os valores experimentais reportados por Hayashi e Hayamizu (1991), listados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Valores de δ_{iso} de ^{29}Si e distâncias médias calculados para siloxanos no vácuo.

Molécula	d(Si-O) (Å)		d(Si-C) (Å)		δ_{iso} (ppm) Calc. ^a		δ_{iso} (ppm) Exp.
	PBE	vdW-DF	PBE	vdW-DF	PBE	vdW-DF	
D3 ^b	1,658	1,665	1,866	1,875	-5,0	-13,1	-9,7
HMDS ^c	1,653	1,659	1,879	1,888	12,5	6,6	6,7

^aMolécula do TMS no vácuo como referência.

^bValor experimental reportado na referência (HAYASHI, 1991) para amostra em estado sólido.

^cValor experimental reportado na referência (HAYASHI, 1991) para o líquido puro.

Existem vários fatores que podem justificar os desacordos entre os valores experimentais e teóricos na Tabela 4.14, como por exemplo a falta de interações intermoleculares ou então o estado físico das amostras durante as medidas. A característica estrutural que permite diferenciar imediatamente estes dois siloxanos é que o átomo de Si no D3 está coordenado por dois átomos de carbono e dois de oxigênio, enquanto no HMDS são três átomos de carbono e apenas um de oxigênio. De acordo com a nomenclatura usada por Engelhardt *et al.* (1971), o D3 é uma estrutura do tipo D com valores de deslocamento químico variando entre -17,8 e -23,0 ppm e o HMDS uma estrutura do tipo M, com valores de δ_{iso} de ^{29}Si variando entre 8,0 e 6,1 ppm. Os deslocamentos químicos experimentais reportados por Engelhardt *et al.* (1971) também são os mesmos para o HMDS e o D3 e convém destacar que estes autores justificaram o fato de o D3 estar fora da faixa atribuída à estruturas do tipo D por haver uma considerável tensão no anel D3. Apesar de não apresentar um acordo tão

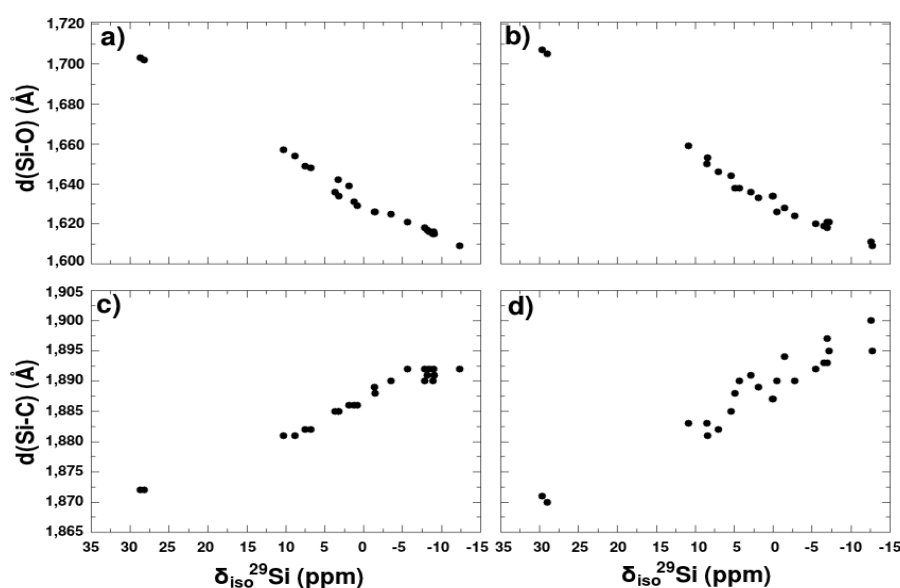
satisfatório com o experimento quanto no caso dos silicatos, a simulação computacional também foi capaz de reproduzir este efeito.

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14 podem ser utilizados para se ter uma ideia do nível de precisão dos cálculos GIPAW (ver seção 3.1.7) para o núcleo ^{29}Si . Naturalmente, esta precisão é maior no caso de estruturas cristalinas, nas quais os modelos estruturais representam quase que perfeitamente o material real. Considerando a largura da janela espectral do núcleo ^{29}Si , é possível também sugerir que as simulações para as moléculas de siloxanos foram razoavelmente satisfatórias, visto que neste caso, os desacordos entre experimento e teoria devem estar mais associados à incompatibilidade dos respectivos modelos estruturais com a estrutura destas moléculas nas amostras reais. Ademais, dentre todos os testes realizados até agora foi possível destacar duas situações que evidenciaram a sensibilidade do valor de δ_{iso} de ^{29}Si à outras características da estrutural local que influenciam as distâncias Si-O e Si-C. No caso da Poldervaartita, foi verificado que ligações de hidrogênio envolvendo átomos de oxigênio ligados ao Si se enquadram nestas características, com uma adenda de que o funcional PBE tende a superestimar a força destas interações. Já a molécula de D3 foi útil como uma demonstração de que uma tensão na estrutura também pode ocasionar variações consideráveis dos valores de δ_{iso} de ^{29}Si em relação aos esperados quando somente os tipos de átomos presentes na primeira esfera de coordenação do silício forem considerados. Este foi o único parâmetro estrutural utilizado por Kellberg *et al.* (1993) e Pérez-Romo *et al.* (2012) nas suas atribuições.

Ainda com a intenção de prover dados capazes de proporcionar um maior crédito aos comentários que serão apresentados na seção 4.3.3 sobre as atribuições de Kellberg *et al.* (1993) e Pérez-Romo *et al.* (2012), foi realizado um pequeno “experimento teórico” que ajudará a identificar os tipos de interações existentes entre os fragmentos de siloxanos presentes sobre as superfícies do catalisador de HDT contaminado. Para isto, primeiramente a estrutura da Figura 4.12-a foi propagada na direção do vetor \mathbf{a} e foi obtida uma supercélula $2 \times 1 \times 1$. De maneira análoga ao procedimento descrito na seção 4.2.1 para a proposta do modelo da superfície (100) com $\theta_{(100)} = 4,3 \text{ OH/nm}^2$, foram propostas 24 estruturas considerando a quimissorção dissociativa de uma molécula do trimetilsilanol (TMSol) sobre

um dos quatro CUS Al_V não equivalentes expostos sobre esta superfície.

Figura 4.21 – Valores de δ_{iso} de ^{29}Si e das distâncias de ligação Si-O e Si-C, calculados com todas as estruturas modeladas para representar uma molécula do TMSol após a quimissorção dissociativa sobre um CUS Al_V da superfície (100) da γ -alumina completamente desidroxilada ($\theta_{(100)} = 0,0$ OH/nm²). Em (a) e (c) os cálculos foram realizados com o funcional PBE e em (b) e (d) com o PBE-D. As distâncias $d(Si-C)$ exibidas são as médias das três distâncias de ligação Si-C.



Foi comprovado em várias estruturas descritas anteriormente, que o funcional vdW-DF superestima as distâncias interatômicas. No caso dos modelos estruturais das superfícies da γ -alumina contendo espécies volumosas adsorvidas como os fragmentos de siloxanos, é bastante provável que este efeito resulte em distorções assimétricas dos poliedros de coordenação dos átomos de silício, o que pode comprometer os respectivos valores de deslocamento químicos calculados. Com base nos resultados listados na Tabela 4.13, o funcional PBE será utilizado em todas as simulações realizadas a partir deste ponto, inclusive as descritas no parágrafo anterior. A alternativa adotada para considerar o efeito das forças de dispersão foi a proposta por Stefan Grimme (GRIMME, 2006) descrita na seção 3.1.3, a qual será rotulada como PBE-D.

Na Figura 4.21 são apresentados os gráficos ilustrando a correlação linear existente entre as distâncias Si-O e Si-C, considerando todas as 24 estruturas representando uma molécula de TMSol dissociada sobre um dos CUS Al_V não equivalentes da superfície (100) da

γ -alumina completamente desidroxilada. Através do método dos mínimos quadrados, foram calculados os coeficientes das retas exibidas nos gráficos (a), (b), (c) e (d), cujas equações são escritas como

$$d(\text{Si-O})/\text{\AA} = 1,633 - 0,0023 \delta_{\text{iso}}/\text{ppm}, \quad (4.7)$$

$$d(\text{Si-O})/\text{\AA} = 1,633 - 0,0023 \delta_{\text{iso}}/\text{ppm}, \quad (4.8)$$

$$d(\text{Si-C})/\text{\AA} = 1,887 + 0,0005 \delta_{\text{iso}}/\text{ppm}, \quad (4.9)$$

$$d(\text{Si-C})/\text{\AA} = 1,890 + 0,0007 \delta_{\text{iso}}/\text{ppm}, \quad (4.10)$$

respectivamente. Nota-se inicialmente que a correlação entre $d(\text{Si-O})$ e os valores calculados de δ_{iso} de ^{29}Si calculados é direta, em contraste com o caso dos silicatos e o trabalho reportado por Skibsted *et al.* (1990). Além disso, a mudança entre as aproximações PBE e PBE-D não surte nenhum efeito considerável nesta correlação. Já no que tange a correlação entre a média das distâncias Si-C com esta mesma propriedade, nota-se que esta é notavelmente perturbada quando são consideradas as forças de dispersão com o PBE-D. Este comportamento sugere que, além da ligação covalente existente entre o fragmento $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]$ e um CUS Al_V , talvez existam outras interações governando os processos de adsorção/quimissorção dos fragmentos oriundos da degradação do PDMS sobre o suporte do catalisador de HDT.

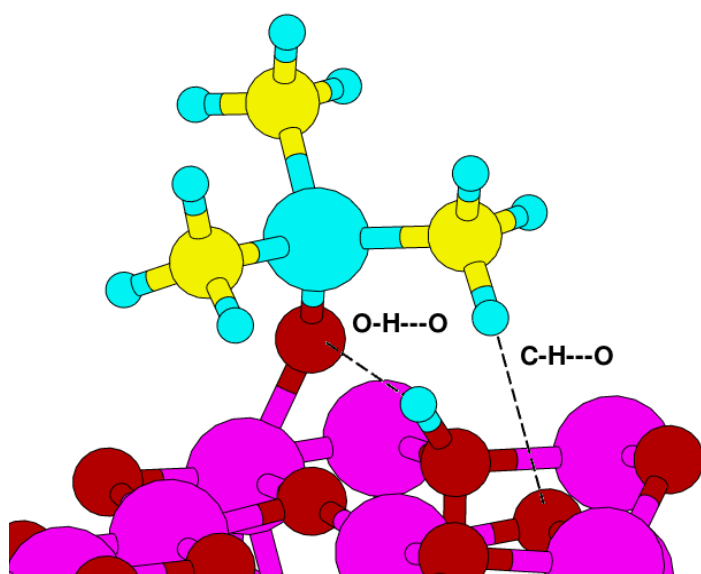
Assumindo o processo de dissociação descrito por



os valores das energias livres calculadas com o PBE-D variaram entre 1,3 e -36,5 kcal mol⁻¹. Vale mencionar que, assim como no caso das moléculas de água e de monóxido de carbono (ver seções 4.2.1 e 4.2.2), a dissociação do TMSol é consideravelmente mais favorável no sítio com maior acidez de Lewis $\text{Al}_V(4)$ da Figura 4.12. Na Figura 4.22 é apresentada a estrutura que resultou no valor mais negativo da energia livre do processo descrito pela equação (4.11). Nota-se que existem ligações de hidrogênio do tipo C-H---O mais fracas entre os grupos metila e sítios básicos de Lewis da superfície que podem estar sendo de alguma maneira melhor descritas com a aproximação PBE-D. Não se trata de desconsiderar a natureza eletrostática de uma ligação de hidrogênio do tipo C-H---O, porém este tipo de ligação pode simplesmente não estar sendo bem descrita pela DFT e a correção para as forças

de dispersão presente na DFT-D (ou PBE-D no caso do presente estudo) de alguma forma pode estar compensando esta falha. Há também outros tipos de interações mais fortes, como as do tipo O-H---O, entre o grupo OH da superfície formado pela dissociação do siloxano e o oxigênio do fragmento $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}]$. Foram identificadas também em outras estruturas ligações de hidrogênio do tipo O-H---C, entre o grupo OH da superfície e um dos grupos metila do fragmento $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}]$, as quais também devem ser muito fracas e ocorrem quando o grupo OH superficial não é o primeiro vizinho do CUS Al_V no qual o TMSol se dissociou. Mais informações sobre ligações de hidrogênio envolvendo grupos metila podem ser encontradas na referência (JENSEN, 2003).

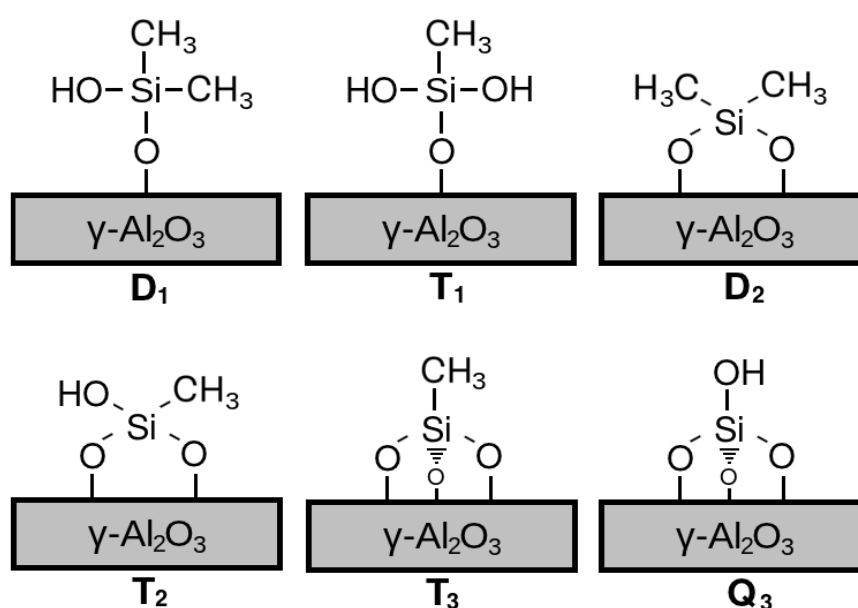
Figura 4.22 – Uma das estruturas modeladas para representar uma molécula do TMSol após a quimissorção dissociativa sobre um CUS Al_V da superfície (100) da γ -alumina completamente desidroxilada ($\theta_{(100)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$). Nesta e em todas as outras figuras os átomos de C são apresentados na cor amarela.



Após o ancoramento sobre sítios ácidos de Lewis presentes sobre as superfícies da γ -alumina, as ligações Si-C existentes em fragmentos como o $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}]$ presente na estrutura da Figura 4.22 podem sofrer hidrólise, gerando como produto gás metano (ARNBY, 2004; FINOCCHIO, 2008; SLAVOV, 1995a; 1995b; 1998). Com a finalidade única de complementar os dados acumulados até agora, a estrutura da Figura 4.22 foi utilizada para propor modelos estruturais representando produtos de uma sequência de hidrólises sucessivas de um fragmento $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}]$. Estas estruturas estão ilustradas na Figura 4.23 e foram

rotuladas de acordo com a nomenclatura usada por Engelhardt *et al.* (1971). Independente da estabilidade relativa destas estruturas, a partir delas foi possível também extrair os valores teóricos de δ_{iso} de ^{29}Si presentes em uma camada atômica de interface com o suporte, considerando diferentes tipos de átomos presentes na primeira esfera de coordenação.

Figura 4.23 – Modelos conceituais de estruturas do tipo D, T e Q modeladas a partir da estrutura mais estável contendo uma molécula do TMSol após a quimissorção dissociativa sobre um CUS Al_V da superfície (100) da γ -alumina completamente desidroxilada ($\theta_{(100)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$). A nomenclatura segue as que foram propostas nas referências (ENGELHARDT, 1971; KELLBERG, 1993).



Os resultados destes últimos cálculos em estruturas de teste estão sumarizados na Tabela 4.15. Primeiramente, cabe recorrer aos dados relacionados às estruturas do tipo M apresentados graficamente na Figura 4.21. Os dois pontos em torno de 28 ppm na realidade são estruturas nas quais a molécula de TMSol está adsorvida sobre um CUS Al_V , em contraste com todas as outras 22 estruturas onde a forma dissociada foi a mais estável. Nestas estruturas com o TMSol dissociado, os valores de δ_{iso} variaram entre -12,7 e 10,9 ppm. Faixa esta que é bem mais ampla do que a prevista por Engelhardt *et al.* (1971) para siloxanos do tipo M, com deslocamentos químicos variando entre 8,0 e 6,1 ppm. Esta é uma primeira análise dos resultados que sugere que, sobre as superfícies da γ -alumina, esta propriedade deve ser realmente influenciada por uma série de fatores como a força ácida do CUS Al^{3+} ligado ao

fragmento $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}]$, a existência de ligações de hidrogênio dos tipos O-H---O, C-H---O e O-H---C, além da tensão nas ligações covalentes Si-O e Si-C impostas por todas estas interações. Combinando esta sensibilidade do núcleo ^{29}Si com a grande heterogeneidade da distribuição de sítios ácidos e básicos sobre as superfícies da γ -alumina, fica bastante claro que o ambiente químico do silício pode ser muito mais complexo do que proposto por Kellberg *et al.* (1993) ou Pérez-Romo *et al.* (2012). A falta de resolução dos três sinais observados nos espectros do catalisador de HDT desativado é provavelmente dominada por esta desordem.

Analisando a Tabela 4.15, é possível notar que, apesar de ser uma coleção menor de ambientes químicos de silício para as estruturas dos tipos D, T e Q, as respectivas faixas de valores de δ_{iso} de ^{29}Si não são compatíveis com os dados reportados por Engelhardt *et al.* (1971). O que se observa é que os valores calculados superestimam em até 30 ppm estes valores tabelados e este não pode ser considerado um erro do método, diante dos resultados com os silicatos descritos anteriormente. Vale mencionar também que, apesar de haver apenas duas estruturas do tipo Q, a correlação inversa entre a média das distâncias $d(\text{Si-O})$ e os valores de δ_{iso} de ^{29}Si é mantida. Além disso, para estruturas do tipo D e T esta correlação passa a ser aparentemente direta, como no caso das estruturas do tipo M.

Esta seção pode ser concluída com uma avaliação da análise dos espectros de SSNMR de ^{29}Si das amostras do catalisador de HDT em estágios avançados de contaminação realizadas nos trabalhos de Kellberg *et al.* (1993) ou Pérez-Romo *et al.* (2012). Em ambos os trabalhos a atribuição dos sinais foi realizada através do método empírico, baseados em faixas de deslocamento químico definidas por Engelhardt *et al.* (1971) para uma série de metilsiloxanos. Os espectros analisados são muito semelhantes e foram divididos basicamente em três regiões. Um primeiro sinal intenso e largo na região do SiO_2 entre aproximadamente -80 e -120 ppm, o qual foi atribuído a espécies do tipo Q. Outros dois sinais largos foram observados nas regiões entre -50 e -70 ppm (mais intenso) e entre 0 e -40 ppm (menos intenso), os quais foram atribuídos a espécies dos tipos T e D, respectivamente.

Tabela 4.15 – Valores de δ_{iso} de ^{29}Si e distâncias calculados para as estruturas do tipo D, T e Q modeladas a partir da estrutura mais estável contendo uma molécula do TMSol após a quimissorção dissociativa sobre um CUS Al_V da superfície (100) da γ -alumina completamente desidroxilada ($\theta_{(100)} = 0,0 \text{ OH/nm}^2$). Para estruturas do tipo Q, os quatro valores de distâncias d_n são $d(\text{Si-O})$. Para estruturas do tipo T, os três primeiros valores de distâncias d_n são $d(\text{Si-O})$ e o último $d(\text{Si-C})$. Para estruturas do tipo D, os dois primeiros valores de distâncias d_n são $d(\text{Si-O})$ os dois últimos $d(\text{Si-C})$. As duas últimas colunas contém as médias dos respectivos tipos de ligações.

Tipo	δ_{iso} (ppm)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	d_4 (Å)	$d(\text{Si-O})$ (Å)	$d(\text{Si-C})$ (Å)
Q ₃	-66,9	1,711	1,626	1,659	1,650	1,661	não
Q ₃	-65,2	1,761	1,602	1,633	1,643	1,660	não
T ₂	-37,4	1,624	1,664	1,659	1,867	1,649	1,867
T ₁	-36,4	1,613	1,643	1,717	1,854	1,658	1,854
T ₁	-34,9	1,620	1,753	1,645	1,860	1,673	1,860
T ₂	-33,7	1,717	1,631	1,674	1,861	1,674	1,861
T ₃	-33,2	1,603	1,664	1,747	1,861	1,672	1,861
T ₃	-30,0	1,770	1,608	1,647	1,857	1,675	1,857
T ₁	-26,2	1,618	1,743	1,660	1,854	1,674	1,854
D ₂	-6,9	1,629	1,670	1,879	1,875	1,649	1,877
D ₁	-6,5	1,663	1,646	1,867	1,882	1,655	1,874
D ₂	-6,4	1,632	1,671	1,875	1,878	1,651	1,877
D ₂	-2,9	1,673	1,656	1,874	1,882	1,665	1,878
D ₂	0,3	1,686	1,653	1,878	1,873	1,670	1,875
D ₁	1,6	1,718	1,613	1,864	1,870	1,666	1,867
D ₁	5,3	1,624	1,757	1,873	1,865	1,690	1,869

Com base nos dados obtidos no presente trabalho, principalmente os listados na Tabela 4.15 estas atribuições podem ser contestadas. Nas amostras dos trabalhos citados acima (KELLBERG, 2003; PÉREZ-ROMO, 2012), é muito provável que realmente exista uma quantidade considerável de sílica amorfa formada sobre o catalisador de HDT, devido a intensidade e largura do sinal entre -80 e -120 ppm. No entanto, a atribuição do sinal entre -50 e -70 ppm a estruturas do tipo T foi realizada sem considerar o efeito da tensão entre as ligações Si-O dos átomos de silícios na região da interface $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. É possível que exista

uma grande contribuição de espécies do tipo Q presentes nessa região do espectro. E o mesmo vale para todas as espécies do tipo T e D nestas condições. Aparentemente o efeito da tensão aumenta os valores de δ_{iso} de ^{29}Si e os autores ignoraram este fator, bem como as outras interações comentadas anteriormente como as ligações de hidrogênio. É justamente por esta razão que o método empírico de atribuição, muito comum na interpretação de espectros de RMN de amostras líquidas, não deve ser aplicado diretamente a qualquer tipo de amostra sólida. Nestas situações, o auxílio de dados teóricos deve passar a ser considerado e pode ser essencial para garantir o sucesso de um procedimento de caracterização.

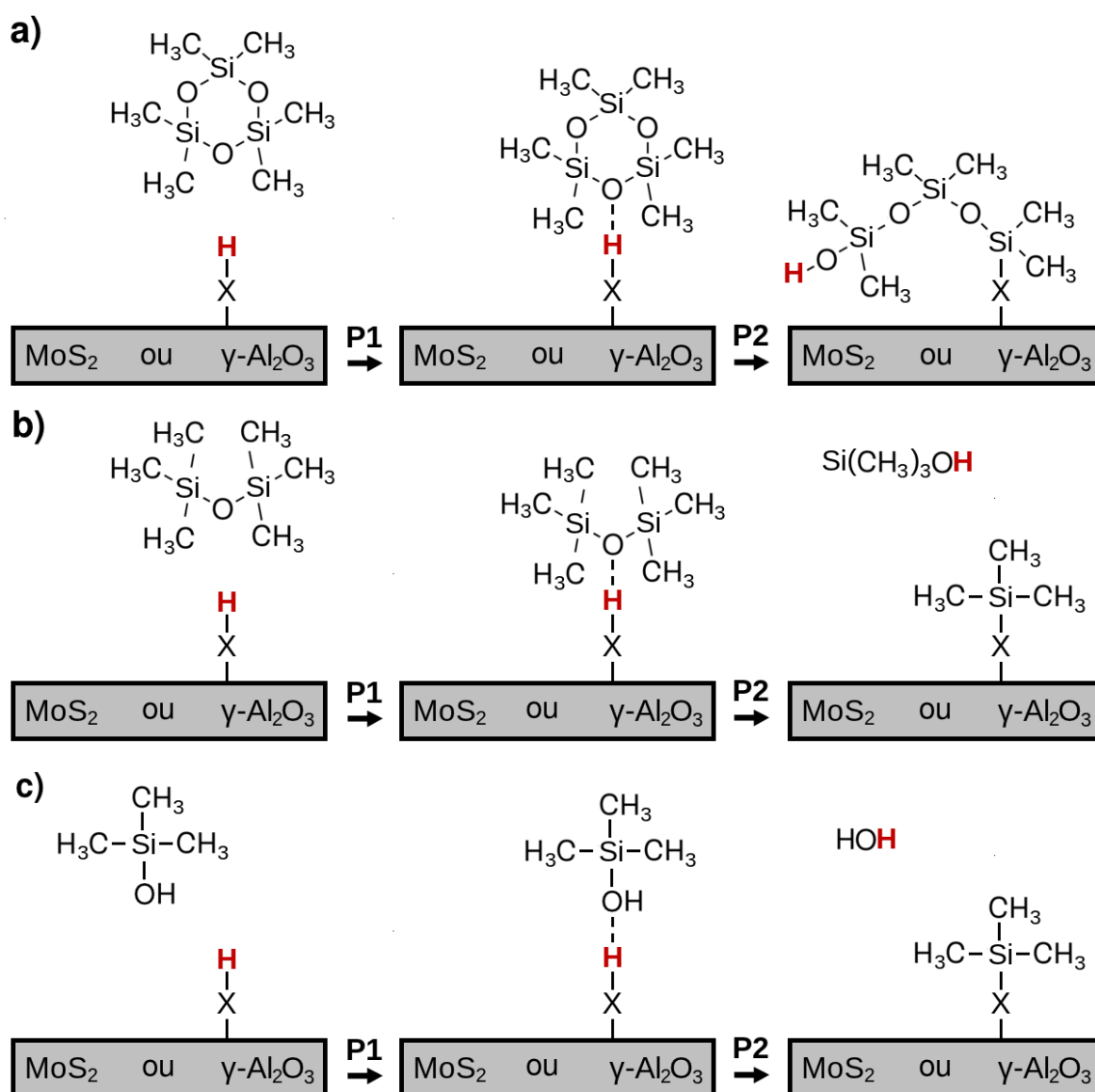
4.3.2 Modelagem do catalisador envenenado

No trabalho de Pérez-Romo *et al.* (2012) foram reportados espectros de SSNMR de ^{29}Si de amostras do catalisador de HDT com concentrações muito baixas de silício. É possível que em tais amostras estejam presentes espécies características dos primeiros estágios do envenenamento. De fato, apesar da relação sinal-ruído ser muito baixa nestes espectros, os três sinais observados nos espectros discutidos na seção anterior se apresentam com uma intensidade relativa mais equilibrada. Entretanto, é bem possível que neste caso o método empírico adotado pelos autores para fazer as atribuições seja ainda mais crítico. Tendo os dados obtidos na seção anterior como suporte, é possível tentar propor modelos estruturais a partir dos quais seja possível discutir estes espectros. Naturalmente, diante das possíveis limitações dos modelos das superfícies da γ -alumina já bem discutidos em seções anteriores, os resultados apresentados nesta seção estão sujeitos a serem revisitados no futuro.

O primeiro passo no processo de modelagem de estruturas capazes de representar o catalisador de HDT em seus primeiros estágios de envenenamento, é considerar quais seriam as moléculas de siloxanos presentes na carga de nafta utilizada no experimento e também quais seriam os sítios preferenciais de ancoramento. Como nenhum tipo de estudo sobre a especiação do silício foi realizada no trabalho de Pérez-Romo *et al.* (2012), foram escolhidas as moléculas de D3, HMDS e TMSol, que são compatíveis com os resultados de Chainet *et al.* (2012c; 2013; 2014). Nestes trabalhos o D3 foi detectado em diferentes frações que normalmente seguem para o HDT em quantidades suficientes para comprometer a atividade

do catalisador. Além disso, a estrutura das três moléculas são bastante interessantes do ponto de vista de custo computacional, por conterem um número reduzido de átomos e por não apresentarem nenhum grau de liberdade de rotação de ângulos diedros, com exceção do HMDS.

Figura 4.24 – Processos de adsorção (P1) e condensação (P2) entre oligômeros do PDMS e grupos OH presentes sobre o modelo estrutural da superfície (110) da γ -alumina completamente hidroxilada ($\theta_{(110)} = 12,0 \text{ OH/nm}^2$) considerados neste estudo, ou então grupos SH presentes nas bordas da fase ativa MoS_2 .



A molécula do TMSol é a única que possui um grupo reativo e conforme foi mostrado

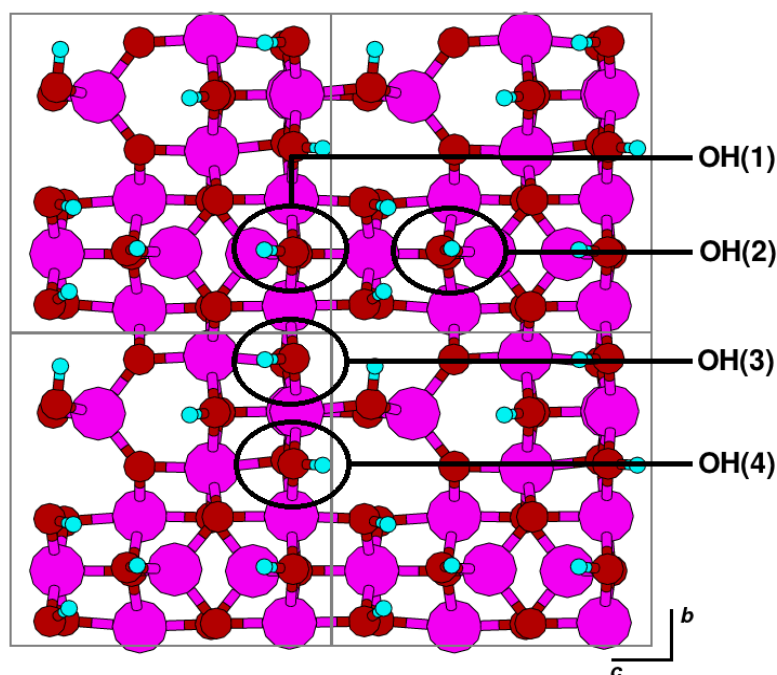
na seção anterior, ela tem uma grande afinidade pelos CUS Al_V presentes na superfície (100) da γ -alumina, a qual nas temperaturas máximas de operação de 300°C e pressão de aproximadamente 53 atm reportadas devem estar completamente desidroxiladas, de acordo com os diagramas da Figura 4.13. Nas mesmas condições, é esperado que a superfície (110) esteja completamente hidroxilada e os grupo OH superficiais devem ser os sítios preferenciais para o ancoramento das moléculas HMDS e D3.

A possibilidade de que os sítios preferenciais de ancoramento de moléculas como o D3 ou o HMDS estejam localizados na fase ativa do catalisador de HDT não foi descartada. Neste estudo foi adotado o modelo da tira infinita proposto por Tøpsoe *et al.* (2011) para simular a borda Mo-S composta por monômeros de enxofre parcialmente hidrogenados em condições de HDS, conforme descrito na seção 2.3. Apesar de ser uma aproximação bastante simplista da estrutura do catalisador real, os autores têm reportado resultados que sustentam a validade destes modelos estruturais em trabalhos teórico-experimentais. Considerando os valores de empilhamento médio e tamanho médio das partículas do catalisador reportados em trabalhos experimentais também citados na seção 2.3, é realmente possível que desvincular os modelos estruturais da fase ativa dos modelos estruturais das superfícies do suporte seja uma aproximação suficiente para se alcançar os resultados almejados no presente trabalho. Nesta seção, esta abordagem teórica será utilizada apenas para discutir a localização dos sítios preferenciais de ancoramento do D3 e do HMDS com base na energia de condensação destas moléculas com o catalisador de HDT.

O processo de ancoramento das três moléculas consideradas pode ser descrito em duas etapas básicas que estão ilustradas na Figura 4.24. Nesta figura, o processo P1 representa a adsorção do composto em questão através da formação de uma ligação de hidrogênio com um sítio ácido de Brønsted da superfície, que pode ser um grupo OH do suporte ou um grupo SH da fase ativa. O processo P2 representa a etapa de condensação da molécula com a superfície através de um mecanismo concertado. No caso do D3 (Figura 4.24-a), o produto da condensação é a abertura do anel. Já a condensação do HMDS (Figura 4.24-b) deve resultar na formação de um fragmento $[(CH_3)_3Si-O]$ (ou $[(CH_3)_3Si-S]$) ancorado e uma molécula de TMSol. Finalmente, esta molécula de TMSol (ou então outras presentes na carga) podem se

dissociar sobre um sítio CUS Al_V da superfície (100), conforme descrito na seção anterior, ou então se condensar com um outro grupo OH (ou SH) da superfície do catalisador, de acordo com a proposta de Chainet *et al.* (2013). Este último processo está ilustrado na Figura 4.24-c.

Figura 4.25 – Visão superior da supercélula $1 \times 2 \times 2$ da superfície (110) da γ -alumina completamente hidroxilada ($\theta_{(110)} = 12,0 \text{ OH/nm}^2$), propagada uma vez nas direções dos vetores b e c . Os quatro tipos não equivalentes de grupos OH considerados como sítios ácidos de Brønsted neste estudo estão marcados.



O modelo da superfície (110) completamente hidroxilada foi construído através da propagação da supercélula exibida na Figura 4.12-c nas direções dos vetores b e c , conforme ilustrado na Figura 4.25. Esta estrutura possui quatro grupos OH não equivalentes disponíveis para reagir com as moléculas de HMDS, D3 e TMSol, os quais estão marcados na figura. Devido aos resultados reportados por Finocchio *et al.* (2008) (ver seção 2.1), a molécula do D3 foi considerada em primeiro lugar para realizar uma análise de quais seriam os sítios ácidos de Brønsted mais reativos do catalisador. Devido ao alto custo computacional, os testes iniciais foram realizados com duas supercélulas menores, uma propagada apenas na direção do vetor b (célula $1 \times 2 \times 1$) e outra apenas na direção do vetor c (célula $1 \times 1 \times 2$). A molécula de D3 foi então posicionada com o plano do anel perpendicular ao vetor de propagação e

formando uma ligação de hidrogênio com um grupo OH superficial. Cada uma das oito estruturas foi então otimizada com o funcional PBE e então reotimizada com a aproximação PBE-D.

Os resultados destes testes iniciais estão sumarizados na Tabela 4.16. O uso da aproximação PBE-D foi considerada nestes testes com base nas evidências descritas na seção anterior de que os siloxanos devem interagir de maneira complexa com as superfícies do suporte através de diferentes tipos de ligações de hidrogênio, algumas delas melhor descritas com esta aproximação. De fato, nota-se que as energias livres relativas ao processo de adsorção (P1) são consideravelmente mais negativas quando calculadas com a aproximação PBE-D. É possível verificar também que nestas supercélulas menores existe uma fração destas energias livres associadas à auto-interação entre as imagens periódicas. No entanto estas representam uma fração pequena das energias livres, com um valor máximo de 1,8 kcal mol⁻¹ e na maioria das estruturas inferior a 0,5 kcal mol⁻¹. De qualquer forma, optou-se por complementar os testes considerando também a supercélula maior, com propagação 1x2x2, na qual a auto-interação entre as imagens pôde ser eliminada.

Tabela 4.16 – Energias livres calculadas em kcal mol⁻¹ para o processo de adsorção (P1) do D3 sobre os sítios ácidos de Brønsted da superfície (110) com $\theta_{(110)} = 12,0$ OH/nm², rotulados como ADS. Na primeira coluna é indicada propagação da célula em conjunto com o funcional de XC utilizado. Como complemento também são apresentados os valores calculados para a interação entre as imagens periódicas das moléculas de D, rotulados como AI. Os grupos hidroxila estão rotulados de acordo com a Figura 4.25.

Célula	OH(1)		OH(2)		OH(3)		OH(4)	
	ADS	AI	ADS	AI	ADS	AI	ADS	AI
1x2x1-PBE	-4,68	0,43	-6,22	0,16	-4,00	0,07	-5,35	0,40
1x2x1-PBE-D	-25,02	-0,25	-21,90	1,06	-21,05	1,06	-24,09	1,80
1x1x2-PBE	-3,91	0,05	-4,55	0,40	-5,26	0,73	-4,37	0,17
1x1x2-PBE-D	-18,87	-0,05	-20,00	0,01	-22,00	0,31	-19,17	0,01
1x2x2-PBE ^a	-3,70	0,00	-4,39	0,00	-4,87	0,00	-3,81	0,00
1x2x2-PBE ^b	-4,43	0,00	-5,93	0,00	-3,76	0,00	-5,09	0,00
1x2x2-PBE-D ^a	-18,12	0,00	-19,20	0,00	-21,01	0,00	-19,89	0,00
1x2x2-PBE-D ^b	-23,57	0,00	-20,95	0,00	-20,25	0,00	-22,41	0,00

^aMolécula do D3 paralela ao vetor *c* da supercélula.

^bMolécula do D3 paralela ao vetor *b* da supercélula.

Para estudar o processo de abertura do anel da molécula de D3 (P2), foram selecionadas as estruturas das células menores nas quais observou-se uma energia livre mais negativa e uma menor auto-interação entre as moléculas, que no caso foram as modeladas com a célula 1x1x2. Todas estas estruturas foram inicialmente otimizadas com o funcional PBE e então reotimizadas com a aproximação PBE-D. Como o anel agora está aberto e ancorado a um CUS Al_v, não é possível calcular a energia de auto-interação entre as imagens periódicas. De qualquer maneira, é esperado que esta energia seja maior do que nas estruturas com a molécula de D3 adsorvido, devido ao maior grau de liberdade existente na estrutura do anel aberto. Por esta razão foram novamente realizados os cálculos considerando o processo P2 com as supercélulas 1x2x2. Todos estes dados estão sumarizados na Tabela 4.17.

Na Figura 4.26-a é apresentada a estrutura da molécula de D3 adsorvida sobre o sítio OH(1) na supercélula 1x2x2 otimizada com a aproximação PBE-D. Esta foi a estrutura cujo processo P1 se mostrou mais favorável, com uma energia livre de -23,57 kcal mol⁻¹. Na Figura 4.26-b é exibida a estrutura do D3 aberto sobre o sítio OH(2) nas mesmas condições, para a qual a energia livre de -38,45 kcal mol⁻¹ do processo total P1 + P2 foi a mais favorável. É possível ver na figura que nas duas situações a energia de adsorção favorável é garantida por ligações de hidrogênio. Na primeira, um dos oxigênios da molécula do D3 atua como aceptor em uma ligação de hidrogênio onde a espécie doadora do próton é um grupo OH da superfície. Concomitantemente, dois dos grupos metila desta molécula atuam como doadores em uma ligação de hidrogênio do tipo C-H...O, onde o oxigênio aceptor é um sítio básico de Lewis da superfície. Novamente deve-se lembrar que, apesar de serem interações de natureza eletrostática, a correção para as interações de dispersão existente no PBE-D sistematicamente resultou em configurações com geometrias características destas ligações de hidrogênio. As diferenças entre as energias livres calculadas com o funcional PBE e com a aproximação PBE-D é muito superior à esperada para forças de dispersão. Estas observações também valem para a estrutura com o D3 aberto, na qual é evidente uma ligação de hidrogênio dupla do grupo OH da extremidade do fragmento ancorado, o qual atua como doador e aceptor ao mesmo tempo. De qualquer forma, as energias livres tão baixas do processo total calculadas apenas com o PBE são incompatíveis com as conclusões do trabalho experimental de

Finocchio *et al.* (2008) de que o D3 tem uma alta afinidade pelas superfícies hidroxiladas da γ -alumina.

Assumindo que as energias de adsorção do HMDS sejam próximas as do D3, a energia total P1 + P2 para o HMDS foi calculada dentro da aproximação PBE-D como $-9,08 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-8,47 \text{ kcal mol}^{-1}$ para os sítios OH(2) e OH(3), respectivamente. Rahmani e Sohrabi (2006) reportaram que esta molécula tem uma afinidade muito maior pela superfície do catalisador Pt/ γ -Al₂O₃ do que pela superfície do suporte. O resultado observado de que o processo de condensação do HMDS possa ser menos favorecido do que o mesmo processo do D3 pode também ser uma consequência de se considerar uma molécula do TMSol em estado gasoso no vácuo como produto para o cálculo da energia livre.

As estruturas exibidas nas Figuras 4.26-c e 4.26-d representam uma molécula do TMSol adsorvida sobre a superfície (110) da γ -alumina e o produto da sua condensação com um grupo OH superficial, respectivamente. Este processo de condensação com liberação de água foi sugerido por Chainet *et al.* (2013). Considerando novamente os sítios OH(2) e OH(3) e a aproximação PBE-D, verificou-se que esta molécula adsorve (processo P1) de maneira mais complexa e não simplesmente realizando uma ligação de hidrogênio com um grupo OH superficial, com um valor da energia livre de $-24,94 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-15,87 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. O processo de condensação (P2) por sua vez não é favorável, com energia livre de $+10,03 \text{ kcal mol}^{-1}$ no sítio OH(2) e $+1,57 \text{ kcal mol}^{-1}$ no sítio OH(3). Entretanto, a energia total P1 + P2 favorece esta proposta de Chainet *et al.* (2013) para os dois sítios. Este resultado aponta que após a adsorção do TMSol, é possível que um processo de difusão desta molécula através da superfície (110) também exista e concorra com a condensação com um grupo OH superficial. Já foi mostrado que existe uma maior tendência do TMSol se dissociar sobre sítios ácidos de Lewis.

Tabela 4.17 – Energias livres calculadas em kcal mol⁻¹ para o processo de condensação (P2) ou abertura do anel da molécula de D3 sobre os sítios ácidos de Brønsted da superfície (110) com $\theta_{(hkl)} = 12,0$ OH/nm², rotulados como AB. Na primeira coluna é indicada propagação da célula em conjunto com o funcional de XC utilizado. A energia total (P1 + P2) é indicada na coluna TOT. Alguns valores que não foram calculados estão indicados como n.c.. Os grupos hidroxila estão rotulados de acordo com a Figura 4.25.

Célula	OH(1)		OH(2)		OH(3)		OH(4)	
	AB	TOT	AB	TOT	AB	TOT	AB	TOT
1x1x2-PBE	n.c.	n.c.	0,70	-3,86	-1,52	-6,78	n.c.	n.c.
1x1x2-PBE-D	n.c.	n.c.	-11,60	-31,59	-5,80	-27,80	n.c.	n.c.
1x2x2-PBE-D ^a	-13,52	-31,64	-3,82	-23,02	-7,99	-29,00	-6,30	-26,19
1x2x2-PBE-D ^b	-10,25	-33,82	-17,50	-38,45	-14,00	-34,25	-1,66	-24,07

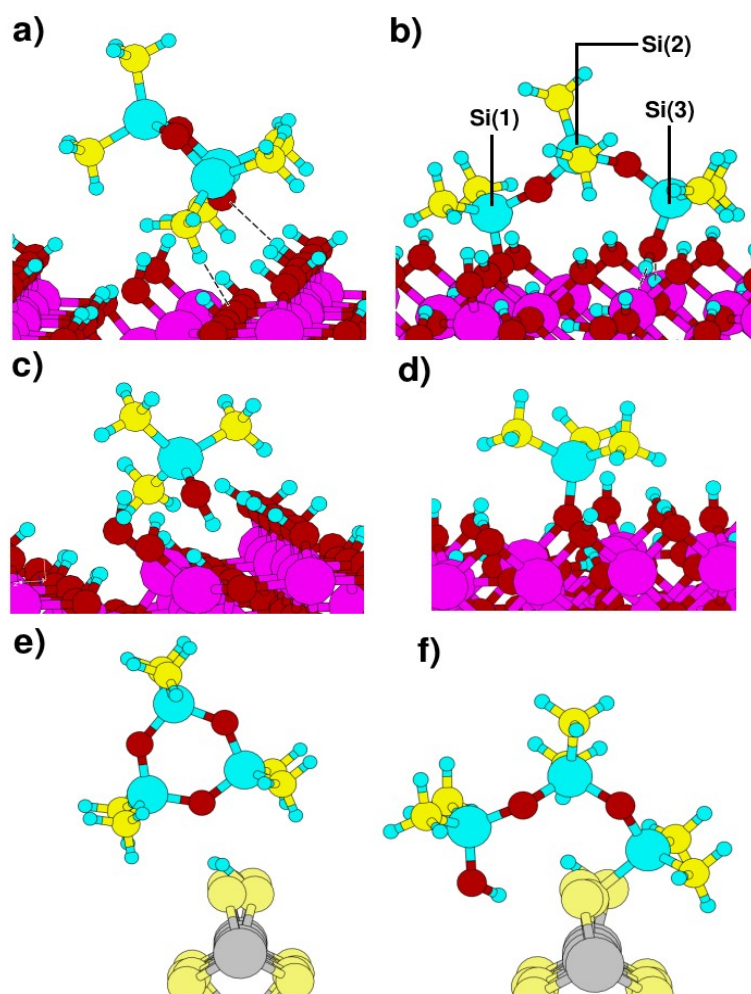
^aAnel aberto da molécula do D3 paralela ao vetor *c* da supercélula.

^bAnel aberto da molécula do D3 paralela ao vetor *c* da supercélula.

Com a meta de realizar uma comparação bastante simples e apenas especular sobre os sítios do catalisador de HDT que são consumidos durante as etapas iniciais do envenenamento, os processos (a) e (b) ilustrados na Figura 4.24, considerando a condensação do D3, do HMDS e do TMSol com um grupo SH da borda da fase ativa do catalisador. As estruturas exibidas nas Figuras 4.26-e e 4.26-f representam os produtos dos processos P1 e P2 para a molécula do D3 sobre o modelo da tira infinita do MoS₂.

O processo de adsorção (P1) do D3 sobre a tira infinita de MoS₂ assumindo a formação de uma ligação de hidrogênio S-H---O foi energeticamente favorável, com uma energia livre de -8,20 kcal mol⁻¹. No entanto, o processo de abertura e condensação do anel do D3 com o mesmo grupo SH (P2) não é energeticamente favorável, com uma energia livre de +9,55 kcal mol⁻¹. A energia total do processo foi de +1,36 kcal mol⁻¹ e esta tendência é mantida para o HMDS ($\Delta E_{(P1+P2)} = +8,03$ kcal mol⁻¹) e para o TMSol ($\Delta E_{(P1+P2)} = +2,20$ kcal mol⁻¹).

Figura 4.26 – Exemplos de algumas das estruturas calculadas neste trabalho, considerando a adsorção e condensação de oligômeros do PDMS sobre sítios superficiais do catalisador CoMo/ γ -Al₂O₃. (a) Molécula do D3 adsorvida sobre o sítio OH(1) da estrutura 1x2x2-PBE-D^b da Tabela 4.16. (b) Molécula do D3 aberta sobre o sítio OH(2) da 1x2x2-PBE-D^b da Tabela 4.17. (c) Molécula do TMSol adsorvida sobre o sítio OH(2) da estrutura 1x2x2-PBE-D. (d) Resultado da condensação (P2) da estrutura em (c). (e) Molécula do D3 adsorvida sobre o sítio SH da tira infinita do MoS₂. (f) Molécula do D3 aberta sobre o sítio SH da tira infinita do MoS₂. Os átomos de Mo são indicados na cor cinza e os átomos de S na cor amarela, em esferas maiores do que as correspondentes aos átomos de C.



Existem alguns aspectos do procedimento descrito nesta seção que devem ser comentados antes de se realizar inferências ou tirar conclusões sobre a questão do envenenamento do catalisador de HDT. Em contraste com uma reação simples envolvendo sistemas pequenos (poucos átomos) no vácuo, a topologia da PES de sistemas como os estudados nesta seção, envolvendo a interação entre moléculas e superfícies de sólidos, pode

alcançar um nível de complexidade imenso. Diante da falta de recursos computacionais, explorar este problema de maneira mais sistemática no presente trabalho apresenta um custo proibitivo. Associado a esta dificuldade está a complexidade particular do sistema em si. Os modelos estruturais adotados da fase ativa e do suporte podem ser excessivamente simples para fornecer uma descrição representativa da interação das moléculas de siloxanos com os sítios superficiais. Foi apontado anteriormente que estas interações são complexas, com uma atuação coletiva de sítios ácidos e básicos que pode estar sendo comprometida pela alta simetria dos modelos estruturais. Um outro fator agravante foi a evidência de que a DFT pode não estar descrevendo estas interações de maneira eficiente, mesmo com a aproximação DFT-D. Todas estas questões devem ser investigadas com maior rigor antes de lançar mão da cinética química ou da termodinâmica estatística para fornecer resultados mais elaborados e informações realmente relevantes sobre a questão do envenenamento do catalisador de HDT.

De qualquer forma, é bastante provável que os sítios que estejam sendo consumidos nos estágios iniciais da desativação do catalisador sejam realmente os sítios ácidos de Brønsted do suporte, e não da fase ativa. Esta questão foi discutida no trabalho de Pérez-Romo *et al.* (2012) com base em espectros de FTIR. Nesta mesma referência também foram realizados testes catalíticos que comprovaram que os sítios ativos no processo do HDN são mais comprometidos pela contaminação com o silício do que os sítios responsáveis pelo processo de HDS. Os testes foram realizados com três amostras do catalisador envenenado, duas com uma menor quantidade de silício rotuladas como DNA e DNC e contendo 3,5 wt% e 1,6 wt%, respectivamente. A terceira amostra, que nesta tese será rotulada como DNS, foi do catalisador em um estágio avançado de envenenamento contendo 7,4 wt% de silício. Mesmo a uma temperatura mais baixa de 240°C o catalisador DNC apresentou uma perda de atividade para o HDN muito pequena, com uma taxa de conversão de aproximadamente 95% em relação ao catalisador não contaminado. Na mesma temperatura, o catalisador DNA apresentou uma taxa de conversão de aproximadamente 60%, enquanto que para o catalisador DNS esta taxa foi a zero. Nos testes realizados a 280°C, a taxa de conversão do catalisador DNA aumentou consideravelmente para aproximadamente 90%. Recorrendo aos resultados obtidos nesta tese, pode-se especular que houve algum tipo de condensação de siloxanos como o D3 ou o HMDS com sítios ácidos de Brønsted do suporte, porém este processo pode

ter sido revertido com o aumento da temperatura e então haveria a regeneração destes sítios ácidos do suporte. Entretanto, isto apenas poderia ser provado se uma nova rodada de testes a 200, 240 e 280°C fossem realizadas. Nesta mesma temperatura de 280°C, o catalisador DNS voltou a apresentar atividade catalítica para o HDN, porém a taxa de conversão não foi maior do que 40%. Os processos subsequentes aos ilustrados na Figura 4.24 são provavelmente a hidrólise das ligações Si-C seguida de nova condensação gerando um maior número de espécies do tipo D, T e Q, e isto é compatível com os espectros de SSNMR de ^{29}Al desta amostra DNS. Estes processos são irreversíveis e por isso os sítios ativos do catalisador contendo 7,4 wt% de silício foram parcialmente regenerados.

Combinando os resultados experimentais de Pérez-Romo *et al.* (2012) com os resultados teóricos apresentados nesta seção, é possível sugerir que os sítios ácidos de Brønsted do suporte possam estar participando de uma ou mais etapas do processo de HDN. Apesar de não terem reportado quais os compostos nitrogenados estavam presentes nas amostras utilizadas nos testes catalíticos, há uma série de outros trabalhos na literatura reportando a participação dos sítios ácidos de Brønsted da fase ativa (grupos SH) no HDN de diferentes compostos nitrogenados (BERHAULT, 1998; CATTENOT, 1998; GUTIÉRREZ, 2012; SCHWARTZ, 2000). Embora a acidez de Brønsted da γ -alumina seja questionada em alguns trabalhos (ROY, 2012), outros a testificam (MARTINS, 2011). Naturalmente, existem aprimoramentos que podem ser realizados nos modelos estruturais adotados neste trabalho. Além de todas as questões envolvendo a γ -alumina já bastante aludidas em seções anteriores, o modelo do catalisador utilizado neste trabalho ainda não considera o efeito dos átomos promotores Ni e Co no processo de condensação dos siloxanos com os grupos SH presentes na borda e nem a presença de uma segunda tira infinita paralela. Do lado experimental, também existe uma grande carência de informações que poderia ser suprida através de reações modelo considerando certos compostos nitrogenados e amostras do catalisador em diferentes níveis de envenenamento, inclusive considerando a própria γ -alumina como catalisador. Este é um tema verdadeiramente atual e os resultados apresentados nesta seção devem ser vistos como uma etapa inicial e requerida para futuros trabalhos combinando cálculos teóricos e experimentos. Tal combinação deve ser capaz de prover um conjunto de dados mais consistente e completo, proporcionando ao menos um aumento no nível das especulações que

são muito comuns e muitas vezes inevitáveis na área da catálise heterogênea.

4.3.3 Simulações de δ_{iso} de ^{29}Si com os modelos do catalisador envenenado

No trabalho de Pérez-Romo *et al.* (2012), as amostras rotuladas como DNA e DNC também foram caracterizadas com a espectroscopia de SSNMR de ^{29}Si . Os autores separaram o espectro em três porções de acordo com os três sinais observados no espectro da amostra DNS e, a partir da integração das áreas correspondentes, determinaram a especiação do silício de acordo com as estruturas do tipo D, T e Q tomando o trabalho de Kellberg *et al.* (1993) como referência. A três faixas de frequências entre -22 e -14 ppm, -70 e -50 ppm e -120 a -85 ppm foram atribuídas às espécies do tipo D, T e Q, respectivamente.

Mesmo diante das possíveis limitações dos modelos estruturais das superfícies da γ -alumina, o conjunto de resultados apresentados na seção 4.3.1 permitiram discutir tendências associadas à relação existente entre a estrutura local do silício e os sinais observados nos espectros. Primeiramente deve-se observar que existe uma grande diferença entre as intensidades dos sinais entre -120 a -85 ppm observadas nos espectros das amostras DNA e DNC e o sinal na mesma região do espectro da amostra DNS. Desta diferença é possível inferir que não existam grandes aglomerados de SiO_2 nas amostras DNA e DNC e que os respectivos espectros sejam dominados por sinais oriundos de estruturas dos tipos D, T ou Q contendo átomos de silício em contato direto com a superfície do suporte através de ligações Si-O-Al. Já foi comentado que estes ambientes químicos de interface entre os dois materiais podem apresentar valores mais altos de δ_{iso} de ^{29}Si devido a distorções não previstas pelos métodos empíricos utilizados pelos autores em (KELLBERG, 1993; PÉREZ-ROMO, 2012). Com base nos dados listados na Tabela 4.15 as três faixas de frequências atribuídas às espécies do tipo D, T e Q nestas condições podem então ser redefinidas para 5,3 a -6,9 ppm, -26,2 a -37,4 ppm e -65,2 a -66,9 ppm, respectivamente. Apesar de esta coleção de estruturas não ser ampla o suficiente para fornecer uma correlação eficiente entre a estrutura local dos átomos de silício e os sinais observados nestes espectros das amostras DNA e DNC, é possível pelo menos concluir que as atribuições realizadas nos últimos dois trabalhos citados foi tendenciosa.

De posse das estruturas modeladas na seção anterior, ainda é possível apresentar um último conjunto de simulações de δ_{iso} de ^{29}Si . Na Tabela 4.18 estão listados os valores calculados para esta propriedade em quatro dos modelos mais estáveis representando a molécula de D3 condensada com um sítio OH superficial após a abertura do anel. Os átomos de silício estão rotulados de acordo com a Figura 4.26-b.

Tabela 4.18 – Valores de δ_{iso} de ^{29}Si calculados para os três átomos de Si existentes na estrutura do D3 aberto e condensado à um sítio OH da superfície da superfície (110) com $\theta_{(110)} = 12,0 \text{ OH/nm}^2$. Os rótulos dos átomos de silício estão de acordo com a Figura 4.26-b.

Célula	Sítio	Si(1)	Si(2)	Si(3)
1x1x2-PBE	OH(2)	-8,2	-10,7	-3,2
1x1x2-PBE-D	OH(2)	-12,2	-13,3	-3,8
1x1x2-PBE	OH(3)	-17,0	-17,2	-9,8
1x1x2-PBE-D	OH(3)	-11,3	-14,2	-3,3

É possível notar que apesar de todos os átomos de silício serem do tipo D nesta estrutura, a faixa de deslocamentos químicos é mais ampla do que a proposta pelos autores de -14 a -22 ppm. Enquanto as ligações de hidrogênio entre o grupo OH terminal ligado ao silício Si(3) e grupos OH superficiais tendem a aumentar o valor dos respectivos deslocamentos químicos, os outros dois átomos Si(1) e Si(2) tendem a apresentar valores de δ_{iso} dentro desta faixa. Os testes realizados na seção 4.3.1 mostraram que nesta região do espectro não há contribuição de moléculas do TMSol dissociadas sobre os CUS Al_V da superfície (100) e nem de grupos D ou T contendo apenas um átomo de silício em contato direto com a superfície do suporte através de ligações Si-O-Al. Além disso, o valor calculado de δ_{iso} para o único átomo de silício da Figura 4.26-d foi 6,5 ppm. Complementando, em todas as estruturas com o D3 adsorvido apresentadas na seção anterior existe um conjunto de 48 ambientes químicos diferentes, considerando tanto as estruturas otimizadas com o PBE quanto as otimizadas com a aproximação PBE-D. Em nenhuma destas estruturas o valor calculado para δ_{iso} de ^{29}Si foi menor do que -5,2 ppm. Diante de todos estes dados teóricos, é possível sugerir que o sinal assimétrico e intenso entre -14 a -22 ppm no espectro da amostra do catalisador DNA do trabalho de Pérez-Romo *et al.* (2012), possa ser atribuído aos átomos

Si(1) e Si(2) do anel do D3 aberto e condensado com um sítio OH superficial.

Os resultados apresentados nesta última seção da tese comprovam que o método GIPAW (ver seção 3.1.7) pode ser uma das peças fundamentais para que a técnica de SSNMR de ^{29}Si seja reconhecida como a mais indicada para o estudo dos primeiros estágios do do envenenamento do catalisador de HDT pelo silício. Porém, além de uma necessidade de aprimoramento dos modelos estruturais utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica, existe uma enorme carência de experimentos realizados de maneira racional e eficiente dentro deste contexto. Seria muito interessante que as amostras a serem caracterizadas fossem preparadas a partir de cargas contendo apenas um tipo de siloxano no início do processo de envenenamento. Além disso, poderiam ser considerados não somente o catalisador de HDT, mas também amostras de γ -alumina submetidas a tratamento térmico a diferentes temperaturas. Desta forma seria possível garantir uma maior compatibilidade entre a microestrutura das superfícies reais e os modelos estruturais correspondentes.

5 CONCLUSÕES

O objetivo da abordagem puramente teórica descrita nesta tese foi complementar os escassos trabalhos experimentais disponíveis na literatura focados na caracterização do catalisador de HDT contaminado pelo contato com o agente antiespumante PDMS. A falta de publicações relacionadas a este tema não exprime a sua irrelevância, mas sim a sua complexidade e atualidade. Apesar de ser um problema já conhecido há mais de duas décadas, o entendimento da natureza química da deposição do silício e do efeito da contaminação na atividade do catalisador nos processos de HDN e HDS requer um conhecimento profundo de três aspectos principais do processo como um todo que ainda são alvo de debate na literatura. O primeiro deles é a microestrutura dos sítios superficiais do catalisador e do suporte, bem como a sua relação com a atividade nos diferentes processos catalíticos. Este é um tema amplamente explorado na literatura há aproximadamente cinco décadas e ainda existem várias questões em aberto. O segundo aspecto relevante é a especiação do silício nas frações do petróleo que normalmente são submetidas ao processo de HDT. Muito recentemente, mais precisamente nos últimos dois anos, uma série de trabalhos com este objetivo foram realizados e todos focados no problema do envenenamento do catalisador de HDT. O terceiro aspecto essencial é caracterização das espécies contendo silício presentes nas superfícies do catalisador envenenado. Apenas dois trabalhos foram reportados tratando esta questão, sendo o mais relevante deles disponibilizado há menos de um ano.

A impossibilidade de se realizar experimentos relativamente simples não permitiu uma investigação mais eficiente dos primeiros estágios do processo de envenenamento do catalisador fazendo uso de cálculos DFT e da espectroscopia de SSNMR. Porém, o processo de modelagem computacional do suporte γ -alumina realizado nesta tese permitiu que vários trabalhos relevantes relacionados à caracterização das superfícies deste óxido através da espectroscopia de SSNMR de ^{27}Al fossem reavaliados. Através da termodinâmica estatística, foi possível também validar os modelos das superfícies mais relevantes e deliberar sobre os seus limites de aplicação, algo que vem sendo feito indiscriminadamente na literatura em publicações de alto impacto envolvendo teoria e experimento. Assim como no caso do núcleo ^{27}Al , mesmo diante de uma possível limitação dos modelos das superfícies da γ -alumina, as simulações de deslocamentos químicos de ^{29}Si em modelos estruturais representando os

primeiros estágios do envenenamento de siloxanos evidenciaram tendências que não poderiam ser previstas sem o uso de cálculos quânticos. Com estes mesmos modelos foi possível sugerir que os sítios ácidos de Brønsted existentes no suporte são os preferenciais para o ancoramento dos siloxanos oriundos da decomposição do PDMS e que este processo não deve consumir os sítios ácidos de Brønsted da fase ativa. Estes resultados possibilitaram especular sobre o papel do suporte em alguma etapa dos mecanismos de HDN de certos compostos nitrogenados, com base em testes catalíticos realizados com o catalisador envenenado reportados na literatura.

Este trabalho não deve ser continuado antes de um novo esforço no sentido de otimizar os modelos estruturais das superfícies da γ -alumina e também do catalisador. Ademais, a carência de trabalhos experimentais focados no estudo dos primeiros estágios do envenenamento do catalisador de HDT pelo silício, mostra que existe espaço para a realização de experimentos simples e mais compatíveis com a abordagem teórica proposta neste trabalho.

REFERÊNCIAS

AMMAL, S. C.; HEYDEN, A.; **Nature of Pt_n/TiO₂(110) Interface under Water-Gas Shift Reaction Conditions: A Constrained ab Initio Thermodynamics Study**, The Journal of Physical Chemistry C, 115, 19246-19259, 2011.

ARNBY, K.; RAHMANI, M.; SANATI, M.; CRUISE, N.; CARLSSON, A. A.; SKOGLUNDH, M.; **Characterization of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts deactivated by hexamethyldisiloxane**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 54, p. 1-7, 2004.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D.; **Solid State Physics**, Saunders, 1976.

BARONE, V.; CASARIN, M.; FORRER, D.; PAVONE, M.; SAMBI, M.; VITTADINI, A.; **Role and Effective Treatment of Dispersive Forces in Materials: Polyethylene and Graphite Crystals as Test Cases**, Journal of Computational Chemistry, v. 30, p. 934-939, 2009.

BARONI, S.; GIANNOZZI, P.; TESTA, A.; **Green's-function approach to linear response in solids**, Physical Review Letters, v. 58, p. 1861-1864, 1987.

BARONI, S.; de GIRONCOLI, S.; DAL CORSO, A.; GIANNOZZI, P.; **Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory**, Reviews of Modern Physics, v. 73, p. 515-562, 2001.

BEAUFILS, J.; BARBAUX, Y.; **DETERMINATION, PAR DIFFRACTION DIFFERENTIELLE DE NEUTRONS, DES FACES CRISTALLINES EXPOSEES PAR DES SUPPORTS DE CATALYSEURS EN POUDRE**, Journal de chimie physique, v. 78, p. 347-352, 1981.

BERHAULT, G.; LACROIX, M.; BREYSSE, M.; MAUGÉ, F.; LAVALLEY, J.; NIE, H.; QU, L.; **Characterization of Acidic Sites of Silica-Supported Transition Metal Sulfides by Pyridine and 2,6 Dimethylpyridine Adsorption: Relation to Activity in CH₃SH Condensation**, Journal of Catalysis, v. 178, p. 555-565, 1998.

BERMUDEZ, V. M.; **Quantum-Chemical Study of the Adsorption of DMMP and Sarin on γ -Al₂O₃**, The Journal of Physical Chemistry C, v. 111 p. 3719-3728, 2007.

BERMUDEZ, V. M.; **Computational Study of Environmental Effects in the Adsorption of DMMP, Sarin, and VX on gamma-Al₂O₃: Photolysis and Surface Hydroxylation**, The Journal of Physical Chemistry C, v. 113 p. 1917-1930, 2009.

BLÖCHL, P. E.; **Projector augmented-wave method**, Physical Review B, v. 50, p. 17953-17979, 1994.

BONHOMME, C.; GERVAIS, C.; BABONNEAU, F.; COELHO, C.; POURPOINT, F.;

AZAÏS, T.; ASHBROOK, S. E.; GRIFFIN, J. M.; YATES, J. R.; MAURI, F.; PICKARD, C. J.; **First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chimist's Point of View**, *Chemical Reviews*, v. 112, p. 5733-5770, 2012.

BOLLINGER, M. V.; LAURITSEN, J. V.; JACOBSEN, K. W.; NØRSKOV, J. K.; HELVEG, S.; BESENBACHER, F.; **One-Dimensional Metallic Edge States in MoS₂**, *Physical Review Letters*, v. 87, p. 196803, 2001.

BOLLINGER, M. V.; JACOBSEN, K. W.; NØRSKOV, J. K.; **Atomic and electronic structure of MoS₂ nanoparticles**, *Physical Review B*, v. 67, p. 085410, 2003.

BROMMER, K. D.; NEEDELS, M.; LARSON, B. E.; JOANNOPOULOS, J. D.; **Ab Initio Theory of the Si(111)-(7x7) Surface Reconstruction: A Challenge for Massively Parallel Computation**, *Physical Review Letters*, v. 68, p. 1355-1358, 1992.

BRUNNER, E.; KARGE, H. G.; PFEIFER, H.; **On the Correlation between the ¹H NMR Chemical Shift and the Stretching Vibration Frequency of Hydroxyl Groups in Solids**, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 176, p. 173-183, 1992.

BUCH, R. R., INGEBRIGTSON, D. N.; **Rearrangement of poly(dimethylsiloxane) fluids on soil**, *Environmental Science & Technology*, v. 13 n. 6 p. 676-679, 1979.

CAI, S.; RASHKEEV, S. N.; PANTELIDES, S. T.; SOHLBERG, K.; **Phase transformation mechanism between γ - and θ -alumina**, *Physical Review B*, v. 67, p. 224104, 2003.

CAMINO, G., LOMAKIN, S. M., LAZZARI, M.; **Polydimethylsiloxane thermal degradation - part 1. Kinetic aspects**, *Polymer*, v. 42 n. 6 p. 2395-2402, 2001.

CAMINO, G., LOMAKIN, S. M., LAGEARD, M.; **Thermal polydimethylsiloxane degradation - part 2. The degradation mechanisms**, *Polymer*, v. 43 n. 7 p. 2011-2015, 2002.

CARPENTER, J. C., CELLA, J. A., DORN, S. B.; **Study of the degradation of polydimethylsiloxanes on soil**, *Environmental Science & Technology*, v. 29 n. 4 p. 864-868, 1995.

CATTENOT, M.; PORTEFAIX, J.; AFONSO, J.; BREYSSE, M.; LACROIX, M.; PEROT, G.; **Mechanism of Carbon-Nitrogen Bond Scission on Unsupported Transition Metal Sulfides**, *Journal of Catalysis*, v. 173, p. 366-373, 1998.

CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E.; **Several Factors Affecting Faster Rates of Gibbsite Formation, Chemistry of Materials**, *Chemistry of Materials*, v. 11, p. 123-129, 1999.

CHAGAS, L. H.; DE CARVALHO, G. S. G.; SAN GIL, R. A. S.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; **Obtaining aluminas from the thermal decomposition of their different precursors: An ^{27}Al MAS NMR and X-ray powder diffraction studies**, Materials Research Bulletin, v. 49, 216-222, 2013.

CHAINET, F.; LIENEMANN, C.; COURTIADÉ, M.; PONTUS, J.; DONARD, O. F. X.; **Silicon speciation by hyphenated techniques for environmental, biological and industrial issues: A review**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 26, p. 30-51, 2011.

CHAINET, F.; COURTIADÉ, M.; LIENEMANN, C.; PONTUS, J.; DONARD, O. F. X.; **Silicon speciation by gas chromatography coupled to mass spectrometry in gasolines**, Journal of Chromatography A, v. 1218, p. 9269-9278, 2011.

CHAINET, F.; PONTUS, J.; LIENEMANN, C.; COURTIADÉ, M.; DONARD, O. F. X.; **Combining Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance/Mass Spectrometry Analysis and Kendrick Plots for Silicon Speciation and Molecular Characterization in Petroleum Products at Trace Levels**, Analytical Chemistry, v. 84, p. 3998-4005, 2012.

CHAINET, F.; LIENEMANN, C.; PONTUS, J.; COURTIADÉ, M.; DONARD, O. F. X.; **Development of heart-cutting multidimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for silicon speciation at trace levels in gasoline samples**, Journal of Chromatography A, v. 1264, p. 80-86, 2012.

CHAINET, F.; MEUR, L. L.; LIENEMANN, C.; COURTIADÉ, M.; PONTUS, J.; BRUNET-ERRARD, L.; DONARD, O. F. X.; **Degradation processes of polydimethylsiloxane under thermal cracking conditions of hydrocarbons in an experimental pilot plant followed by size exclusion chromatography coupled to inductively coupled plasma high resolution mass spectrometry**, Fuel Processing Technology, v. 104, p. 300-309, 2012.

CHAINET, F.; MEUR, L. L.; LIENEMANN, C.; PONTUS, J.; COURTIADÉ, M.; DONARD, O. F. X.; **Characterization of silicon species issued from PDMS degradation under thermal cracking of hydrocarbons: Part 1 – Gas samples analysis by gas chromatography-time of flight mass spectrometry**, Fuel, v. 111, p. 519-527, 2013.

CHAINET, F.; MEUR, L. L.; LIENEMANN, C.; PONTUS, J.; COURTIADÉ, M.; DONARD, O. F. X.; **Characterization of silicon species issued from PDMS degradation under thermal cracking of hydrocarbons: Part 2 – Liquid samples analysis by a multi-technical approach based on gas chromatography and mass spectrometry**, Fuel, v. 116, p. 478-489, 2014.

CHEN, Y.; OUYANG, C.; SHI, S.; SUN, Z.; SONG, L.; **Density functional theory study of Ir atom deposited on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) surface**, Physics Letters A v. 373 p. 277–281, 2009.

CHING, W. Y.; OUYANG, L.; RULIS, P.; YAO, H.; ***Ab initio* study of the physical properties of γ -Al₂O₃: Lattice dynamics, bulk properties, electronic structure, bonding, optical properties, and ELNES/XANES spectra**, Physical Review B, v. 78 p. 014106, 2008.

CHIZALLET, C.; COSTENTIN, G.; LAURON-PERNOT, H.; CHE, M.; BONHOMME, C.; MAQUET, J.; DELBECQ, F.; SAUTET, P.; **Study of the Structure of OH Groups on MgO by 1D and 2D ¹H MAS NMR Combined with DFT Cluster Calculations**, The Journal of Physical Chemistry C, v. 111, p. 18279-18287, 2007.

CHIZALLET, C.; RAYBAUD, P.; **Pseudo-Bridging Silanols as Versatile Brønsted Acid Sites of Amorphous Aluminosilicate Surfaces**, Angewandte Chemie International Edition, v. 48, p. 2891-2893, 2009.

CHIZALLET, C.; DIGNE, M.; ARROUVEL, C.; RAYBAUD, P.; DELBECQ, F.; COSTENTIN, G.; CHE, M.; SAUTET, F.; TOULHOAT, H.; **Insights into the Geometry, Stability and Vibrational Properties of OH Groups on γ -Al₂O₃, TiO₂-Anatase and MgO from DFT Calculations**, Topics in Catalysis, v. 52, p. 1005-1016, 2009.

COHEN, M. L.; BERGSTRESSER, T. K.; **Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures**, Physical Review, v. 141, p. 789-796, 1966.

CONLEY, M. P.; COPÉRET, C.; **Solid-state NMR: An EYE Opener in Surface Chemistry**, Chimia, v. 66, p. 752-758, 2012.

COSTER, D.; BLUMENFELD, A. L.; FRIPIAT, J. J.; **Lewis Acid Sites and Surface Aluminum in Aluminas and Zeolites: A High-Resolution NMR Study**, The Journal of Physical Chemistry, v. 98, p. 6201-6211, 1994.

CRAMER, Christopher J.; **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**, Chichester, John Wiley & sons, LTD, 2004.

CHRISTENSEN, A. N.; LEHMANN, M. S.; CONVERT, P.; **Deuteration of Crystalline Hydroxides. Hydrogen Bonds of gamma-AlOO(H,D) and gamma-FeOO(H,D)**, Acta Chemica Scandinavica, v. 36A, p. 303-308, 1982.

DAAGE, M.; CHIANELLI, R. R.; **Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model**, Journal of Catalysis, v. 149, p. 414-427, 1994.

DACQUIN, J.; DHAINAUT, J.; DUPREZ, D.; ROYER, S.; LEE, A. F.; WILSON, K.; **An Efficient Route to Highly Organized, Tunable Macroporous–Mesoporous Alumina**, Journal of the American Chemical Society, v. 131, p. 12896-12897, 2009.

DAMODARAN, K.; RAJAMOHANAN, P. R.; CHAKRABARTY, D.; **Triple-Quantum**

Magic Angle Spinning ^{27}Al NMR of Aluminum Hydroxides, Journal of the American Chemical Society, v. 124, p. 3200–3201, 2002.

DE RONDO, C.; TSOUCARIS, J.; **não disponível**, Bull. Mineral., v. 189, p. 419-424, 1966. (Consultar endereço <http://database.iem.ac.ru/mincryst/inf.php?kyani.te1>).

DECANIO, E. C.; EDWARDS, J. C.; BRUNO, J. W.; **Solid-State ^1H MAS NMR Characterization of γ -Alumina and Modified γ -Aluminas**, Journal of Catalysis, v. 148, p. 76-83, 1994.

DEEPAK, F. L.; ESPARZA, R.; BORGES, B.; LOPEZ-LOZANO, X.; JOSE-YACAMAN, M.; **Direct Imaging and Identification of Individual Dopant Atoms in MoS_2 and WS_2 Catalysts by Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy**, ACS Catalysis, v. 1, p. 537-543, 2011.

DELGADO, M.; DELBECQ, F.; SANTINI, C. C.; LEFEBVRE, F.; NORSIC, S.; PUTAJ, P.; SAUTET, P.; BASSET, J.; **Evolution of Structure and of Grafting Properties of γ -alumina with Pretreatment Temperature**, The Journal of Physical Chemistry C, v. 116, p. 834-843, 2012.

DEWILDE, J. F.; CHIANG, H.; HICKMAN, D. A.; HO, C. R.; BHAN, A.; **Kinetics and Mechanism of Ethanol Dehydration on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: The Critical Role of Dimer Inhibition**, ACS Catalysis, v. 3, p. 798-807, 2013.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H.; **Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces**, Journal of Catalysis, v. 226, p. 54-68, 2004.

DIGNE, M.; RAYBAUD, P.; SAUTET, P.; REBOURS, B.; TOULHOAT, H.; **Comment on “Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by DFT and Rietveld Refinement Simulations”**, The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, p. 20719-20720, 2006.

DION, M.; RYDBERG, H.; SCHRÖDER, E.; LANGRETH, D. C.; LUNDQVIST, B. I.; **Van der Waals Density Functional for General Geometries**, Physical Review Letters, v. 92, p. 246401, 2004.

DUER, Melinda J.; **Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications**, Oxford, Blackwell Science Ltd., 2002.

DUFRESNE, P.; **Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling**, Applied Catalysis A: General, v. 322, p. 67-75, 2007.

DUGULAN, A. I.; HENSEN, E. J. M.; VAN VEEN, J. A. R.; **High-pressure sulfidation of a calcined $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization catalyst**, Catalysis Today, v. 130, p. 126-134,

2008.

DÜVEL, A.; ROMANOVA, E.; SHARIFI, M.; FREUDE, D.; WARK, M.; HEITJANS, P.; WILKENING, M.; **Mechanically Induced Phase Transformation of γ -Al₂O₃ into α -Al₂O₃. Access to Structurally Disordered γ -Al₂O₃ with a Controllable Amount of Pentacoordinated Al Sites**, The Journal of Physical Chemistry C, v. 115, p. 22770-22780, 2011.

EL-NADJAR, W.; BONNE, M.; TRELA, E.; ROULEAU, L.; MINO, A.; HOCINE, S.; PAYEN, E.; LANCELOT, C.; LAMONIER, C.; BLANCHARD, P.; COURTOIS, X.; CAN, F.; DUPREZ, D.; ROYER, S.; **Infrared investigation on surface properties of alumina obtained using recent templating routes**, Microporous and Mesoporous Materials, v. 158, p. 88-98, 2012.

ENGELHARDT, G.; JANCKE, H.; MÄGI, M.; PEHK, T.; LIPPMAA, E.; **Über die ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR chemischen verschiebungen einiger linearer, verzweigter und cyclischer methyl-siloxan-verbindungen**, Journal of Organometallic Chemistry, v. 28, p. 293-300, 1971.

FACELLI, J. C.; **Chemical shift tensors: Theory and application to molecular structural problems**, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, v. 58, p. 176-201, 2011.

FAN, Y.; LU, J.; SHI, G.; LIU, H.; BAO, X.; **Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfurization performance of Co-Mo/Al₂O₃ FCC gasoline hydro-upgrading catalyst**, Catalysis Today, v. 125, p. 220-228, 2007.

FENG, G.; HUO, C.; DENG, C.; HUANG, L.; LI, Y.; WANG, J.; JIAO, H.; **Isopropanol adsorption on γ -Al₂O₃ surfaces: A computational study**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 304 p. 58-64, 2009.

FERREIRA, A. R.; LEITÃO, A. A.; **Efeito do Silício de Antiespumantes nos Catalisadores de HDT**, Prêmio Petrobras de Tecnologia Engenheiro Antônio Seabra Moggi, 5ª Edição, 2011.

FERREIRA, A. R.; MARTINS, M. J. F.; KONSTANTINOVA, E.; CAPAZ, R. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; **Direct comparison between two γ -alumina structural models by DFT calculations**, Journal of Solid State Chemistry, v. 184, p. 1105-1111, 2011.

FERREIRA, A. R.; KÜÇÜKBENLİ, E.; LEITÃO, A. A.; de GIRONCOLI, S.; **Ab initio ²⁷Al NMR chemical shifts and quadrupolar parameters for Al₂O₃ phases and their precursors**, Physical Review B, v. 84, p. 235119, 2011.

FERREIRA, A. R.; KÜÇÜKBENLİ, E.; de GIRONCOLI, S.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; KONSTANTINOVA, E.; LEITÃO, A. A.; **Structural models of activated γ -alumina**

surfaces revisited: thermodynamics, NMR and IR spectroscopies from *ab initio* calculations, Chemical Physics, v. 423, p. 62-72, 2013.

FERREIRA, A. R.; KÜÇÜKBENLİ, E.; de GIRONCOLI, S.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; **Advanced solid-state NMR studies on the surface microstructure of aluminas: the essential role of electronic structure calculations**, submetido, 2013.

FINOCCHIO, E., GARUTI, G., BALDI, M., BUSCA, G.; **Decomposition of hexamethylcyclotrisiloxane over solid oxides**, Chemosphere, v. 72 n. 11 p. 1659-1663, 2008.

FITZGERALD, J. J.; PIEDRA, G.; DEC, S. F.; SEGER, M.; MACIEL, G. E.; **Dehydration Studies of a High-Surface-Area Alumina (Pseudo-boehmite) Using Solid-State ^1H and ^{27}Al NMR**, Journal of the American Chemical Society, v. 119, p. 7832-7842, 1997.

da FONSECA, M. G.; AIROLDI, C.; **Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos**, Química Nova, v. 26, p. 699-707, 2003.

FREUDE, D.; **Quadrupolar Nuclei in Solid-state Nuclear Magnetic Resonance**, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R. A. Meyers (Ed.), pp. 12188-12224, John Wiley & Sons Ltd, Chinchester, 2000.

FUCHS, M.; SCHEFFLER, M.; ***Ab initio* pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory**, Computer Physics Communications, v. 119, p. 67-98, 1999.

FURIMSKY, E., MASSOTH, F. E.; **Deactivation of hydroprocessing catalysts**, Catalysis Today v. 52 p. 381-495, 1999.

GIANNOZZI, P.; de GIRONCOLI, S.; PAVONE, P.; BARONI, S.; ***Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors**, Physical Review B, v. 43, p. 7231-7242, 1991.

GIANNOZZI, P. et al.; **QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials**, Journal of Physics: Condensed Matter, v. 21, p. 395502, 2009;

GREGOR, T.; MAURI, F.; CAR, R.; **A comparison of methods for the calculation of NMR chemical shifts**, The Journal of Chemical Physics, v. 111, p. 1815-1822, 1999.

GRIMME, S.; **Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction**, Journal of Computational Chemistry, v. 27, p. 1787-1799, 2006.

GUTIÉRREZ, G.; TAGA, A.; JOHANSSON, B.; **Theoretical structure determination of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** , Physical Review B, v. 65, p. 012101, 2001.

GUTIÉRREZ, O. Y.; HRABAR, A.; HEIN, J.; YU, Y.; HAN, J.; LERCHER, J. A.; **Ring opening of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and decahydroquinoline on MoS₂/γ-Al₂O₃ and Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃**, Journal of Catalysis, v. 295, p. 155-168, 2012.

HAMADA, I.; MENG, S.; **Water wetting on representative metal surfaces: Improved description from van der Waals density functionals**, Chemical Physics Letters, v. 521, p. 161-166, 2012.

HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C.; **Norm-Conserving Pseudopotentials**, Physical Review Letters, v. 43, p. 1494-1497, 1979.

HAN, D.; LI, X.; ZHANG, L.; WANG, Y.; YAN, Z.; LIU, S.; **Hierarchically ordered meso/macroporous γ-alumina for enhanced hydrodesulfurization performance**, Microporous and Mesoporous Materials, v. 158, p. 1-6, 2012.

HAN, W.; YUAN, P.; FAN, Y.; SHI, G.; LIU, H.; BAI, D.; BAO, X.; **Preparation of supported hydrodesulfurization catalysts with enhanced performance using Mo-based inorganic-organic hybrid nanocrystals as a superior precursor**, Journal of Materials Chemistry, v. 22, p. 25340-25353, 2012.

HANSEN, M. R.; JAKOBSEN, H. J.; SKIBSTED, J.; **²⁹Si Chemical Shift Anisotropies in Calcium Silicates from High-Field ²⁹Si MAS NMR Spectroscopy**, Inorganic Chemistry, v. 42, p. 2368-2377, 2003.

HAYASHI, S.; HAYAMIZU, K.; **Chemical Shift Standards in High-Resolution Solid-State NMR (1) ¹³C, ²⁹Si, and ¹H Nuclei**, Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 64, p. 685-687, 1991.

HEJNY, C.; ARMBRUSTER, T.; **Polytypism in xonotlite Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂**, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, v. 216, p. 396-408, 2001.

HELVEG, S.; LAURITSEN, J. V.; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; NORSKØV, J. K.; CLAUSEN, B. S.; TØPSOE, H.; BESENBACHER, F.; **Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS₂ Nanoclusters**, Physical Review Letters, v. 84, p. 951-954, 2000.

HIETALA, J.; ROOT, A.; KNUUTTILA, P.; **The Surface Acidity of Pure and Modified Aluminas in Re/Al₂O₃ Metathesis Catalysts as Studied by ¹H MAS NMR Spectroscopy and Its Importance in the Thenolysis of 1,5-Cyclooctadiene**, Journal of Catalysis, v. 150, p. 46-55, 1994.

HILL, M. R.; BASTOW, T. J.; CELOTTO, S.; HILL, A. J.; **Integrated Study of the Calcination Cycle from Gibbsite to Corundum**, Chemistry of Materials, v. 19, p. 2877-2883, 2007.

HINNEMANN, B.; NØRSKOV, J. K.; TØPSOE, H.; **A Density Functional Study of the**

Chemical Differences between Type I and Type II MoS₂-Based Structures in Hydrotreating Catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 2245-2253, 2005.

HINNEMANN, B.; MOSES, P. G.; NØRSKOV, J. K.; **Recent density functional studies of hydrodesulfurization catalysts: insight into structure and mechanism**, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, p. 064236, 2008.

HOHENBERG, P. C.; KOHN, W.; **Inhomogeneous Electron Gas**, *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

HUGGINS, B. A.; ELLIS, P. D.; **²⁷Al Nuclear Magnetic Resonance Study of Aluminas and Their Surfaces**, *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, p. 2098-2108, 1992.

HUITTINEN, N.; SARV, P.; LEHTO, J.; **A proton NMR study on the specific sorption of yttrium(III) and europium(III) on gamma-alumina [γ -Al₂O₃]**, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 361, p. 252-258, 2011.

IRETA, J.; NEUGEBAUER, J.; SCHEFFLER, M.; **On the Accuracy of DFT for Describing Hydrogen Bonds: Dependence on the Bond Directionality**, *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, p. 5692-5698, 2004.

ISHIZAWA, N.; MIYATA, R.; MINATO, J.; MARUMO, F.; IWAI, S.; **A structural investigation of α -Al₂O₃ at 2170 K**, *Acta Crystallographica Section B*, v. 36, p. 228-230, 1980.

ITO, T.; SADANADA, R.; TAKEUCHI, Y.; TOKONAMI, M.; **The existence of partial mirrors in wollastonite**, v. 45, p. 913-918, 1969.

IUPAC, **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"), 1997.

JENSEN, S. J. K.; TANG, T.; CSIZMADIA, G.; **Hydrogen-Bonding Ability of a Methyl Group**, *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, p. 8975-8979, 2003.

JODIN-CAUMON, M.; HUMBERT, B.; PHAMBU, N.; GABORIAUD, F.; **A vibrational study of the nature of hydroxyl groups chemical bonding in two aluminium hydroxides**, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 72, p. 959-964, 2009.

JOUBERT, J.; DELBECQ, F.; SAUTET, P.; LE ROUX, E.; TAOUFIK, M.; THIEULEUX, C.; BLANC, F.; COPÉRET, C.; THIVOLLE-CAZAT, J.; BASSET, J.; **Molecular Understanding of Alumina Supported Single-Site Catalysts by a Combination of Experiment and Theory**, *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 9157-9169, 2006.

KELLBERG, L., ZEUTHEN, P., JAKOBSEN, H. J.; **Deactivation of HDT catalysts by**

formation of silica-gels from silicone oil - Characterization of spent catalysts from HDT of coker naphtha using Si-29 and C-13 CP MAS NMR, Journal of Catalysis, v. 143 n. 1 p. 45-51, 1993.

KEMP, T. F.; SMITH, M. E.; **QuatFit – A new cross-platform computer program for simulation of NMR line shapes from solids with distributions of interactions parameters**, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, v. 35, p. 243-252, 2009.

KERKER, G.; **Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications**, Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 13, p. L189, 1980.

KIBSGAARD, J.; TUXEN, A.; KNUDSEN, K. G.; BRORSON, M.; TØPSOE, H.; LÆGSGAARD, E.; LAURITSEN, J. V.; BESENBACHER, F.; **Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS₂ hydrotreating catalysts**, Journal of Catalysis, v. 272, p. 195-203, 2010.

KITTEL, C.; **Introduction to Solid State Physics**, 8^a Ed., Wiley, (2006).

KLIMES, J.; MICHAELIDES, A.; **Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory**, The Journal of Chemical Physics, v. 137, p. 120901.

KNÖZINGER, H.; RATNASAMY, P.; **Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites**, Catalysis Reviews: Science and Engineering, v. 17, p. 31-70, 1978.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M.C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**, Hoboken, John Wiley & sons, LTD, 2001.

KOHN, W.; **Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals**, Reviews of Modern Physics, v. 71, p. 1253-1266, 1999.

KOHN, W.; SHAM, L. J.; **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**, Physical Review, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

KOIZUMI, N.; HAMABE, Y.; JUNG, S.; SUZUKI, Y.; YOSHIDA, S.; YAMADA, M.; **In situ observation of Ni-Mo-S phase formed on NiMo/Al₂O₃ catalyst sulfided at high pressure by means of Ni and Mo K-edge EXAFS spectroscopy**, Journal of Synchrotron Radiation, v. 17, p. 414-424, 2010.

KOOYMAN, P. J.; BUGLASS, J. G.; REINHOUDT, H. R.; VAN LANGEVELD, A. D.; HENSEN, E. J. M.; ZANDBERGEN, H. W.; VAN VEEN, J. A. R.; **Quasi *in Situ* Sequential Sulfidation of CoMo/Al₂O₃ Studied Using High-Resolution Electron Microscopy**, The Journal of Physical Chemistry B, v. 106, p. 11795-11799, 2002.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M.; **Efficacious Form for Model Pseudopotentials**, *Physical Review Letters*, v. 48, p. 1424, 1982.

KROKIDIS, X.; RAYBAUD, P.; GOBICHON, A.; REBOURS, B.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H.; **Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina**, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 5121-5130, 2001.

KUSACHI, I.; HENMI, C.; KAWAHARA, A.; HENMI, K.; **The structure of rankinite**, *Mineralogical Journal*, v. 8, p. 38-47, 1975.

KWAK, J. H.; HU, J.; KIM, D. H.; SZANYI, J.; PEDEN, C. H. F.; **Penta-coordinated Al^{3+} ions as preferential nucleation sites for BaO on γ - Al_2O_3 : An ultra-high-magnetic field ^{27}Al MAS NMR study**, *Journal of Catalysis*, v. 251, p. 189-194, 2007.

KWAK, J. H.; HU, J.; LUKASKI, A.; KIM, D. H.; SZANYI, J.; PEDEN, C. H. F.; **Role of Pentacoordinated Al^{3+} Ions in the High Temperature Phase Transformation of γ - Al_2O_3** , *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 9486-9492, 2008.

KWAK, J. H.; HU, J.; MEI, D.; YI, C.; KIM, D. H.; PEDEN, C. H. F.; ALLARD, L. F.; SZANYI, J.; **Coordinatively Unsaturated Al^{3+} Centers as Binding Sites for Active Catalyst Phases of Platinum on γ - Al_2O_3** , *Science*, v. 325, p. 1670-1673, 2009.

LAI, W.; PANG, L.; ZHENG, J.; LI, J.; WU, Z.; YI, X.; FANG, W.; JIA, L.; **Efficient one pot synthesis of mesoporous NiMo- Al_2O_3 catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization**, *Fuel Processing Thechnology*, v. 110, p. 8-16, 2013.

LAURENTI, D.; PHUNG-NGOC, B.; ROUKOSS, C.; DEVERS, E.; MARCHAND, K.; MASSIN, L.; LEMAITRE, L.; LEGENS, C.; QUOINEAUD, A.; VRINAT, M.; **Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: Comparison between γ c, γ T, and δ -alumina**, *Journal of Catalysis*, v. 297, p. 165-175, 2013.

LAURITSEN, J. V.; NYBERG, M.; VANG, R. T.; BOLLINGER, M. V. CLAUSEN, B. S.; TØPSOE, H.; JACOBSEN, K. W.; LÆGSGAARD, E.; NORSKØV, J. K.; BESENBACHER, F.; **Chemistry of one-dimensional metallic edge states in MoS₂**, *Nanotechnology*, v. 14, p. 385-389, 2003.

LEE, S. H.; CHO, W. I.; SONG, T. Y.; KIM, H. Y.; LEE, W. J.; LEE, Y. C.; BAEK, Y.; **Removal process for octamethylcyclotetrasiloxane from biogas in sewage treatment plant**, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 7 n. 5 p. 276-280, 2001.

LEE, S. K.; **Structure of Silicate Glasses and Melts at High Pressure: Quantum Chemical Calculations and Solid-State NMR**, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 5889-5900, 2004.

LEE, S. K.; LEE, S. B.; PARK, S. Y.; YI, Y. S.; AHN, C. W.; **Structure of Amorphous**

Aluminum Oxide, Physical Review Letters, v. 103, p. 095501, 2009.

LEE, S. K.; PARK, S. Y.; YI, Y. S.; MOON, J.; **Structure and Disorder in Amorphous Alumina Thin Films: Insights from High-Resolution Solid-State NMR**, v. 114, p. 13890-13894, 2010.

LEE, D.; TAKAHASHI, H.; THANKAMONY, A. S. L.; DACQUIN, J.; BARDET, M.; LAFON, O.; PAËPE, G. D.; **Enhanced Solid-State NMR Correlation Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei Using Dynamic Nuclear Polarization**, Journal of the American Chemical Society, v. 134, p. 18491-18494, 2012.

LEHMANN, R. G., VARAPRATH, S., ANNELIN, R. B., ARNDT, J. L.; **Degradation of silicone polymer in a variety of soils**, Environmental Toxicology and Chemistry, v. 14 n. 8 p. 1299-1305, 1995.

LELIVELD, R. G.; VAN DILLEN, A. J.; GEUS, J. W.; KONINGSBERGER, D. C.; **A Mo-K Edge XAFS Study of the Metal Sulfide-Support Interaction in (Co)Mo Supported Alumina and Titania Catalysts**, Journal of Catalysis, v. 165, p. 184-196, 1997.

LEVINE, Ira N.; **Quantum Chemistry**, New York, Prentice Hall, 2000.

LEVITT, Malcolm H.; **Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance**, Chichester, John Wiley & sons, LTD, 2008.

LIN-SHU, D.; STEBBINS, J. F.; **Calcium and Strontium Hexaluminates: NMR Evidence that "Pentacoordinate" Cation Sites are Four-Coordinated**, The Journal of Physical Chemistry B, v. 108, p. 3681-3685, 2004.

LIU, X.; TRUITT, R. E.; **DRFT-IR Studies of the Surface of γ -Alumina**, Journal of the American Chemical Society, v. 119, p. 9856-9860, 1997.

LIZÁRRAGA, R.; HOLMSTRÖM, E.; PARKER, S. C.; ARROUVEL, C.; **Structural characterization of amorphous alumina and its polymorphs from first-principles XPS and NMR calculations**, Physical Review B, v. 83, p. 094201, 2011.

LOYOLA, C.; MENENDEZ-PROUPIN, E.; GUTIÉRREZ, G.; **Atomistic study of vibrational properties of γ -Al₂O₃**, Journal of Materials Science, v. 45 p. 5094-5100, 2010.

LÖTTTERS, J. C., OLTHUIS, W., VELTINK, P. H., BERGVELD, P.; **The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications**, Journal of Micromechanics and Microengineering, v. 7, n. 3, p. 145-147, 1997.

MACOMBER, R. S.; **A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy**, New York, John Wiley & sons, LTD, 1998.

MARSH, R. E.; **A revised structure for α -dicalcium silicate hydrate**, Acta Crystallographica Section C, v. C50, p. 996-997, 1994.

MARTIN, R. M.; **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**, Cambridge, Cambridge University Press, 2005.

MARTINS, L.; CARDOSO, D.; HAMMER, P.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; **Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts**, Applied Catalysis A: General, v. 398, p. 59-65, 2011.

MARZARI, N.; VANDERBILT, D.; DE VITA, A.; PAYNE, M. C.; **Thermal Contraction and Disorder of the Al(110) Surface**, Physical Review Letters, v. 82, p. 3296-3299, 1999.

MAURI, F.; PFROMMER, B. G.; LOUIES, G.; **Ab Initio Theory of NMR Chemical Shifts in Solids and Liquids**, Physical Review Letters, v. 77, p. 5300-5303, 1996.

MCDONALD, W. S.; CRUICKSHANK, D. W. J.; **A reinvestigation of the structure of sodium metasilicate, Na_2SiO_3** , Acta Crystallographica, v. 22, p. 37-43, 1967.

MCQUARRIE, D. A.; **Statistical Mechanics**, HarperCollins Publisher Inc., New York, 1973.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D.; **Special points for Brillouin-zone integrations**, Physical Review B, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K.; **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**, São Paulo, Editora Livraria da Física, 2007.

MORTERRA, C.; MAGNACCA, G.; **A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species**, Catalysis Today, v. 27, p. 497-532, 1996.

MORRIS, H. D.; ELLIS, P. D.; **^{27}Al Cross Polarization of Aluminas. The NMR Spectroscopy of Surface Aluminum Atoms**, Journal of the American Chemical Society, v. 111, p. 6045-6049, 1989.

MOSES, P. G.; HINNEMANN, B.; TØPSOE, H.; NORSKØV, J. K.; **The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS_2 catalysts at realistic conditions: A density functional study**, Journal of Catalysis, v. 248, p. 188-203, 2007.

MOSES, P. G.; HINNEMANN, B.; TØPSOE, H.; NORSKØV, J. K.; **The effect of Co-promotion on MoS_2 catalysts for hydrodesulfurization of thiophene: A density functional study**, Journal of Catalysis, v. 268, p. 201-208, 2009.

MURTI, S. D. S., CHOI, K. H., KORAI, Y., MOCHIDA, I.; **Performance of spent sulfide catalysts in hydrodesulfurization of straight run and nitrogen-removed gas oils**, Applied Catalysis A - General, v. 280 n. 2 p. 133-139, 2005.

NELSON, A. E.; SUN, M.; ADJAYE, J.; **Reply to "Comment on 'Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld Refinement Simulations'"**, The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, p. 20721-20726, 2006.

NICOSIA, D.; PRINS, R.; **The effect of phosphate and glycol on the sulfidation mechanism of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts: an in situ QEXAFS study**, Journal of Catalysis, v. 231, p. 259-268, 2005.

NINH, T. K. T.; MASSIN, L.; LAURENTI, D.; VRINAT, M.; **A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts**, Applied Catalysis A: General, v. 407, p. 29-39, 2011.

O'DELL, L. A.; SAVIN, S. L. P.; CHADWICK, A. V.; SMITH, M. E.; **A ²⁷Al MAS NMR study of a sol-gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the θ -Al₂O₃ transition alumina phase**, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, v. 31, p. 169-173, 2007.

OLLIVIER, B.; RETOUX, R.; LACORRE, P.; MASSIOT, D.; FÉREY, G.; **Crystal structure of κ -alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study**, v. 7, p. 1049-1056, 1997.

PAGLIA, G.; BUCKLEY, C. E.; ROHL, A. L.; HUNTER, B. A.; HART, R. D.; HANNA, J. V.; BYRNE, L. T.; **Tetragonal structure model for boehmite-derived γ -alumina**, Physical Review B, v. 68, p. 144110, 2003.

PAGLIA, G.; ROHL, A. L.; BUCKLEY, C. E.; GALE, J. D.; **Determination of the structure of γ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations: The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model**, Physical Review B, v. 71, p. 224115, 2005.

PAGLIA, G.; BUCKLEY, C. E.; ROHL, A. L.; **Comment on "Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld Refinement Simulations"**, The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, p. 20721-20723, 2006.

PAN, Y.; LIU, C.; GE, Q.; **Adsorption and Protonation of CO₂ on Partially Hydroxylated γ -Al₂O₃ Surfaces: A Density Functional Theory Study**, Langmuir, v. 24 p. 12410-12419, 2008.

PERDEW, J. P.; KURTH, S.; **Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century**, 2003.

PERDEW, J. P.; KIERON, B.; ERNZERHOF, M.; **Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply:**, Physical Review Letters, v. 80, p. 891, 1998.

PERDEW, J. P.; KIERON, B.; ERNZERHOF, M.; **Generalized Gradient Approximation Made Simple**, Physical Review Letters, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y.; **Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy**, Physical Review B, v. 45, p. 13224-13249, 1992.

PERDEW, J. P.; CHEVARY, J.A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; **Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation**, Physical Review B, v. 46, p. 6671-6687, 1992.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A.; **Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems**, Physical Review B, v. 23, p. 5048-5079, 1981.

PÉREZ-ROMO, P.; AGUILAR-BARRERA, C.; NAVARRETE-BOLAÑOS, J.; RODRÍGUEZ-OTAL, L. M.; BELTRÁN, F. H.; FRIPIAT, J.; **Silica poisoning in HDT catalysts by light coker naphta**, Applied Catalysis A: General, v. 449, p. 183-187, 2012.

PERI, J. B.; HANNAN, R. B.; **SURFACE HYDROXYL GROUPS ON γ -ALUMINA**, The Journal of Physical Chemistry, v. 64, p. 1526-1530, 1960.

PERI, J. B.; **A Model for the Surface of γ -Alumina**, The Journal of Physical Chemistry, v. 69, p. 220-230, 1964.

PERRIN, C. L.; NIELSON, J. B.; **“STRONG” HYDROGEN BONDS IN CHEMISTRY AND BIOLOGY**, Annual Review of Physical Chemistry, v. 48, p. 511-544, 1997.

PERRIN, C. L.; LAU, J. S.; **Hydrogen-Bond Symmetry in Zwitterionic Phthalate Anions: Symmetry Breaking by Solvation**, Journal of the American Chemical Society, v. 128, p. 11820-11824, 2006.

PICKARD, C. J.; MAURI, F.; **First-Principles Theory of the EPR g Tensor in Solids: Defects in Quartz**, Physical Review Letters, v. 88, p. 086403, 2002.

PICKARD, C. J.; MAURI, F.; **All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts**, Physical Review B, v. 63, p. 245101, 2001.

PIEDRA, G.; FITZGERALD, J. J.; DANDO, N.; DEC, S. F.; MACIEL, G. E.; **Solid-State ^1H NMR Studies of Aluminum Oxide Hydroxides and Hydroxides**, Inorganic Chemistry, v. 35, p. 3474-3478, 1996.

PINTO, H. P.; NIEMINEN, R. M.; ELLIOTT, S. D.; **Ab initio study of γ - Al_2O_3 surfaces**,

Physical Review B, v. 70 p. 125402, 2004.

PROFETA, M.; MAURI, F.; PICKARD, C. J.; **Accurate First Principles Prediction of 17O NMR Parameters in SiO₂: Assignment of the Zeolite Ferrierite Spectrum**, Journal of the American Chemical Society, v. 125, p. 541-548, 2003.

RAHMANI, M.; SOHRABI, M.; **Long-Term Deactivation of Pt/Alumina Catalyst by Organosilicons in the Total Oxidation of Hydrocarbons**, Kinetics and Catalysis, v. 47, p. 891-900, 2006.

RAPPE, A. M.; RABE, K. M.; KAXIRAS, E.; JOANNOPOULOS, J. D.; **Optimized pseudopotentials**, Physical Review B, v. 41, p. 1227-1230, 1990.

RAYBAUD, P.; DIGNE, M.; IFTIMIE, R.; WELLENS, W.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H.; **Morphology and Surface Properties of Boehmite (γ -AlOOH): A Density Functional Theory Study**, Journal of Catalysis, v. 201, p. 236-246, 2001.

RAYBAUD, P.; CHIZALLET, C.; MAGER-MAURY, C.; DIGNE, M.; TOULHOAT, H.; SAUTET, P.; **From γ -alumina to supported platinum nanoclusters in reforming conditions: 10 years of DFT modeling and beyond**, Journal of Catalysis, DOI:10.1016/j.jcat.2013.08.015, 2013.

ROCHA, A. S.; FARO JR, A. C.; OLIVIERO, L.; VAN GESTEL, J.; MAUGÉ, F.; **Alumina-, niobia-, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline**, Journal of Catalysis, v. 252, p. 321-334, 2007.

ROMÁN-PÉREZ, G.; SOLER, J. M.; **Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes**, Physical Review Letters, v. 103, p. 096102, 2009.

ROSSINI, A. J.; ZAGDOUN, A.; LELLI, M.; LESAGE, A.; COPÉRET, C.; EMSLEY, L.; **Dynamic Nuclear Polarization Surface Enhanced NMR Spectroscopy**, Accounts of Chemical Research, v. 46, p. 1942-1951, 2012.

ROY, S.; MPOURMPAKIS, G.; HONG, D.; VLACHOS, D. G.; BHAN, A.; GORTE, R. J.; **Mechanistic Study of Alcohol Dehydration on γ -Al₂O₃**, ACS Catalysis, v. 2, p. 1846-1853, 2012.

SAALFELD, H.; WEDDE, M.; **Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)₃**, Zeitschrift für Kristallographie, v. 139, p. 129-135, 1974.

SABBE, M. K.; REYNIERS, M. F.; REUTER, K.; **First-Principles Kinetic Modeling in Heterogeneous Catalysis: An Industrial Perspective on Best-Practice, Gaps and Needs**, Catalysis Science & Technology, v. 2, p. 2010-2024, 2012.

SAKASHITA, Y.; YONEDA, T.; **Orientation of MoS₂ Clusters Supported on Two Kinds of γ -Al₂O₃ Single Crystal Surfaces with Different Indices**, Journal of Catalysis, v. 185, p. 487-495, 1999.

SAKASHITA, Y.; **Effects of surface orientation and crystallinity of alumina supports on the microstructures of molybdenum oxides and sulfides**. Surface Science, v. 489, p. 45-58, 2001.

SANIGER, J. M.; **Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina**, Materials Letters, v. 22 p. 109, 1995.

SCHWARTZ, V.; da SILVA, V. T.; OYAMA, S. T.; **Push-pull mechanism of hydrodenitrogenation over carbide and sulfide catalysts**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 163, p. 251-268, 2000.

SEMINARIO, J. M.; POLIZER, P.; **Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry**, Amsterdam, Elsevier, 1995.

SHANK, A.; YIMIN, W.; KALEDIN, A.; BRAAMS, B. J.; BOWMAN, J. M.; **Accurate ab initio and “hybrid” potential energy surfaces, intramolecular vibrational energies, and classical ir spectrum of the water dimer**, The Journal of Chemical Physics, v. 130, p. 144314, 2009.

SHEN, H.; MAEKAWA, H.; KAWAMURA, J.; YAMAMURA, T.; **Development of high protonic conductors based on amorphous mesoporous alumina**, Solid State Ionics, v. 177, p. 2403-2406, 2006.

SHIMADA, H.; **Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance**, Catalysis Today, v. 86, p. 17-29, 2003.

SHOLL, David; STECKEL, Janice A.; **Density Functional Theory: A Practical Introduction**, Hoboken, John Wiley & sons, LTD, 2009.

SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; **Structure of spinel**, Journal of The American Ceramic Society, v. 82, p. 3279-3292, 1999.

SKIBSTED, J.; HJORTH, J.; JAKOBSEN, H. J.; **Correlation between ²⁹Si NMR chemical shifts and mean Si-O bond lengths for calcium silicates**, Chemical Physics Letters, v. 172, p. 279-283, 1990.

SLAVOV, S. V., CHUANG, K. T., SANGER, A. R.; **Methane elimination during silation of partially dehydroxylated gamma-alumina**, Langmuir, v. 11 n. 10 p. 3607-3609, 1995.

SLAVOV, S. V., CHUANG, K. T., SANGER, A. R.; **Modification of gamma-alumina with chlorotrimethylsilane**, The Journal of Physical Chemistry, v. 99 n. 46 p. 17019-17027, 1995.

SLAVOV, S. V., SANGER, A. R., CHUANG, K. T.; **Mechanism of silation of alumina with hexamethyldisilazane**, The Journal of Physical Chemistry B, v. 102 n. 28 p. 5475-5482, 1998.

SMRCOK, L.; LANGER, V.; KRESTAN, J.; **γ -Alumina: a single crystal X-ray diffraction study**, Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, v. 62, p. i83-i84, 2006.

STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J.; Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 2007.

STUMPF, H. C.; RUSSELL, A. S.; NEWSOME, J. W.; TUCKER, C. M.; **Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates - Reaction with 44% Technical Acid.**, Industrial & Engineering Chemistry, v. 42, p. 1398-1403, 1950.

SUN, M.; NELSON, A. E.; ADJAYE, J.; **Examination of Spinel and Nonspinel Structural Models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld Refinement Simulations**, The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, p. 2310-2317, 2006.

THOMAS, T. H., KENDRICK, T. C.; **Thermal analysis of polydimethylsiloxanes .I. Thermal degradation in controlled atmospheres**, Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, v. 7, p. 537-&, 1968.

THONHAUSER, T.; COOPER, V. R.; LI, S.; PUZDER, A.; HYLDGAARD, P.; LANGRETH, D. C.; **Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond**, Physical Review B, v. 76, p. 125112, 2007.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L.; **Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations**, Physical Review B, v. 43, p. 1993-2006, 1991.

TØPSOE, H.; CLAUSEN, B. S.; TØPSOE N.; PEDERSEN, E.; **Recent Basic Research in Hydrodesulfurization Catalysis**, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 25, p. 25-36, 1986.

TØPSOE, N.; TUXEN, A.; HINNEMANN, B.; LAURITSEN, J. V.; KNUDSEN, K. G.; BESENBACHER, F.; TØPSOE, H.; **Spectroscopy, microscopy and theoretical study of NO adsorption on MoS₂ and Co-Mo-S hydrotreating catalysts**, Journal of Catalysis, v. 279, p. 337-351, 2011.

TUXEN, A. K.; FÜCHTBAUER, H. G.; TEMEL, B.; HINNEMANN, B.; TØPSOE, H.; KNUDSEN K. G.; BESENBACHER, F.; LAURITSEN, J. V.; **Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS₂ and Co-Mo hydrotreating catalysts**, Journal of Catalysis, v. 295, p. 146-154, 2012.

TSYGANENKO, A. A.; FILIMONOV, V. N.; **INFRARED SPECTRA OF SURFACE**

HYDROXYL GROUPS AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF OXIDES, Spectroscopy Letters, v. 5, p. 477-487, 1972.

TSYGANENKO, A. A.; FILIMONOV, V. N.; **INFRARED SPECTRA OF SURFACE HYDROXYL GROUPS AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF OXIDES**, Journal of Molecular Structure, v. 19, p. 579-589, 1973.

TSYGANENKO, A. A.; MARDILOVICH, P. P.; **Structure of alumina surfaces**, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, v. 92, p. 4843-4852, 1996.

VALADARES, G. C. S.; MENDES, F. M. T.; MOREIRA, M. D.; LEITÃO, A. A.; NIEHUS, H.; CAPAZ, R. B.; ACHETE, C. A.; **Structural determination of stable MoO_x monolayers on O/Cu₃Au(100): DFT calculations**, Chemical Physics, v. 406, p. 47-49, 2012.

VANDERBILT, D.; **Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism**, Physical Review B, v. 41, p. 7892-7895, 1990.

VARAPRATH, S., LEHMANN, R. G.; **Speciation and quantitation of degradation products of silicones (silane/siloxane diols) by gas chromatography mass spectrometry and stability of dimethylsilanediol**, Journal of Environmental Polymer Degradation, v. 5 n. 1 p. 17-31, 1997.

VYALIKH, A.; ZESEWITZ, K.; SCHELER, U.; **Hydrogen bonds and local symmetry in the crystal structure of gibbsite**, Magnetic Resonance in Chemistry, v. 48, p. 877-881, 2010.

WANG, J. A.; BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; **Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst**, The Journal of Physical Chemistry B, v. 103, p. 299-303, 1999.

WEF (World Economy Forum) 2013. **Energy Vision 2013 - Energy Transitions: Past and Future**, disponível em: <http://www.weforum.org/reports/energy-vision-2013-energy-transitions-past-and-future>.

WISCHERT, R.; LAURENT, P.; COPÉRET, C.; DELBECQ, F.; SAUTET, P.; **γ-Alumina: The Essential and Unexpected Role of Water for the Structure, Stability, and Reactivity of “Defect” Sites**, Journal of the American Chemical Society, v. 134, p. 14430-14449, 2012.

WOLVERTON, C.; HASS, K. C.; **Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas**, Physical Review B, v. 63, p. 024102, 2000.

WU, X.; VARGAS, M. C.; NAYAK, S.; LOTRICH, V.; SCOLES, G.; **Towards extending the applicability of density functional theory to weakly bound systems**, Journal of Chemical Physics, v. 115, p. 8748-8757, 2001.

WYSIN, G.; **Probability Current and Current Operators in Quantum Mechanics**, disponível em: <http://www.phys.ksu.edu/personal/wysin/>, 2011.

XU, S. H.; **Hydrolysis of poly(dimethylsiloxanes) on clay minerals as influenced by exchangeable cations and moisture**, Environmental Science & Technology, v. 32 n. 20 p. 3162-3168, 1998.

YANG, H.; PREWITT, C. T.; **On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO₃)**, American Mineralogist, v. 84, p. 929-932, 1999.

YATES, J. R.; PICKARD, C. J.; MAURI, F.; **Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials**, Physical Review B, v. 76, p. 024401, 2007.

YOKOKAWA, T.; KLEPPA, O. J.; **A Calorimetric Study of the Transformation of Some Metastable Modifications of Alumina to α -Alumina**, The Journal of Physical Chemistry, v. 68 p. 3246-3249, 1964.

ZHANG, Y.; YANG, W.; **Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”**, Physical Review Letters, v. 80, p. 890, 1998.

ZHOU, R.; SNYDER, R. L.; **Structures and transformation mechanisms of the η , γ e θ transition aluminas**, Acta Crystallographica Section B: Structural Science, v. 47, p. 617-630, 1991.

ZORIN, V. E.; BROWN, S. P.; HODGKINSON, P.; **Origins of linewidth in ¹H magic-angle spinning NMR**, The Journal of Chemical Physics, v. 125, p. 144508, 2006.

APÊNDICE A – DETALHES DOS CÁLCULOS DFT

Todos os cálculos DFT foram realizados com o pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009). Para todas as estruturas uma base de ondas planas definida por uma energia cinética de corte ($ecutwfc$) de 60 Ry foi suficiente para garantir a convergência da energia total e de todas as outras propriedades calculadas. Nos cálculos onde pseudopotenciais do tipo USPP foram utilizados, foi definido um valor de energia de corte para a densidade de cargas ($ecutrho$) de 480 Ry, também convergido.

Nos cálculos cujos resultados são apresentados na seção 4.1.2 o funcional de XC adotado foi o PW91 e pseudopotenciais do tipo USPP. Na seção 4.1.3 foram realizados testes comparativos com os funcionais de XC PBE, revPBE e vdW-DF. As interações entre os elétrons de valência com os elétrons de caroço mais o núcleo foram descritas com o esquema PAW. Na seção 4.1.4 também foram comparados os resultados obtidos com os funcionais PW91, PBE, revPBE e vdW-DF, dentro da aproximação PAW. Nos cálculos descritos nas seções 4.1.5, 4.2.1 e 4.2.2 o funcional adotado foi o PW91 com o uso de pseudopotenciais do tipo USPP. Na seção 4.2.3 os funcionais utilizados foram o PW91 e o vdW-DF com a aproximação PAW. Na seção 4.2.4 o funcional adotado foi o PW91 com o esquema PAW. Nas seções 4.3.1 foram realizados testes comparativos com os funcionais PBE e vdW-DF na aproximação PAW. Na seção 4.3.2 todas as estruturas foram otimizadas com PBE e a aproximação PBE-D com pseudopotenciais do tipo USPP. Na seção 4.3.3 as estruturas modeladas na seção 4.3.2 foram reotimizadas com a aproximação PAW.

Não foram verificadas alterações significativas nas distâncias interatômicas ao reotimizar estruturas inicialmente relaxadas com pseudopotenciais USPP com a aproximação PAW. Todas as otimizações de geometria foram realizadas até que as forças interatômicas fossem menores do que 3 mRy/a.u. em cada coordenada cartesiana e este valor foi suficiente para a convergência de todas as propriedades simuladas. O limiar de convergência para a energia eletrônica calculada no ciclo SCF em todos os cálculos de otimização de geometria foi de 10^{-8} Ry e 10^{-10} Ry nos cálculos de pós processamento para os cálculos das propriedades como os cálculos de parâmetros espectrais de SSNMR e cálculos de frequências vibracionais.

Para as estruturas dos aluminatos estudados nas seções 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4 e 4.1.5, a

amostragem de pontos k escolhidas segundo o método de Monkhorst e Pack (MONKHORST, 1976) foram: boehmita $3 \times 1 \times 3$, gibbsita $2 \times 2 \times 2$, α - Al_2O_3 $2 \times 2 \times 1$, κ - Al_2O_3 $3 \times 2 \times 2$, θ - Al_2O_3 $1 \times 4 \times 2$, γ - Al_2O_3 (A) $2 \times 2 \times 1$, γ - Al_2O_3 (B) $2 \times 2 \times 1$, γ - Al_2O_3 (C) $2 \times 2 \times 1$ e γ - Al_2O_3 (D) $1 \times 2 \times 1$. Para os silicatos da seção 4.3.1 os valores foram: Poldervaartita $2 \times 2 \times 2$, Rankinita $2 \times 2 \times 2$, Wollastonita $2 \times 2 \times 2$, Pseudowollastonita $2 \times 1 \times 1$, Xonolita $1 \times 2 \times 2$, Silicato de Na $1 \times 3 \times 3$ e Cianita $3 \times 3 \times 3$. Todas as células unitárias foram completamente otimizadas, vetores e posições atômicas sem que a simetria da estrutura experimental fosse quebrada.

Em todos os modelos estruturais das superfícies da γ -alumina utilizados nas seções 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4 uma camada de vácuo com uma espessura mínima de 8 Å (correspondendo a 6 camadas atômicas) e uma camada de vácuo mínima de 14 Å foram definidas para os planos (100) e (110) nas direções dos vetores c e a , respectivamente. Nos *slabs*, todos os átomos com uma distância inferior a 3 Å da camada de vácuo superior tiveram suas coordenadas otimizadas. Nos modelos da superfície (110), as ligações quebradas Al-O foram saturadas com grupos OH e átomos de H, os quais também ficaram livres para a otimização de geometria. As amostragens de pontos k foram: γ - Al_2O_3 (100) $4 \times 2 \times 1$ e γ - Al_2O_3 (110) $1 \times 2 \times 2$. Nos cálculos com as superfícies propagadas das seções 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3 as amostragens de pontos k foram γ - Al_2O_3 (100)-(2x1x1) $2 \times 2 \times 1$, γ - Al_2O_3 (110)-(1x1x2) $1 \times 2 \times 2$, γ - Al_2O_3 (110)-(1x2x1) $1 \times 1 \times 2$, γ - Al_2O_3 (110)-(1x2x2) $1 \times 1 \times 1$. Apenas as posições atômicas foram relaxadas em todos os modelos de slab.

Nos cálculos com os modelos da tira infinita de MoS_2 , as supercélulas com dimensões $a = 12,651$ Å, $b = 18,000$ Å e $c = 30,000$ Å, foram modeladas com uma tira paralela ao plano formado pelos vetores a e c . De acordo com a descrição de Tøpsoe *et al.* (2011), o modelo contém 4 átomos de Mo nas duas direções a e c . Antes da adsorção dos siloxanos, as células foram otimizadas parcialmente, apenas as posições atômicas e o vetor a . Em todos os cálculos seguintes na seção 4.3.2 os vetores foram mantidos fixos e apenas as posições atômicas foram relaxadas. A amostragem de pontos k foi definida como $3 \times 2 \times 1$ para esta supercélula com a tira infinita. Devido aos estados metálicos de borda descritos por Tøpsoe *et al.* (2011) foi necessário tratar o problema da descontinuidade da superfície de Fermi com o método

proposto por Marzari *et al.* (1999) com uma temperatura de Fermi (degauss) convergida de 0,03 Ry.

As moléculas de H₂O e CO em estado gasoso utilizadas como referências nos cálculos de energias livres das seções 4.2.1 e 4.2.2 foram simuladas em supercélulas cúbicas de 10 Å e amostragem de pontos k $2 \times 2 \times 2$. A molécula de TMS utilizada como referência em todos os cálculos de δ_{iso} de ²⁹Si e de ¹H foi simulada em uma supercélula cúbica de 15 Å e amostragem de pontos k $2 \times 2 \times 2$. As moléculas de HMDS, TMSol e D3 utilizadas também como referências nos cálculos de energias livres das seções 4.3.1 e 4.3.2 foram simuladas em supercélulas cúbicas de 20 Å e amostragem de pontos k $1 \times 1 \times 1$.

APÊNDICE B – TESTES COM O DÍMERO DE H₂O

Nas seções 4.1.4 e 4.2.3 foram apresentados resultados sugerindo a existência de alguma limitação nos funcionais PBE e PW91 ao simular a estrutura eletrônica de alguns tipos de ligação de hidrogênio. Com o objetivo de comprovar a eficiência destes funcionais, eles foram avaliados com um caso de teste. O dímero de água é um sistema interessante neste contexto por já ser sido estudado com cálculos *ab initio* pós-HF em vários trabalhos disponíveis na literatura, pela sua simplicidade e principalmente por consistir de duas moléculas de água no vácuo interagindo através de uma ligação de hidrogênio. Ireta *et al.* (2004) consideraram uma série de dímeros para avaliar o desempenho do PBE na descrição diferentes tipos de ligações de hidrogênio. Neste trabalho os autores reportaram os parâmetros geométricos e a energia de dissociação de um dímero de água calculados com o método de Coupled Cluster incluindo excitações simples e duplas de modo completo e as triplas de modo não explícito ou não iterativo (CCSD(T)) com conjuntos de bases de valência polarizada de correlação consistente de qualidades dupla, tripla, quádrupla, quádrupla e sêxtupla zeta de valência aumentados com funções difusas (aug-cc-pVXZ(X = D, T e Q)).

Na Tabela B1 estão listados os resultados dos cálculos realizados para a estrutura de mínimo global do dímero de H₂O reportada por Shank *et al.* (2009), considerando os mesmos funcionais de XC empregados na obtenção dos resultados apresentados nas seções 4.1.4 e 4.2.3. Nota-se que o funcional PBE reproduz muito bem os resultados de referência

calculados com CCSD(T)/aug-cc-pVXZ(X = D, T e Q). Tanto a energia de dissociação de $-5,15 \text{ kcal mol}^{-1}$ quanto os parâmetros geométricos são compatíveis com uma interação fraca e de natureza eletrostática (STEED, 2007). Apesar de superestimar a energia de interação entre as duas moléculas um pouco mais do que o PBE, o funcional PW91 também forneceu um bom resultado no que diz respeito às distâncias interatômicas.

Tabela B1 – Parâmetros geométricos (distâncias $d(\dots)$ em angstrom (Å) e ângulos $a(\text{D-H-A})$ em graus ($^\circ$)) e energia de dissociação (D_e em kcal mol^{-1}) do dímero de água otimizado no mínimo global (ver referência (SHANK, 2009)) em uma caixa cúbica de 15 \AA com diferentes funcionais de XC. Na coluna “ref.” estão os valores de referência reportados por Ireta *et al.* (2004).

	ref.	PBE	dif.	PW91	dif.	revPBE	dif.	vdW-DF	dif.
$d(\text{D-H})$	n.d.	0,98	n.d.	0,98	n.d.	0,98	n.d.	0,98	n.d.
$d(\text{H---A})$	1,94	1,92	-0,02	1,90	-0,04	2,04	0,10	2,06	0,12
$d(\text{D---A})$	2,89	2,90	0,01	2,88	-0,01	3,01	0,12	3,03	0,14
$a(\text{D-H---A})$	172,9	172,5	-0,40	172,4	-0,50	173,3	0,40	172,9	0,00
D_e	-4,96	-5,15	-0,19	-5,45	-0,49	-3,63	1,34	-4,29	0,67

Como já foi comentado na seção 3.1.3, quando o funcional revPBE é utilizado no lugar do PBE, a única mudança está no termo que descreve a troca semilocal. Esta mudança torna o funcional mais repulsivo e o que se nota é um aumento das distâncias envolvidas na interação entre as duas moléculas de água e, naturalmente, a energia de interação é subestimada por $1,34 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ao se alterar a aproximação da XC para o vdW-DF, a correção semilocal à correlação que existia no PBE e revPBE simplesmente é ignorada e substituída pela correção não local da equação (3.30). Esta mudança mantém as distâncias interatômicas maiores em relação aos funcionais PW91 e PBE. No entanto, o ângulo $a(\text{D-H---A})$ foi o único parâmetro geométrico do cálculo CCSD(T)/aug-cc-pVXZ(X = D, T e Q) que não havia sido bem reproduzido com nenhum dos outros funcionais, e este foi corrigido com o vdW-DF. Além disso, a energia de interação continuou sendo subestimada mas ficou mais próxima do valor de referência, quase tanto quanto o PW91 a superestimou. Finalizando a análise da Tabela B1, vale frisar que as distâncias $d(\text{D-H})$ foram as mesmas para as estruturas otimizadas com todos os funcionais de XC.

Conforme já comentado por Ireta *et al.* (2004), desvios observados na geometria e energias associadas com ligações de hidrogênio produzidas pela DFT estão relacionados com a sua deficiência já bem conhecida em fornecer a energia de dispersão (atração devido a flutuações na densidade de carga). Segundo Wu *et al.* (2001), o termo de troca não local desempenha um papel muito importante na performance dos funcionais de XC ao descrever este tipo de ligação. Nota-se pelas energias calculadas, que o uso das aproximações PBE e PW91 resulta em uma atração espúria entre as moléculas de água, a qual foi “corrigida” no revPBE de Dion *et al.* (2004). Na seção de resultados, foram identificadas duas situações nas quais a substituição dos funcionais PBE ou PW91 pelo revPBE resultou em valores simulados de deslocamentos químicos isotrópicos de ^1H e frequências relacionadas ao estiramento O-H em grupos OH doadores em ligações mais próximos dos observados nos espectros experimentais. Tanto no caso da gibbsita (ver seção 4.1.4), quanto das moléculas de água adsorvidas sobre a superfície (100) da γ -alumina (ver seção 4.2.3), este efeito positivo foi acompanhado de um aumento das distâncias $d(\text{D}---\text{A})$ e $d(\text{H}---\text{A})$, como no caso do dímero de água.

Em contraste com o caso do dímero de água, onde o oxigênio doador está ligado a um próton além do outro que participa da ligação de hidrogênio, na estrutura da gibbsita o oxigênio doador na ligação de hidrogênio está ligado a outros dois átomos de alumínio, o que deve tornar este tipo de interação nesta estrutura mais intensas. Isto é compatível com as distâncias calculadas com a aproximação vdW-DF (ver Tabela 4.6) e também a energia de interação entre as lamelas estimada de $-6,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ por ligação de hidrogênio interlamelar calculada com o mesmo funcional. Bem como no caso do dímero, estas ligações na gibbsita são de natureza eletrostática (STEED, 2007).

Já a situação mais extrema é verificada em um dos casos das moléculas de água adsorvidas sobre a superfície (100) da γ -alumina. Nesta estrutura, além do átomo de hidrogênio compartilhado, o átomo de oxigênio doador está ligado a um segundo próton e a um átomo de alumínio da superfície através do seu orbital de simetria b_2 . Esta configuração resultou em valores calculados para δ_{iso} de ^1H e a frequência $\nu_{\text{O-H}}$ de 16,2 ppm e 1978 cm^{-1} (ver Tabela 4.10), respectivamente. Estes valores são muito discrepantes dos valores

experimentais. Uma característica peculiar desta estrutura é que a ligação de hidrogênio entre a molécula de água e o grupo OH das superfícies assume uma geometria diferenciada e muito simétrica, onde $d(D\cdots A) = 2,45 \text{ \AA}$, $d(H\cdots A) = 1,39 \text{ \AA}$, $d(D-H) = 1,08 \text{ \AA}$ e $\alpha(D-H-A) = 163^\circ$. Trata-se de um tipo de ligação na qual três núcleos e quatro elétrons estão envolvidos que já foi proposta em compostos orgânicos (PERRIN, 2006).

Em todo caso, não é a intenção discutir a possibilidade deste tipo de estrutura existir sobre as superfícies da γ -alumina, mas sim mostrar que os funcionais de XC PBE e PW91 descrevem com dificuldade certos tipos de ligações de hidrogênio. Recentemente, Hamada e Meng (2012) propuseram uma combinação do revPBE com o PBE para descrever com o vdW-DF o comportamento de uma monocamada de moléculas de H_2O sobre a superfície (110) do cobre metálico. Algumas propriedades espectroscópicas calculadas no presente trabalho que foram incompatíveis com os experimentos não devem ser prontamente utilizadas para invalidar o processo de modelagem.