

**Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-Graduação em Química**

Florence Pereira Novais Antunes

**“Determinação de propriedades e estruturas de
catalisadores de sulfeto de molibdênio suportados em MgO
por cálculos ab initio”**

**Juiz de Fora
2015**

Florence Pereira Novais Antunes

“Determinação de propriedades e estruturas de catalisadores de sulfeto de molibdênio suportados em MgO por cálculos ab initio”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

**Juiz de Fora
2015**

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

Antunes, Florence Pereira Novais .

Determinação de propriedades e estruturas de catalisadores de sulfeto de molibdênio suportados em MgO por cálculos ab initio / Florence Pereira Novais Antunes. -- 2015.

135 p. : il.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. MoS₂. 2. DFT. 3. Catalisadores Suportados. 4. CUS. 5. HDS. I. Leitão, Alexandre Amaral, orient. II. Título.

*“Dedico este trabalho aos meus pais, Rubens e Iêda,
e à minha filha Helena Maria.”*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, a Deus, por tudo.

À Universidade Federal de Juiz de Fora, pelo espaço e oportunidade;

À CAPES, CENPES- PETROBRAS, FAPEMIG e UFJF pelo auxílio financeiro;

Agradeço ao CENAPAD-SP e toda a equipe de suporte, tanto pelos recursos computacionais, que foram essenciais, quanto com o auxílio na manutenção e orientação de uso dos equipamentos.

Aos representantes da PETROBRAS, Sandra Chiaro e Wladimir Souza pela oportunidade de fazer parte de um projeto de pesquisa de relevância nacional;

Ao meu orientador, Alexandre Amaral Leitão, pela formação, pelos momentos bons e também pelos momentos difíceis, que contribuíram e muito para o meu amadurecimento profissional e pessoal;

Ao Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces, por toda a contribuição e amizade;

Em especial, à pesquisadora e amiga Viviane, por acreditar em mim, me auxiliar com seu conhecimento e fundamentos e por me convencer que eu posso e sou capaz;

Ao doutorando e amigo Sérgio, por toda a contribuição científica e também pela amizade;

Aos professores do departamento de química, os que contribuíram de alguma forma para minha formação e também aos que trabalham para tornar o curso e a pós-graduação cada vez melhor;

Aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional;

Ao meu marido Carlos Antônio, por ser um companheiro, incentivador e segurar a barra quando era preciso;

À família, irmãos e amigos, meu mais sincero agradecimento pela compreensão da minha ausência.

E por último, mas primordial, o agradecimento a quem foi motivo e inspiração para tudo, e principalmente, por eu não desistir: minha amada filha Helena! Foi por você e pra você!

*"Se você quer ter boas idéias, você precisa ter muitas idéias. A maioria delas estará errada, o que você precisa aprender é quais delas deve descartar."
[Linus Pauling]*

Resumo

Associada à redução das emissões veiculares, o principal processo de interesse no hidrotratamento é a hidrodessulfurização, HDS, na qual o átomo de enxofre presente nas moléculas organosulfuradas é adsorvido no catalisador e reage com hidrogênio, formando sulfeto de hidrogênio (H_2S) e os hidrocarbonetos livres de heteroátomos. As reações de HDS são exotérmicas e irreversíveis, sendo que seu mecanismo envolve reações de hidrogenólise – quebra da ligação C-S – e de hidrogenação – saturação das duplas ligações. Existem divergências na literatura sobre o mecanismo dessas reações. O interesse pela área de materiais relacionados às reações deste tipo e à catálise heterogênea está em constante expansão devido à possibilidade de produzir diversos tipos de materiais de grande aplicabilidade e custos menos onerosos. Os estudos sobre HDS buscam o desenvolvimento de catalisadores com maior capacidade para promover uma remoção mais efetiva do enxofre, além de esclarecimentos referentes ao seu mecanismo. Os catalisadores mais comumente usados são compostos que possuem estruturas de MoS_2 como fase ativa. Apesar de possuir atividade catalítica na forma mássica, o MoS_2 geralmente é suportado em uma superfície com extensa área como suporte, geralmente óxidos, sendo a γ -alumina a mais utilizada. Existem diversos estudos recentes reportando uso de outros tipos de óxidos, como TiO_2 , sílica, zeólitas, ZrO_2 , MgO e óxidos mistos. No presente trabalho, é feita a proposta de dois tipos de estruturas de catalisadores de sulfeto de molibdênio suportados em MgO , através de cálculos *ab initio*. É de aceitação geral, hoje em dia, que a atividade dos catalisadores de HDS está fundamentalmente ligada à existência de vacâncias aniônicas de enxofre, situadas, predominantemente, nas bordas dos cristalitos da fase ativa, já que o enxofre dos planos basais está muito fortemente ligado para permitir a formação destas vacâncias. Levando-se em conta que a formação de vacâncias é uma etapa crucial para HDS, procuramos obter informações estruturais mais precisas que auxiliem no entendimento dessa etapa da reação. Para isso mostramos o estudo da formação de sítios coordenativamente insaturados na borda do sulfeto de molibdênio suportado em MgO . Além disso, discutimos a interação do sulfeto com o suporte, variando o número de camadas de sulfeto e a presença de átomo promotor de cobalto na borda. Com isso, procuramos fornecer informações estruturais de modelos teóricos de MoS_2 suportado em MgO utilizando DFT

a fim de contribuir com estudos nesse contexto. Para isso, foi calculada a energia de formação de vacâncias, diferença da densidade de cargas eletrônicas, pDOS e análise das cargas de Bader. Concluímos que tanto o suporte quanto o átomo promotor influenciam na formação de vacâncias na borda do sulfeto de molibdênio suportado em MgO. A influência dessas variáveis está em dependência com o tamanho da lamela, proporções de átomos de enxofre de borda e tipo de interação do sulfeto com o suporte. Em geral podemos afirmar que os dois agem de modo a diminuir a energia de formação de vacâncias, contribuindo para a melhora dessa etapa.

Palavras-chave: MoS₂. DFT. Catalisadores Suportados. CUS. HDS.

Abstract

With respect to the reduction of pollutant emission of vehicles, the main process of hydrotreatment is the hydrodesulfurization, HDS, in which the sulfur atom of the organosulfur molecules is adsorbed on the catalyst and reacts with hydrogen forming hydrogen sulfide (H_2S) and heteroatom-free hydrocarbons. The HDS reactions are exothermic and irreversible and their mechanisms involve hydrogenolysis reactions – the break of C-S bond – and the hydrogenation – saturation of double bonds. There are many divergences in the literature about the mechanism of these reactions. The interest about these types of reactions and the heterogenous catalysis in the material field is in constant expansion due to the possibility of producing several types of materials with great applicabilities and inferior costs. The studies about HDS seek the development of catalysts with a higher capacity to promote a more effective removal of sulfur besides the elucidation of their mechanisms. The catalysts more commonly used are compounds which possess MoS_2 structures as the active phase. Even though it has catalytic activity in the bulk structure, the MoS_2 is generally supported on a surface with an extended area, usually oxides such as γ -alumina, which is the most utilized. There are many recent studies reporting the use of other types of oxides such as TiO_2 , silica, zeolites, ZrO_2 , MgO and mixed oxides. In this present work, a proposition of two types of catalyst structures of molybdenum sulfides supported on MgO is done by means of *ab initio* calculations. It is commonly accepted nowadays that the activity of HDS catalysts is greatly related to the existence of anionic vacancies of sulfur located majorly on the edges of the active phase, since the sulfurs of the basal planes are strongly bonded to permit the formation of these vacancies. Taking into account that the vacancy formation is a crucial step for HDS, we sought to obtain more precise structural information to assist the understanding of this reaction step. Thereby, we presented the study of the formation of the coordinative unsaturated sites on the edge of the molybdenum sulfide supported on MgO . Moreover, we discussed about the interaction between the sulfide and the support by varying the amount of the sulfide layers and the presence of the cobalt atom on the edge. Thereby, we sought to provide structural information on the theoretical models of MoS_2 supported on MgO using DFT in order to contribute with studies in this context. In order to do that, we calculated the energy of the vacancy formation, the difference of the charge densities, pDOS and Bader charge analysis. We concluded that the support and the

promoting atoms influence the formation of the vacancies on the edge of the molybdenum supported on MgO. The influence of these variables depends on the size of the layer, the proportions of the sulfur atoms on the edge and the type of the interaction of the sulfide on the support. In short, we can confirm that both act to decrease the energy of the vacancy formation, thus contributing to the improvement of this step.

Keywords: MoS₂. DFT. Supported catalysts. CUS. HDS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representações polimórficas do dissulfeto de molibdênio.....	30
Figura 1.2 – Representação dos tipos de borda existentes na estrutura de MoS ₂ , com o corte gerando a superfície (100).....	30
Figura 1.3 – Ciclo catalítico geral para o mecanismo de hidrogenação para hidrodessulfurização do tiofeno.....	34
Figura 1.4 – Mecanismo de HDS para catalisadores à base de CoMo	35
Figura 1.5 – Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo	35
Figura 1.6 – Diferentes geometrias investigadas para a adsorção na extremidade metálica da superfície. Onde os átomos de molibdênio estão em azul, de enxofre estão em amarelo, de carbono em cinza e de hidrogênio em branco. A demarcação de (A) a (D) se referem ao modelo da primeira adsorção em (1). Os numerados em (2), (3) e (4) se referem a segunda, terceira e quarta formas de adsorção, respectivamente.....	36
Figura 1.7 – Modelos estruturais apresentado por Ionescu, mostrando a diferença de parâmetros e necessidade de tensionamento.....	41
Figura 1.8 – Atividade dos sítios de acordo com a orientação da lamelas do catalisador de HDT.....	42
Figura 1.9 – Estrutura cúbica (tipo-NaCl) do MgO e a supercélula mostrando o corte da superfície (001).....	44
Figura 3.1 – Célula unitária se repetindo através de simetria translacional gerando o sólido cristalino.....	59
Figura 3.2 – Comparação entre uma função de onda considerando todos os elétrons (linha vermelha) com pseudo-funções, uma com a norma conservada (linha verde) e outra ultrasuave (linha azul).....	70
Figura 5.1 – Célula unitária do bulk de MoS ₂ e estruturas propagadas, vistas do plano xy e do plano xz.....	80
Figura 5.2 – Estrutura de bandas para o bulk de MoS ₂	81
Figura 5.3 – Supercélula 4x2x1 de MoS ₂ (100).....	82
Figura 5.4 – Teste de convergência para função em sistemas com comportamento metálico,	

Energia em função de degauss. As siglas representam as seguintes funções: mv = marzari-vanderbilt; mp = methfessel-paxton e fd = fermi-dirac.....	83
Figura 5.5 – Supercélulas de MoS ₂ (100): a)100%S, b)75%S, c) 50%S, d)25%S e e)0%S.....	83
Figura 5.6 – Energia de formação de vacâncias para o sulfeto mássico.....	84
Figura 5.7 – Densidade de Estados projetada para o átomo de molibdênio de borda no sulfeto mássico, pDOS – Mo.....	85
Figura 5.8 – a) Célula unitária do bulk de MgO e b) estrutura otimizada e propagada representando todo o sólido gerado por simetria de translação.....	86
Figura 5.9 – Supercélula 2x4x1 de MgO. a) vista do plano cristalográfico xy e b) vista do plano xz.....	87
Figura 5.10 – Supercélula gerada mostrando em a) o “encaixe” entre as estruturas, em b) a propagação da estrutura vista ao longo do plano cristalográfico xz e c) vista do plano xy.....	88
Figura 5.11 – Sistema MgO-MoS ₂ -1x2x1 com geometrias otimizadas em diferentes graus de concentração de átomos de enxofre de borda.....	90
Figura 5.12 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema MgO-MoS ₂ -1x2x1, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.....	92
Figura 5.13 – Densidade de estados projetada dos átomos de Mo no sistema MgO-MoS ₂ -1x2x1 com diferentes graus de sulfetação.....	94
Figura 5.14 – Energia de formação de vacâncias para o sistema MgO-MoS ₂ -1x2x1. A energia é dada em eV.....	95
Figura 5.15 – Sistema MgO-MoS ₂ -2x2x1 com geometrias otimizadas em diferentes graus de concentração de átomos de enxofre de borda.....	96
Figura 5.16 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema MgO-MoS ₂ -2x2x1, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.....	99
Figura 5.17 – Densidade de estados projetada dos átomos de Mo no sistema MgO-MoS ₂ -2x2x1 com diferentes graus de sulfetação.....	101
Figura 5.18 – Energia de formação de vacâncias para o sistema MgO-MoS ₂ -2x2x1.....	101
Figura 5.19 – Sistema MgO-MoS ₂ -3x2x1 com geometrias otimizadas em diferentes graus de concentração de átomos de enxofre de borda.....	102

Figura 5.20 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}2\times 2\times 1$, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.....	104
Figura 5.21 – Densidade de estados projetada dos átomos de Mo no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}3\times 2\times 1$ com diferentes graus de sulfetação.....	106
Figura 5.22 – Energia de formação de vacâncias para o sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}3\times 2\times 1$. A energia é dada em eV.....	106
Figura 5.23 – Comparativo da energia de formação de vacância no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}n\times 2\times 1$	107
Figura 5.24 – Sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}1\times 2\times 1$ com geometrias otimizadas em diferentes graus de concentração de átomos de enxofre de borda.....	109
Figura 5.25 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}1\times 2\times 1$, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.....	111
Figura 5.26 – Energia de formação de vacâncias para o sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}1\times 2\times 1$. A energia é dada em eV.....	112
Figura 5.27 – Sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}2\times 2\times 1$ com geometrias otimizadas em diferentes graus de concentração de átomos de enxofre de borda.....	113
Figura 5.28 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}2\times 2\times 1$, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.....	115
Figura 5.29 – Energia de formação de vacâncias para o sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}2\times 2\times 1$. A energia é dada em eV.....	116
Figura 5.30 – Sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}2\times 2\times 1$ com geometrias otimizadas em diferentes graus de concentração de átomos de enxofre de borda.....	117
Figura 5.31 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}3\times 2\times 1$, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.....	119
Figura 5.32 – Energia de formação de vacâncias do sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}3\times 2\times 1$	120
Figura 5.33 – Comparativo da energia de formação de vacância no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}n\times 2\times 1$.	121
Figura 5.34 – Comparativo da energia de formação de CUS para os sistemas $\text{MgO-MoS}_2\text{-}n\times 2\times 1$ e $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}n\times 2\times 1$	122
Figura 5.35 – Análise energética de formação de CUS no sistema $\text{Co-MgO-MoS}_2\text{-}n\times 2\times 1$, com $n = 1,2,3$	123

Figura 5.36 – Comparativo da energia de formação de CUS dos sistemas em presença ou não do átomo promotor em MgO-MoS ₂ -nx2x1.....	124
Figura 5.37 – Energia de formação de vacâncias para o sistema Co-MgO-MoO _x S _y -nx2x1.....	125
Figura 5.38 – Comparativo da energia de formação de CUS dos sistemas em presença ou não do átomo promotor em MgO-MoO _x S _y -nx2x1.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais propósitos de processos de HDT encontrados em refinarias.....	27
Tabela 2 – Comparação entre parâmetros geométricos do bulk de MoS ₂ calculados com diferentes pseudopotenciais e parâmetros experimentais.....	80
Tabela 3 – Comparação entre parâmetros geométricos calculados do bulk de MgO com diferentes pseudopotenciais e parâmetros experimentais.....	86
Tabela 4 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema MgO-MoS ₂ -1x2x1. Os valores apresentados são em Å.....	91
Tabela 5 – Cargas de Bader no sistema MgO-MoS ₂ -1x2x1 <i>l(e)</i>	93
Tabela 6 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema MgO-MoS ₂ -2x2x1. Os valores apresentados são em Å.....	97
Tabela 7 – Cargas de Bader no sistema MgO-MoS ₂ -2x2x1 <i>l(e)</i>	100
Tabela 8 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema MgO-MoS ₂ -3x2x1. Os valores apresentados são em Å.....	103
Tabela 9 – Cargas de Bader no sistema MgO-MoS ₂ -3x2x1 <i>l(e)</i>	105
Tabela 10 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema MgO-MoO _x S _y -1x2x1. Os valores apresentados são em Å.....	110
Tabela 11 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema MgO-MoO _x S _y -2x2x1. Os valores apresentados são em Å.....	114
Tabela 12 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema MgO-MoO _x S _y -1x2x1. Os valores apresentados são em Å.....	118

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	21
1.1 - PETRÓLEO - ORIGEM E HISTÓRIA.....	21
1.1.1 - Formação e exploração.....	21
1.1.2 - Produção.....	22
1.1.3 - Petróleo no mundo.....	23
1.1.4 - Petróleo no Brasil.....	24
1.2 - PETRÓLEO: PROCESSO DE REFINO, HIDRORREFINO, HIDROTRATAMENTO E HIDRODESSULFURIZAÇÃO.....	24
1.3 - CATALISADORES PARA HDT.....	28
1.3.1 - Sulfetos de metais de transição – MoS ₂	29
1.3.2 - Hidrodessulfurização (HDS) e mecanismos de reação.....	31
1.3.3 - Modelos para o efeito de sinergia.....	37
1.3.4 - Suportes para catalisadores e sua influência na catálise.....	39
1.3.5 - Óxido de magnésio.....	43
1.3.6 - Catalisadores obtidos da calcinação de hidrotalcitas.....	45
2 - OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	48
3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	49
3.1 - APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	51
3.2 - TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	52
3.3 - EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM.....	53
3.4 - POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO.....	56
3.5 - BASE DE ONDAS PLANAS.....	58
3.6 - REDE RECÍPROCA.....	61
3.7 - AMOSTRAGEM DE PONTOS K.....	63
3.8 - APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	64
3.8.1 - Pseudopotenciais de norma conservada.....	65
3.8.2 - Pseudopotenciais ultrasuaves.....	66

3.9 - INTERAÇÃO DE DISPERSÃO.....	70
3.9.1 - DFT-D	71
3.9.2 - vdW-DF	72
3.10 - ANÁLISE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	73
3.10.1 - Análise de densidade de cargas eletrônicas	73
3.10.2 - Densidade de estados	74
3.10.3 - Análise da Cargas de Bader	75
4 - SUMÁRIO DA METODOLOGIA ADOTADA	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
5.1 - BULK MoS ₂	79
5.1.1 - MoS₂ : superfície (100), supercélula 2x4x1, camada de vácuo	81
5.1.2 - Validação do método: estudo da formação de vacâncias	83
5.1.3 - Análise da densidade de estados projetada para o átomo de molibdênio de borda no sistema mássico – pDOS – Mo	85
5.2 - MgO: BULK E SUPERFÍCIE (001).....	85
5.3 - CONSTRUÇÃO DO MODELOS.....	87
5.4 - SISTEMA MgO-MoS ₂ -nx2x1.....	89
5.4.1 - MgO-MoS₂-1x2x1	89
5.4.1.1 - <i>Análise estrutural do sistema MgO-MoS₂-1x2x1</i>	90
5.4.1.2 - <i>Análise da Diferença de Densidade de cargas eletrônicas no sistema MgO-MoS₂-1x2x1</i>	92
5.4.1.3 - <i>Análise da Cargas de Bader no sistema MgO-MoS₂-1x2x1</i>	92
5.4.1.4 - <i>Análise da Densidade de Estados projetada para Mo (pDOS – Mo) para o sistema MgO-MoS₂-1x2x1</i>	93
5.4.1.5 - <i>Análise energética de formação de vacâncias no sistema MgO-MoS₂-1x2x1</i>	94
5.4.2 - MgO-MoS₂-2x2x1	95
5.4.2.1 - <i>Análise estrutural do sistema MgO-MoS₂-2x2x1</i>	96
5.4.2.2 - <i>Análise da Diferença de Densidade de cargas eletrônicas para o sistema</i>	

<i>MgO-MoS₂-2x2x1</i>	98
5.4.2.3 - <i>Análise das Cargas de Bader no sistema MgO-MoS₂-2x2x1</i>	99
5.4.2.4 - <i>Análise da Densidade de Estados projetada para Mo (pDOS – Mo) para o sistema MgO-MoS₂-2x2x1</i>	100
5.4.2.5 - <i>Análise energética de formação de vacâncias no sistema MgO-MoS₂-2x2x1</i>	101
5.4.3 - MgO-MoS₂-3x2x1	102
5.4.3.1 - <i>Análise estrutural do sistema MgO-MoS₂-3x2x1</i>	103
5.4.3.2 - <i>Análise da Diferença de Densidade de cargas eletrônicas para o sistema MgO-MoS₂-3x2x1</i>	104
5.4.3.3 - <i>Análise das Cargas de Bader no sistema MgO-MoS₂-3x2x1</i>	105
5.4.3.4 - <i>Análise da Densidade de Estados projetada para Mo (pDOS – Mo) para o sistema MgO-MoS₂-3x2x1</i>	105
5.4.3.5 - <i>Análise energética de formação de vacâncias no sistema MgO-MoS₂-3x2x1</i>	106
5.4.4 - Comparativo da energética de formação de vacâncias em função da variação do número de camadas no sistema MgO-MoS₂-nx2x1	107
5.5 - SISTEMA MgO-MoO_xS_y-nx2x1	108
5.5.1 - MgO-MoO_xS_y-1x2x1	108
5.5.1.1 - <i>Análise estrutural do sistema MgO-MoO_xS_y-1x2x1</i>	109
5.5.1.2 - <i>Análise da diferença de densidade de cargas eletrônicas para o sistema MgO-MoO_xS_y-1x2x1</i>	110
5.5.1.3 - <i>Análise energética de formação de vacâncias no sistema MgO-MoO_xS_y-1x2x1</i>	111
5.5.2 - MgO-MoO_xS_y-2x2x1	112
5.5.2.1 - <i>Análise estrutural do sistema MgO-MoO_xS_y-2x2x1</i>	113
5.5.2.2 - <i>Análise da diferença de densidade de cargas eletrônicas para o sistema MgO-MoO_xS_y-2x2x1</i>	114
5.5.2.3 - <i>Análise energética de formação de vacâncias no sistema</i>	

<i>MgO-MoO_xS_y-2x2x1</i>	115
5.5.3 - MgO-MoO_xS_y-3x2x1	116
5.5.3.1 - <i>Análise estrutural do sistema MgO-MoO_xS_y-3x2x1</i>	117
5.5.3.2 - <i>Análise da diferença de densidade de cargas eletrônicas para o sistema MgO-MoO_xS_y-3x2x1</i>	118
5.5.3.3 - <i>Análise energética de formação de vacâncias no sistema MgO-MoO_xS_y-3x2x1</i>	119
5.5.4 - Comparativo da energia de formação de vacâncias em função da variação do número de camadas no sistema MgO-MoO_xS_y-nx2x1	120
5.6 - SISTEMA MgO-MoS ₂ -nx2x1 X SISTEMA MgO-MoO _x S _y -nx2x1: COMPARATIVO DE ENERGIA DE FORMAÇÃO DE VACÂNCIAS.....	121
5.7 - ÁTOMO PROMOTOR DE Co EM SISTEMAS SUPORTADOS.....	122
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	127
REFERÊNCIAS	129
APÊNDICE	135

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

(ASTM)	American Society for Testing and Materials
(HDT)	Hidrotratamento
(HO)	Hidrogenação de olefinas
(HDS)	Hidrodessulfurização
(HDO)	Hidrodessoxigenação
(HDN)	Hidrodessnitrogenação
(HDA)	Hidrogenação de aromáticos
(HDM)	Hidrodessmetalização
(HC)	Hidrocraqueamento
(ISM)	Isomerização
(HC)	Hidrocraqueamento
(HID)	Saturação de olefinas: hidrogenação
(CUS)	Sítios Coordenativamente Insaturados do inglês, Coordinative Unsaturated Sites
(STM)	Microscopia de varredura de tunelamento do inglês, Scanning Tunneling Microscopy
(EXAFS)	Estrutura fina de absorção de Raios-X do inglês, Extended X-Ray Absorption Fine Structure
(IV)	Espectroscopia de Infravermelho
(MEV)	Microscopia de varredura eletrônica
(DRX)	Difração de Raios-X
(MES)	Espectroscopia de Emissão Mössbauer
(EXAFS)	Absorção de Raios X Estendido de Estrutura Fina
(HR-TEM)	Microscopia de Transmissão de Elétrons de Alta Resolução
(HDL)	Hidróxidos Duplos Lamelares
(DFT)	Teoria do Funcional da Densidade do inglês, Density Functional Theory
(LDA)	Aproximação da Densidade Local

	do inglês, Local Density Approximation
(GGA)	Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês, Generalized Gradient Approximation
(DFT-D)	Teoria do Funcional da Densidade com dispersão
(vdW-DF)	Funcional não local tipo van der Waals
(DOS)	Densidade de Estados do inglês, Density of States
(pDOS)	Densidade de Estados projetada do inglês, Projected Density of States
(AIM)	Atoms in Molecules
(mv)	marzari-vanderbilt
(mp)	methfessel-paxton
(fd)	fermi-dirac

1 INTRODUÇÃO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 PETRÓLEO - ORIGEM E HISTÓRIA

Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM) o petróleo é definido como sendo “uma mistura de hidrocarbonetos, de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos” (ASTM, 2011). O petróleo bruto está acompanhado por quantidades variáveis de outras substâncias, tais como água, matéria inorgânica e gases dissolvidos. Uma vez que os constituintes do petróleo, hidrocarbonetos e demais compostos presentes, podem ocorrer nos três estados físicos da matéria em proporções variáveis, forma-se uma dispersão coloidal.

O petróleo, em seu estado natural, não pode ser aproveitado de forma prática para outros fins que não o de fornecimento de energia via combustão, porém sua composição química, baseada em hidrocarbonetos de grande heterogeneidade molecular, abre caminhos para usos industriais especializados e sofisticados. Assim, o petróleo, também chamado de óleo cru, é a principal matéria-prima empregada para produzir os derivados utilizados como combustíveis, lubrificantes e produtos petroquímicos.

A despeito da pequena variação da composição elementar dos petróleos, suas propriedades físicas podem variar bastante de acordo com a proporção dos diferentes tipos de compostos presentes, que podem ser divididos em duas grandes classes:

- hidrocarbonetos propriamente ditos;
- não-hidrocarbonetos: compostos por resinas, asfaltenos e contaminantes orgânicos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos (SPEIGHT, 1991).

1.1.1 Formação e exploração

A idade do nosso planeta, a Terra, é calculada em bilhões de anos. As jazidas de petróleo, não tão idosas, também têm idades fabulosas, que variam de um a quatrocentos milhões de anos. Durante esse período, aconteceram grandes e inúmeros fenômenos, como erupções vulcânicas, deslocamento dos pólos, separação dos continentes, movimentação dos oceanos e ação dos rios,

acomodando a crosta terrestre.

Com isso, grandes quantidades de restos vegetais e animais se depositaram no fundo dos mares e lagos, sendo soterrados pelos movimentos da crosta sob a pressão das camadas de rochas e pela ação do calor. Esses restos orgânicos foram se decompondo até se transformarem em petróleo.

O ponto de partida na busca do petróleo é a exploração, que realiza os estudos preliminares para a localização de uma jazida. Nesta fase é necessária a análise do solo e do subsolo, mediante aplicações de conhecimentos de geologia e de geofísica, entre outros. A geologia realiza estudos na superfície que permitem um exame detalhado das camadas de rochas onde possa haver acumulação de petróleo. Quando se esgotam os estudos e pesquisas geológicas, iniciam-se, então, as explorações geofísicas no subsolo.

A perfuração é a segunda fase na busca do petróleo. Ela ocorre em locais previamente determinados pelas pesquisas geológicas e geofísicas. Para tanto, perfura-se um poço – o Poço Pioneiro - mediante o uso de uma sonda, que é o equipamento utilizado para perfurar poços. Esse trabalho é feito através de uma Torre que sustenta a coluna de perfuração, formada por vários tubos. Na ponta do primeiro tubo encontra-se a broca, que, triturando a rocha, abre o caminho das camadas subterrâneas. Comprovada a existência de petróleo, outros poços são perfurados para se avaliar a extensão da jazida. Essa avaliação é que vai determinar se é comercialmente viável, ou não, produzir o petróleo descoberto. Caso positivo, o número de poços perfurados forma um Campo de Petróleo.

1.1.2 Produção

Revelando-se comercial, começa a fase da produção no Campo. Nesta fase, o óleo pode vir à superfície espontaneamente, impelido pela pressão interna dos gases. Nesses casos temos os chamados Poços Surgentes. Para controlar esse óleo usa-se, então, um conjunto de válvulas. Quando, entretanto, a pressão fica reduzida, são empregados processos mecânicos.

Os trabalhos em mar seguem os mesmos critérios aplicados em terra, mas utilizam equipamentos especiais de perfuração e produção: as Plataformas e os Navios-Sonda.

Junto à descoberta do petróleo pode ocorrer, também, a do Gás Natural. Isso acontece, principalmente, nas bacias sedimentares brasileiras, onde o gás natural, muitas vezes, encontra-se dissolvido no petróleo, sendo separado durante as operações de produção. Tecnicamente se

denomina como Gás Associado ao Petróleo.

Dos campos de produção, seja em terra ou mar, o petróleo e o gás seguem para o parque de armazenamento, onde ficam estocados.

1.1.3 Petróleo no mundo

Não se sabe quando despertaram a atenção do homem, mas o fato é que o petróleo, assim como o asfalto e o betume, eram conhecidos desde os primórdios da civilização. Nabucodonosor usou o betume como material de liga nas construções dos célebres Jardins Suspensos da Babilônia. Os egípcios o usaram para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos o utilizaram para fins bélicos.

Só no século XVIII, porém, é que o petróleo começou a ser usado comercialmente, na indústria farmacêutica e na iluminação. Como medicamento, serviu de tônico cardíaco e remédio para cálculos renais, enquanto seu uso externo combatia dores, câimbra e outras moléstias. Até a metade do século retrasado, não havia ainda a idéia, ousada para a época, da perfuração de poços petrolíferos. As primeiras tentativas aconteceram nos Estados Unidos, com Edwin L. Drake. Lutou com diversas dificuldades técnicas, chegando mesmo a ser chamado de "Drake, o louco". Após meses de perfuração, Drake encontra o petróleo, a 27 de agosto de 1859.

Passados cinco anos, achavam-se constituídas, nos Estados Unidos, 543 companhias entregues ao novo e rendoso ramo de atividades. Na Europa começou, em paralelo à fase de Drake, uma reduzida indústria de petróleo, que sofreu a dura competição do carvão, linhita, turfa e alcatrão - matérias-primas então entendidas como nobres. Naquela época, as zonas urbanas usavam velas de cera, lâmpadas de óleo de baleia e iluminação por gás e carvão. Enquanto isso, no campo, o povo despertava com o sol e dormia ao escurecer por falta de iluminação noturna.

Assim, as lâmpadas de querosene, por seu baixo preço, abriram novas perspectivas ao homem do campo, principalmente, permitindo que pudesse ler e escrever à noite. A invenção dos motores à gasolina e diesel, no século passado, fez com que outros derivados, até então desprezados, passassem a ter novas aplicações. Assim, ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia eficaz. Hoje, além de grande utilização dos seus derivados, com o advento da petroquímica, centenas de novos produtos foram surgindo, muitos deles diariamente utilizados, como os plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes,

explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Com isso, o petróleo além de produzir combustível e energia, passou a ser imprescindível à vida atual.

1.1.4 Petróleo no Brasil

A história do petróleo no Brasil pode ser dividida em três fases distintas:

1º - Até 1938, com as explorações sob o regime da livre iniciativa. Neste período, a primeira sondagem profunda foi realizada entre 1892 e 1896, no Município de Bofete, Estado de São Paulo, por Eugênio Ferreira Camargo.

2º - Nacionalização das riquezas do nosso subsolo, pelo Governo e a criação do Conselho Nacional do Petróleo, em 1938.

3º - Estabelecimento do monopólio estatal, durante o Governo do Presidente Getúlio Vargas que, a 3 de outubro de 1953, promulgou a Lei 2004, criando a Petrobras. Foi uma fase marcante na história do nosso petróleo, pelo fato da Petrobras ter nascido para atender às demandas do mercado, defendida por diversos partidos políticos.

Hoje, sempre voltada para os interesses do País, a Petrobras é uma grande indústria petrolífera, reconhecida e respeitada em todo o mundo.

1.2 PETRÓLEO – PROCESSO DE REFINO, HIDRORREFINO, HIDROTRATAMENTO E HIDRODESSULFURIZAÇÃO

Como já mencionado, o petróleo, em seu estado natural, não pode ser aproveitado de forma prática que não o de fornecimento de energia via combustão. Suas propriedades e sua composição química complexa variam com a localização geográfica de onde foi extraído e lhe confere uma vasta gama de aplicações industriais especializadas e sofisticadas. Sendo assim, para que o óleo bruto se transforme em produtos comercializáveis de alto valor agregado, é imprescindível a utilização de diversas etapas de beneficiamento (TISSOT, 1978).

Assim, para que se tenha o pleno aproveitamento do potencial de utilização do petróleo, torna-se mandatário um cuidadoso planejamento das operações industriais requeridas para o fracionamento das moléculas de interesse, ou para a transformação de moléculas de baixo valor de venda em outras de mercado mais vasto e rentável. A capacidade de lidar com a variabilidade da

matéria-prima e, ainda assim, maximizar os rendimentos de derivados de maior valor agregado será determinante no resultado financeiro da refinaria.

Os diversos processos de refino que podem constituir uma refinaria de petróleo são comumente classificados em função do tipo de transformação que agregam à corrente de entrada, consistindo nos seguintes grupos:

- processos de separação;
- processos de conversão; e
- processos de tratamento.

Alguns outros processos, chamados auxiliares, não agregam propriamente transformação ao petróleo ou às suas frações em si, mas são essenciais ao esquema de refino.

Os processos de tratamento são utilizados para melhorar a qualidade dos derivados. São de natureza química, embora seus objetivos não sejam provocar profundas modificações nas frações, mas sim eliminar os contaminantes presentes e estabilizar quimicamente o produto acabado. Em função das exigências ambientais de uma expressiva redução de contaminantes nos produtos, esses processos tornam-se imprescindíveis ao refino moderno.

O processo de hidrotratamento (HDT) consiste no tratamento de frações de petróleo com hidrogênio, na presença de um catalisador, geralmente sulfetos de metais de transição suportados em óxidos, em presença de átomos promotores ou não, sob condições operacionais definidas (pressão parcial de H_2 , temperatura, velocidade espacial, relação H_2 /carga) em função do objetivo dessa etapa de refino (BRUNET, 2005).

Dependendo da natureza da carga, condições operacionais e tipo de catalisador utilizado nos processos, várias reações são possíveis, sendo algumas tão utilizadas que recebem denominações especiais, como hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodessnitrogenação (HDN) (PRINS, 2006), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrodessmetalização (HDM) e hidrocraqueamento (HC).

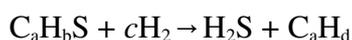
Quando se estuda a melhoria da qualidade de combustíveis como o diesel, os processos de HDS, HDN e HDA assumem especial importância para a obtenção de cargas com baixo teor de impurezas, tornando o combustível mais eficiente e menos agressivo ao meio ambiente.

Então, como já descrito, o hidrotratamento consiste em um importante grupo de processos da indústria do refino do petróleo que tem sido usado amplamente ao longo de 90 anos. A necessidade de estudos nessa área surgiu com o desenvolvimento da indústria automobilística

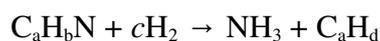
baseada no motor de combustão interna, o qual faz uso de misturas de hidrocarbonetos na faixa de C7-C22. Em meados de 1910, cientistas belgas conseguiram converter carvão em frações líquidas e gasosas aplicando processos de hidrogenação e craqueamento não catalíticos a elevadas pressões e temperaturas. Os hidrocarbonetos gerados nesses processos apresentavam então altos teores de compostos de oxigênio, nitrogênio e enxofre. O hidrotreamento catalítico foi então implementado em 1927 em escala industrial na Alemanha. Atualmente tem se observado que as frações de petróleo obtidas estão cada vez mais pesadas e nesse contexto são obtidas frações com níveis de impurezas cada vez maiores, tornando essencial, a aplicação de algum tipo de processo de purificação com o objetivo não só de garantir aos mercados consumidores combustíveis mais limpos e que atendam as exigências internacionais, mais também preservar os equipamentos das refinarias, os quais são sensíveis a muitas dessas impurezas. Nesse campo de pesquisa tem se destacados muitos trabalhos relevantes (DELMON, 1986; TOPSØE, 1984 e GATES, 1973). Os primeiros processos que surgiram foram os de hidropurificação, os quais consistiam basicamente em remover heteroátomos como S, N, O, V, Ni, etc. de moléculas orgânicas.

Os processos já foram citados, mas podemos descrever de forma mais específica, os mais relevantes:

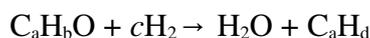
a) Remoção de enxofre: hidrodessulfurização (HDS), degradação em ácido sulfídrico e um hidrocarboneto:



b) Remoção de nitrogênio: HDN, degradação em amônia e um hidrocarboneto:



c) Remoção de oxigênio: HDO, degradação em água e um hidrocarboneto:



Com o desenvolvimento da indústria petroquímica, outros processos também ganham destaque tais como algumas já citadas e outras: degradação de aromáticos: hidrodearomatização (HDA); interconversão de moléculas orgânicas: isomerização (ISM); quebra de ligações C-C: hidrocraqueamento (HC) e saturação de olefinas: hidrogenação (HID). A Tabela 1 apresenta os principais propósitos de processos de HDT encontrados em refinarias. Nestes processos ocorrem numerosas reações muitas vezes complexas, dependendo do tipo de carga e do catalisador empregado. Os processos de purificação pelo uso de hidrogênio são aplicados a praticamente todos as frações de destilados. A eliminação dessas impurezas é requerida por diversos motivos, entre

eles:

- a) Proteger os catalisadores usados em muitos estágios consecutivos em processos de refino;
- b) Redução das emissões de NO_x e SO_x que podem aparecer na combustão de moléculas orgânicas;
- c) Promover a melhoria das propriedades finais dos produtos oriundos das refinarias (cor, cheiro, estabilidade, etc);
- d) Valorizar mais os destilados pesados;

Diversos países da América e da União Européia têm aplicado esforços no controle e prevenção da emissão desses poluentes. Para isso têm sido aplicadas políticas reguladoras das quantidades de compostos tóxicos nos combustíveis oriundos das refinarias.

Tabela 1: Principais propósitos de processos de HDT encontrados em refinarias

HDT	Fração tratada	Principal objetivo
HDS	Cargas de reforma catalítica Diesel Carga de FCC (Fluid Catalytic Cracking) Resíduos Cargas de reforma a vapor	- Evitar envenenamento catalítico - Alcançar especificações ambientais - Evitar liberação de SOX durante a regeneração evitando a corrosão prematura dos equipamento - Alcançar as especificações das frações ou cargas a serem pré-tratadas antes de irem para FCC. - Evitar envenenamento do catalisador
HID	Diesel Querosene, combustível de aviação Cargas de craqueamento	- Hidrogenação de aromáticos para melhorar o índice de cetano - Melhorar ponto de névoa (redução de aromáticos) - Aumento das razões parafina/olefina para aumento da estabilidade evitando a formação de goma.
HDN	Óleos lubrificantes, cargas de FCC e HC	- Evitar envenenamento dos sítios ácidos
HDM	Cargas de FCC e HC	- Evitar deposição metálica e craqueamento não seletivo.

Fonte: ADAPTADO DE TOPSØE *et al.*, (1996).

1.3 CATALISADORES PARA HDT

De modo geral, um catalisador de hidrotratamento, para apresentar bom desempenho, deve possuir alta área específica, diâmetro de poros e porosidade adequados, de forma a facilitar o acesso dos reagentes no interior do sólido; alta dispersão dos componentes ativos para maximizar a atividade catalítica; forma e resistência mecânica adequadas, de forma a proporcionar integridade física durante o seu uso e estabilidade química e térmica para assegurar um tempo de campanha economicamente viável.

Os catalisadores de hidrotratamento são, na maioria dos casos, constituídos de sulfetos de metais de transição do grupo VI (VIB) (Mo, W) promovidos com sulfetos de metais dos grupos IX e X (VIII B) (Ni, Co), suportados geralmente em um óxido (alumina, sílica-alumina, alumina-zeólita, MgO, titânia, óxidos mistos, etc.) e podendo eventualmente conter algum aditivo como fósforo, flúor, boro, etc. Catalisadores mássicos à base de sulfetos de Mo e W em presença de átomos promotores têm sido relatados na literatura de patentes e encontrados no mercado (EIJSBOUTS *et al*, 2007).

É também um consenso na literatura que o uso de sulfetos decorados com metais dos grupos IX e X (CoMo, NiMo, etc.) apresenta um aumento de atividade em relação aos sulfetos individuais (efeito de sinergia). Como apenas uma pequena quantidade desses elementos (Co, Ni) é necessária para se observar a melhoria citada, eles são considerados promotores. Para ambos os promotores, a atividade global de hidrotratamento geralmente aumenta em mais de uma ordem de grandeza, em particular para o HDS, comparando-se com a atividade dos sulfetos individuais. Também se observa que os catalisadores CoMo e NiMo apresentam diferenças de seletividade específica com relação ao HDS, HDN e à hidrogenação. Para cada reação, a ordem na seletividade segue as sequencias a seguir:

- reações de HDA: Ni-W > Ni-Mo > CoMo > Co-W
- reações de HDS: Co-Mo > Ni-Mo > Ni-W > Co-W
- reações de HDN: Ni-Mo \approx Ni-W > Co-Mo > Co-W

Os catalisadores de HDT são preparados na forma de óxidos suportados, que são posteriormente sulfetados. O preparo se dá por impregnação de soluções aquosas de sais de Mo ou

W e Co ou Ni no suporte. Após a impregnação é realizado um tratamento térmico onde se obtêm o catalisador na forma de óxido. A ativação do catalisador se dá pela conversão das fases óxido para a fase sulfetada, pelo tratamento com uma mistura de H_2S e H_2 , ou através do próprio enxofre contido na carga de alimentação (COULIER, 2000).

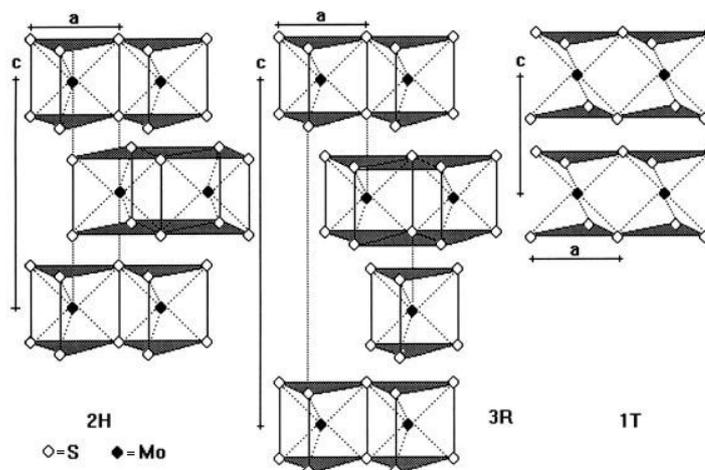
É sabido então, como já mencionado, que um catalisador para HDT é em geral formado pelo sulfeto suportado em óxido, que a forma mássica também apresenta atividade catalítica e que a presença de átomo promotor aumenta a eficiência. Será mostrado de forma mais explicitada, portanto, a respeito de cada sistema em separado.

1.3.1 Sulfetos de metais de transição - MoS_2

O MoS_2 pertence a uma classe de materiais conhecidos como compostos lamelares e ocorre em três modificações polimórficas, 1T, 2H e 3R, como mostrado na Figura 1.1. A fase mais comum (2H) ocorre na natureza na forma de molibdenita. Nas fases 2H e 3R os átomos de molibdênio estão ligados covalentemente a átomos de enxofre numa geometria trigonal prismática regular. Os prismas trigonais estão ligados entre si pelas arestas, produzindo unidades bidimensionais conhecidas como lamelas. Essas lamelas estão conectadas por forças fracas do tipo Van der Waals. Na fase 1T a forma ondulada se deve à distorção da esfera de coordenação octaédrica do centro metálico. A forma do politipo 1T não distorcida está representada na Figura 1.1.

As propriedades dos politipos são diferentes. A fase 1T é condutora enquanto que as fases 2H e 3R são diamagnéticas e semicondutoras. Além das três formas conhecidas de hábito cristalino, o dissulfeto de molibdênio se apresenta na forma amorfa, como nanotubos e esferas de dimensões nanoscópicas semelhantes as estruturas dos fulerenos. A estas estruturas está associada a alta atividade do catalisador (TOPSØE, 1996; LAURITSEN, 2007). O politipo de interesse no nosso trabalho é o 2H, devido à maior descrição do mesmo na área de catálise.

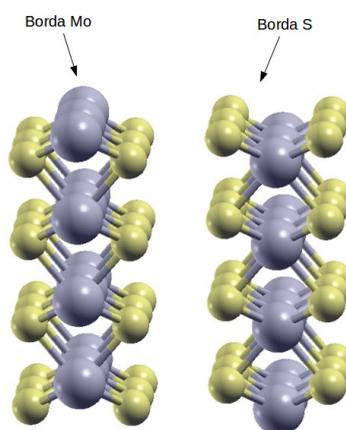
Figura 1.1 – Representações polimórficas do dissulfeto de molibdênio



Fonte: WYPYCH, 2002

Esse material é bem descrito na literatura para as mais diferentes aplicações. Wypych (WYPYCH, 2002) reporta em uma revisão detalhes de síntese, aplicações, uso em lubrificantes sólidos, em baterias, utilização com compostos de intercalação, dentre outros. Essa estrutura também já foi exaustivamente discutida na literatura através de simulação computacional na forma mássica. Ao utilizar a forma mássica, a superfície mais abordada em catálise devido à proporção de sítios ativos é a (10-10), equivalente à (100) por simetria. Ao considerar a superfície gerada, tem-se dois tipos de borda geradas: borda de S e borda de Mo, como mostrado na Figura 1.2.

Figura 1.2 – Representação dos tipos de borda existentes na estrutura de MoS₂, com o corte gerando a superfície (100).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para MoS₂ sem promotores, tem sido mostrado que apenas as bordas e, portanto, não os sítios do plano basal, são ativos. Com a adição de promotores, existe hoje uma grande aceitação na literatura de que os átomos de cobalto ou níquel estão localizados nas bordas das nanoestruturas de MoS₂, formando uma nova fase ativa (estruturas Co–Mo–S e Ni–Mo–S) que seriam as responsáveis pelo aumento da atividade (TOPSØE, 1996; TOPSØE 2007; LAURITSEN, 2007).

Além da formação dos sulfetos mistos (sulfetos mistos Co–Mo ou Ni–Mo), outras fases podem estar presentes como sulfetos mássicos de Ni ou Co e espécies sub-superficiais dos promotores em interação com o suporte. As espécies em forte interação com o suporte geralmente não contribuem para a atividade do catalisador.

De modo geral, considera-se que os sítios ativos para as reações de hidrotratamento estejam associados à formação de vacâncias de enxofre na superfície do catalisador. Tem sido proposto que os átomos localizados nas extremidades dos cristalitos criam sítios novos e mais ativos, por exemplo, gerando sítios ativos na forma de vazios de enxofre no metal. São os chamados sítios coordenativamente insaturados, *CUS*, do inglês “coordinative unsaturated sites” (CHORKENDORFF, 2003).

Quando se trata da formação de CUS deve-se reportar o trabalho de Raybaud *et al* (RAYBAUD, 2000). Eles mostram um estudo detalhado das estruturas do sulfeto de molibdênio no corte de superfície no plano (100) em condições de reação de HDS, bem como a natureza e a concentração dos locais ativos. Também descrevem uma investigação mais precisa da estrutura superficial, composição química e as propriedades eletrônicas da superfície de borda sob condições de trabalho. É descrita a geometria e energia de cada etapa da formação de vacância nos dois tipos de borda.

Apesar da grande quantidade de novas informações adquiridas, a estrutura local das fases ativas, a função catalítica dos componentes da fase ativa e o mecanismo de algumas reações, ainda não estão totalmente esclarecidos.

1.3.2 Hidrodessulfurização (HDS) e mecanismos de reação

A busca por novas tecnologias limpas promoveu o extraordinário interesse atual pela área de materiais relacionada às reações deste tipo e à catálise heterogênea. Esse é um dos ramos mais complexos da Química e está em constante expansão devido à possibilidade de produzir diversos

tipos de materiais de grande aplicabilidade e custos menos onerosos.

Associada à redução das emissões veiculares, a principal reação de interesse no processo de hidrotreamento é a HDS, na qual o enxofre presente nas moléculas organossulfuradas é adsorvido em um catalisador e reage com o hidrogênio, formando sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o hidrocarboneto livre de heteroátomos. As reações de HDS são exotérmicas e irreversíveis, sendo que seu mecanismo envolve reações de hidrogenólise – quebra da ligação C-S – e de hidrogenação – saturação das duplas ligações. Existem divergências na literatura sobre o mecanismo dessas reações (GIRGIS, 1996).

Os estudos sobre HDS buscam o desenvolvimento de catalisadores com maior capacidade para promover uma remoção mais efetiva de enxofre, além de esclarecimentos referentes ao seu mecanismo. O mecanismo desta reação é complicado porque a matéria-prima aplicada na indústria contém numerosos compostos com enxofre. A partir desta reação, reduzem-se hidrocarbonetos que contêm grupos funcionais de enxofre, liberando gás sulfídrico. Contudo, há vários tipos de catalisadores, com uma gama de estudos recentes mostrando diferentes tipos de óxidos como suporte. Isso faz com que mecanismos, caminhos de reação e variáveis de tratamento sigam a especificidade do sistema sulfeto/suporte.

Em geral, os estudos teóricos mostram a atividade da HDS relatada para estruturas com $MoS_2:Co$, com a promoção de átomos localizados em alguma de suas extremidades, obedecendo às condições requeridas para a reação. Experimentos são constantemente realizados, com o objetivo de descobrir o catalisador que apresenta a melhor atividade dentre os materiais analisados. Para a obtenção dos resultados experimentais, utilizam-se técnicas como STM (Microscopia de varredura de tunelamento, do Inglês Scanning Tunneling Microscopy), EXAFS (Estrutura fina de absorção de Raios-X, do Inglês Extended X-Ray Absorption Fine Structure), IV (Espectroscopia de Infravermelho), MEV (Microscopia eletrônica de varredura) e DRX (Difração de Raios-X). Porém esses estudos não desvendam propriedades importantes, visto que na maioria das análises, perde-se a contribuição da interação do sistema suportado com o suporte real, realizando testes apenas em suportes inertes, como ouro, por exemplo.

Houve muitos estudos nos últimos 30 anos sobre catalisadores de HDS. Tais estudos envolvem vários metais, suportes e sua influência na atividade catalítica. Catalisadores de hidroprocessos baseados a partir de sulfetos metálicos de transição foram e são extensamente usados por mais de 60 anos e catalisadores como $Co/Mo/Al_2O_3$ permanecem em uso na indústria.

As zeólitas foram e ainda são largamente utilizadas como catalisadores em reações de catálise ácida na produção de petroquímicos. Entretanto, as dimensões dos seus poros torna seu uso limitado para várias reações que envolvem moléculas grandes predominantes em óleos pesados, como é o caso do petróleo brasileiro. Dessa forma, essas moléculas não têm acesso aos sítios ativos das zeólitas e, com isso, reações como a hidrodessulfurização não ocorrem.

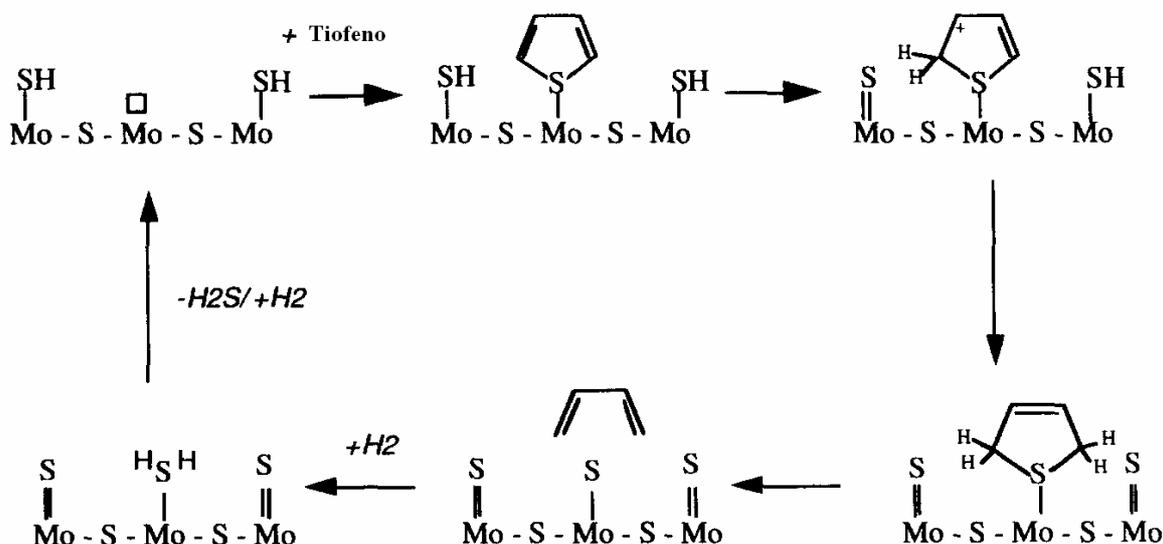
De uma forma geral, o enxofre nos combustíveis apresenta-se na forma de mercaptanas, como o metil mercaptano (CH_3SH), sulfetos, dissulfetos, polissulfetos, tiofenos ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) e gás sulfídrico (H_2S). O óleo diesel que não sofreu hidrotreamento possui tipicamente 1 % (peso) de enxofre e pode causar corrosão em equipamentos, tubulações, *smog* (fumaça + neblina) após sua queima, desativação de outros catalisadores de processos de refino e controle de emissões, implicando em grande prejuízo para indústrias.

Na HDS, muitos compostos podem ser removidos facilmente do petróleo, devido à tecnologia adequada disponível atualmente nas indústrias, sendo eles: tiois (R-SH), sulfetos (R-S-R') e dissulfetos (R-S-S-R'). Contudo, alguns compostos apresentam difícil remoção devido a sua aromaticidade, são eles: os tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos.

A HDS envolve hidrogenação sob condições de elevadas temperaturas e altas pressões, que são adotadas juntamente com procedimentos de segurança industrial das refinarias de petróleo. Ao se formarem os produtos reacionais, ocorre a eliminação do enxofre por meio da formação de gás sulfídrico. O produto resultante e o gás rico em hidrogênio são separados, sendo o hidrogênio reciclado para o reator, no qual ocorre a reação. Por sua vez, o H_2S é direcionado a uma unidade de recuperação de enxofre .

Apesar de um progresso significativo no entendimento do processo de HDS, muitas questões fundamentais relativas aos detalhes do ciclo catalítico e na ação de átomos promotores ainda vêm sendo discutidas. Muitas teorias e modelos se apresentam na literatura, como os mecanismos via hidrogenólise ou dessulfurização direta de enxofre e hidrogenação. NEUROCK *et al.* (NEUROCK, 2007), apresenta um mecanismo geral para HDS do Tiofeno, o mecanismo de hidrogenação. O ciclo geral de reação para esta rota é descrito na Figura 1.3, que envolve a adsorção do tiofeno e hidrogênio, hidrogenação do tiofeno para dihidrotiofeno, ativação da ligação carbono-enxofre, e etapas de remoção de enxofre. Porém, este ciclo é bastante geral e os mecanismos que controlam cada uma dessas etapas ainda não estão bem elucidados.

Figura 1.3 – Ciclo catalítico geral para o mecanismo de hidrogenação para hidrodessulfurização do tiofeno.



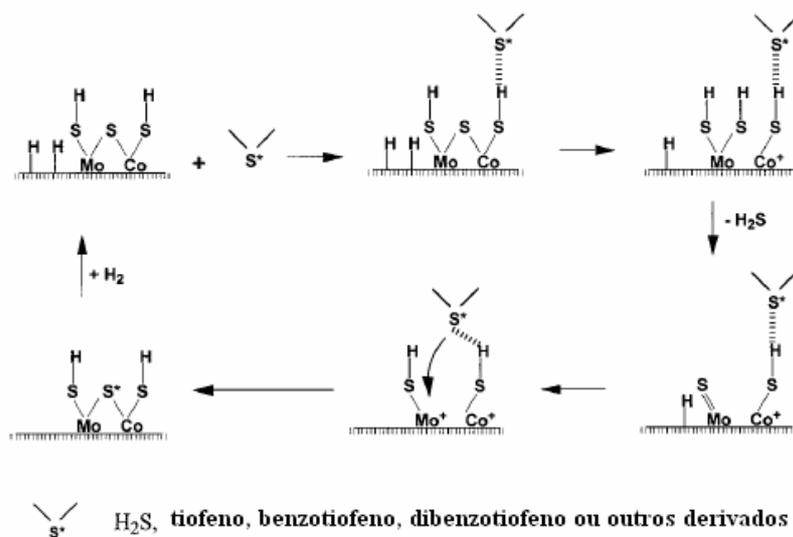
Fonte: NEUROCK, 1997

Por outro lado, WANG *et al.* (2001), propõem outro mecanismo geral (mecanismo de hidrogenólise) para HDS do tiofeno, DBT, DMDBT e seus derivados sobre catalisadores de CoMo e Mo suportados (Figuras 1.4 e 1.5, respectivamente). Segundo esse mecanismo, durante o processo de HDS sobre catalisadores CoMo o átomo de enxofre (S^{*}) (na forma de H₂S, Tiofeno, BenzoTiofeno, DBT ou outros derivados) tende a unir-se ao átomo de Co pela ligação com hidrogênio. A ligação Co – S, que liga os átomos de Co e Mo é fraca e, então, é quebrada. Com o rompimento dessa ligação (Co – S), um grupo SH é formado reagindo com uma molécula de hidrogênio adsorvido e é formado um cátion (Co) na superfície. Os dois grupos SH ligados ao átomo de Mo se rompem para a liberação do átomo de enxofre do sítio ativo na forma de H₂S e, então é formada uma ligação dupla Mo = S. No entanto, pela reação do átomo de S com espécies de hidrogênio adsorvidas, essa ligação dupla se rompe formando um novo grupo SH e um cátion de Mo⁺. Logo, os dois cátions Mo⁺ e Co⁺ exercem forças atrativas para a molécula contendo o átomo de enxofre, extraíndo o átomo de S^{*} ligando os átomos de Co e Mo. Assim, o ciclo desse mecanismo se completa, e uma nova molécula de H₂ se adsorve na superfície para preencher a vacância formada (WANG *et al.*, 2001).

Para o ciclo de HDS sobre catalisador contendo somente Mo (Figura 1.5) segue da mesma forma, porém, a ligação Mo – S é muito forte, mais difícil de romper que em Co – S.

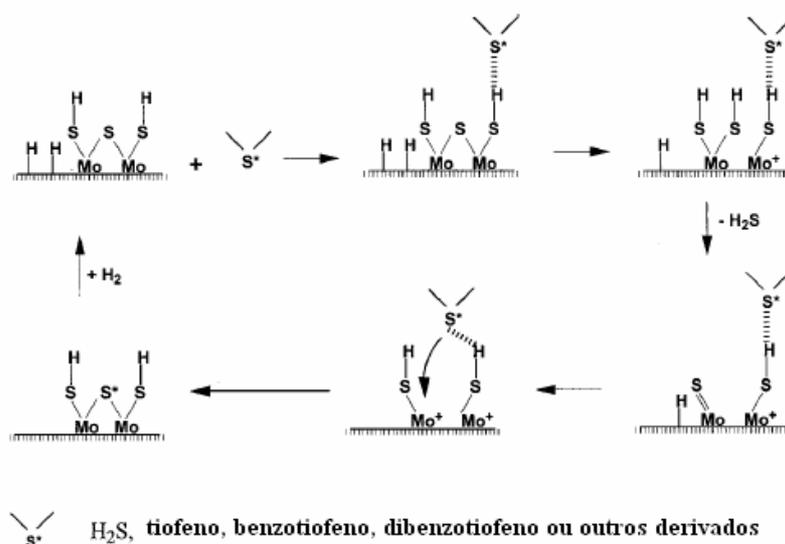
Consequentemente, a taxa de reação de HDS sobre catalisador à base de Mo é mais baixa que para catalisadores CoMo. Portanto, pode-se dizer que o rompimento da ligação Co–S ou Mo–S, talvez, seja a etapa limitante no processo de HDS.

Figura 1.4: Mecanismo de HDS para catalisadores à base de CoMo.



Fonte: ADAPTADO DE WANG *et al.*, 2001

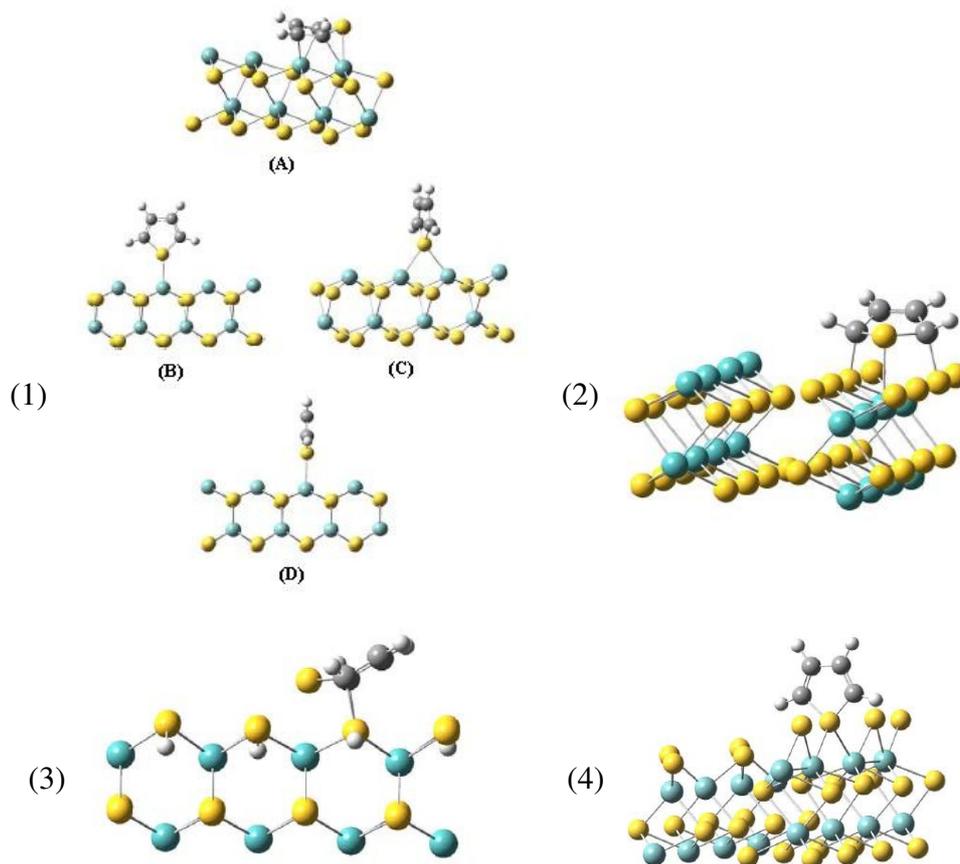
Figura 1.5 : Mecanismo de HDS para catalisadores à base de Mo.



Fonte: ADAPTADO DE WANG *et al.*, 2001

CRISTOL *et al.* (2006), estudaram via cálculos de DFT as formas de adsorção do tiofeno em diferentes superfícies de MoS₂. Esse estudo abordou 4 formas de adsorção, ilustrados na Figura 1.6. A primeira sendo a adsorção do tiofeno na extremidade da fase metálica da superfície; a segunda, a interação do enxofre com a superfície; a terceira, a adsorção nos sítios metálicos sobre diferentes condições de reação e a quarta, a adsorção nos defeitos criados pela reação com o hidrogênio sob condições de redução. Esses defeitos são os já citados sítios coordenados não saturados (CUS).

Figura 1.6 – Diferentes geometrias investigadas para a adsorção do tiofeno na extremidade metálica da superfície. Onde os átomos de molibdênio estão em azul, de enxofre estão em amarelo, de carbono em cinza e de hidrogênio em branco. A demarcação de (A) a (D) se referem ao modelo da primeira adsorção em (1). Os numerados em (2), (3) e (4) se referem a segunda, terceira e quarta formas de adsorção, respectivamente.



Fonte: CRISTOL *et al.*, 2006

Apesar dos vários tipos de adsorção propostos, geralmente é assumido que o HDS procede nesse tipo de sítio na extremidade do MoS₂ (CRISTOL *et al.*, 2006).

Com isso, fica claro que os principais pontos a serem considerados na HDS e que envolvem

diretamente propriedades do catalisador são: os sítios ativos, a adsorção dissociativa do hidrogênio na superfície catalítica, a quimissorção dos compostos organossulfurados no sítio catalítico, a quebra da ligação metal – enxofre, a hidrogenação de ligações insaturadas e a cisão da ligação C-S .

1.3.3 Modelos para o efeito de sinergia

A natureza das fases ativas, promovidas ou não, dos sulfetos de molibdênio e tungstênio dos catalisadores de hidrotratamento tem sido amplamente estudada e publicada em vários artigos de revisão (TOPSØE, 1990; DELMON, 1990; PRINS, 1989)

Como já mencionado, o par de sulfetos NiMo ou CoMo apresenta uma sinergia para a maioria das reações de HDT, uma vez que a atividade do par é superior à soma das atividades dos sulfetos individuais. A intensidade do efeito de sinergia depende do par de sulfetos, da reação em questão e da razão atômica entre os metais.

Diversos modelos e interpretações foram propostos na tentativa de explicar este comportamento, muitos deles contraditórios. Uma síntese dos mesmos pode ser encontrada no artigo de revisão de Topsoe *et al* (1996). Alguns aspectos de dois importantes modelos serão abordados neste trabalho: o modelo de sinergia de contato (DELMON, 1979) e o modelo da fase Co-Mo-S (TOPSØE; CLAUSEN, 1984).

O modelo do sinergismo de contato, também conhecido como “controle remoto”, foi proposto por Delmon *et al.* (DELMON,1979). Esse modelo parte de misturas físicas de sulfetos mássicos de Mo(W) e Co(Ni) para explicar como o sulfeto do grupo VIIIB (Co ou Ni) dissocia o hidrogênio que migra para o cristalito do sulfeto do grupo VIB (Mo ou W) para reagir com a molécula orgânica adsorvida. O efeito promotor do Co é proveniente do contato entre as fases Co_9S_8 e MoS_2 resultando em um “derramamento” de hidrogênio do Co_9S_8 para o MoS_2 , que aumenta a atividade intrínseca do MoS_2 . O hidrogênio ativado não participa diretamente da hidrogenólise ou da hidrogenação, mas cria ou modifica o sítio ativo reduzindo parcialmente a fase sulfeto de molibdênio. Pela teoria da sinergia de contato, dois tipos de espécies ativadas são criados em função do estado de oxidação do cátion de Mo: se os átomos de enxofre são removidos, um CUS é criado e este será o centro ativo da hidrogenação; sob condições de redução mais severas, um grupo MoSH vizinho de um centro CUS é criado e esse pode ser responsável pela atividade para HDS. Bases planas são inativas na adsorção de moléculas e provavelmente insignificantes nas reações de

hidrotratamento.

Já o modelo da fase Co-Mo-S foi proposto por Topsøe *et al.* (TOPSOE, 1996), e é atualmente o de aceitação mais ampla no meio acadêmico e industrial. Com base em dados espectroscópicos, propõe a formação de dois tipos de sulfetos mistos Co-Mo-S, responsáveis pela atividade do catalisador:

Tipo I – possui forte interação com o suporte, sendo desta forma menos ativo; é formado sob condições normais de sulfetação.

Tipo II – fase completamente sulfetada, possui baixa interação com o suporte, sendo, portanto mais ativo; formado sob altas temperaturas de sulfetação ou em condições específicas de preparo de catalisador.

De acordo com este modelo, a fase CoMoS seria formada pela deposição do Co nas bordas dos cristalitos de sulfeto de molibdênio. Topsøe e sua equipe foram os primeiros a identificar, via espectroscopia Mössbauer, a presença desta fase em catalisadores sulfetados, trazendo assim uma evidência física da existência da mesma. No entanto, a fase CoMoS não possui estequiometria fixa, mas cobre uma faixa de razões Co/Mo compatíveis com a acomodação do promotor nas bordas dos cristalitos de sulfeto de molibdênio. A dificuldade de se identificar e caracterizar as espécies presentes durante o “derramamento” de hidrogênio proposto por Delmon e colaboradores seria um dos pontos fracos de sua teoria, embora a consequência deste efeito na atividade catalítica de misturas mecânicas fosse a única explicação possível. Posteriormente, Karroua *et al.* (KARROUA, 1989) mostraram que o efeito de sinergia ocorria também com misturas mecânicas de NiS e CoMo/alumina. Verificou-se também que se as interações entre as estruturas Co–Mo–S e Ni–Mo–S com o suporte de alumina forem minimizadas, obtém-se um aumento significativo na atividade. Essas novas estruturas foram denominadas Co–Mo–S tipo II e Ni–Mo–S tipo II (TOPSØE, 1996).

O procedimento de otimização dessas espécies também ganhou espaço nas pesquisas da área. Foi observado que um aumento da temperatura de sulfetação de 400°C para 600°C resultaria numa diminuição de interação dessas estruturas com o suporte e, portanto, num aumento da atividade catalítica. Hinnemann *et al.* (HINNEMANN, 2005) estudaram a interação das estruturas Co–Mo–S com a alumina e verificaram que nas estruturas do tipo I existem ligações Mo–O–Al, o que modifica suas propriedades catalíticas. Ele propôs então aumentar a temperatura de forma a

minimizar essa interação entre as espécies ativas e o suporte. No entanto, como a forma mais adequada para se obter as estruturas do tipo II não seria o uso de tratamentos a altas temperaturas (pois podem proporcionar a sinterização dos sítios de borda, que são os mais importantes), também foram estudados procedimentos alternativos de preparo e a utilização de aditivos ou agentes quelantes para minimizar a interação entre as espécies metálicas e o suporte. Nesses casos, apesar do favorecimento à formação de sítios do tipo II, observa-se o aparecimento de estruturas MoS₂ em multicamadas (TOPSØE *et al*, 1996).

Nos últimos dez anos, o avanço das técnicas analíticas como Espectroscopia de Emissão Mössbauer (MES), Absorção de Raios X Extendido de Estrutura Fina (EXAFS) , Microscopia de Transmissão de Elétrons de Alta Resolução (HR-TEM) juntamente com a Modelagem Molecular têm esclarecido muito sobre a fase ativa presente nos catalisadores sulfetados de hidrotratamento.

Portanto, é possível que no catalisador real estes dois mecanismos estejam presentes, ou seja, a formação de um sulfeto com promotores que pode ter sua atividade modificada pela ativação de hidrogênio nos sítios adjacentes.

Independente do modelo para efeito de sinergia, sítios ativos envolvidos em reações de hidrotratamento, CUS, são geralmente vistos como vacâncias de enxofre (ou vacâncias aniônicas), e isto tem grande importância na discussão de reações de hidrogenação e hidrogenólise, que ocorrem sobre o mesmo tipo de sítio ou sobre diferentes tipos de sítios.

1.3.4 Suportes para catalisadores e sua influência na catálise

Apesar de possuir atividade catalítica na forma mássica, o MoS₂ geralmente é usado como fase ativa, suportado em uma superfície com extensa área como suporte, geralmente óxidos, sendo a γ -alumina a mais utilizada. (DATYE, 1996; TOPSØE, 2011; SHIMADA, 2003). Existem diversos estudos recentes reportando uso de outros tipos de óxidos, como TiO₂, sílica, zeólitas, ZrO₂, MgO e óxidos mistos.(LI, 2004; CESANO, 2011) Muitos autores questionam o papel do suporte no catalisador.

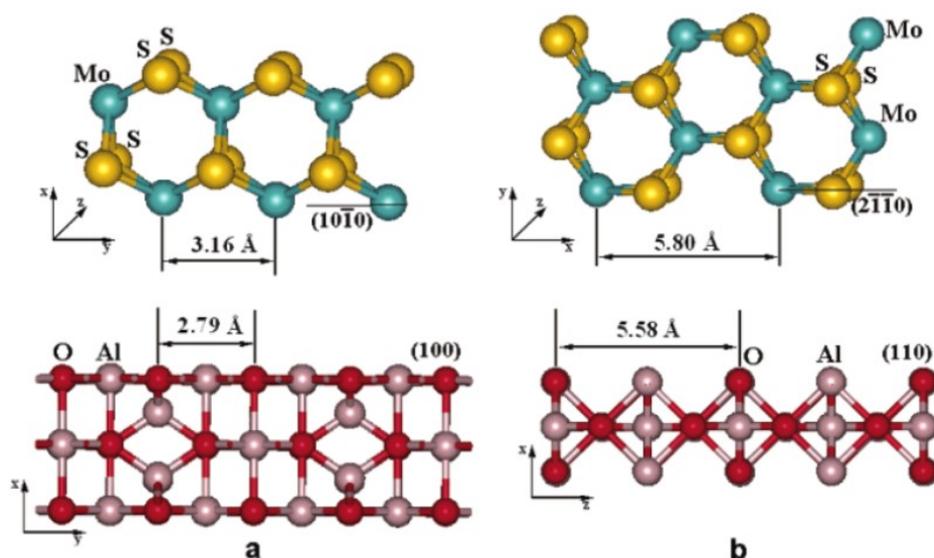
Vít *et al.* (VÍT, 2004) fez o estudo catalítico de HDN e HDS com diferentes sistemas catalíticos suportados. Ao alterar o suporte do sistema, a atividade catalítica para HDS se altera mais em relação à HDN, mas o autor relata que é necessário maiores estudos para explicar esse comportamento. Já outros, questionam o papel do suporte e relacionam sua contribuição às

propriedades texturais. Solis *et al.* (SOLIS, 2007) mostraram que a incorporação de óxidos alcalinos em suportes de óxidos mistos de magnésio e alumínio promove um aumento na estabilidade estrutural. Ramírez (RAMIREZ, 2008) demonstrou que a natureza do suporte é de grande importância para a concepção de catalisadores de hidrotratamento e que dependendo da forma como o sulfeto interage com o suporte, é possível aumentar significativamente as funcionalidades de catalisadores de hidrotratamento. Ramírez afirmou também que a natureza do suporte afeta a sulfetação e dispersão de catalisadores de HDS mesmo quando agentes quelantes são utilizados durante a preparação do catalisador.

Artigos teóricos reportam a dificuldade de resolver e obter estruturas de sistemas de sulfetos suportados em óxidos (TOPSØE, 1996; TOPSØE, 2007; RAYBAUD, 2000). Alguns autores optam por desconsiderar a contribuição do suporte supondo contribuições texturais e de dispersão (TOPSØE, 2007). Para os cálculos e propriedades obtidas nesses artigos citados é coerente fazer esse tratamento, mas não se pode negligenciar a influência do suporte de maneira geral, visto que, conhecendo-se melhor o sistema, pode-se buscar por melhores propriedades e melhor eficiência catalítica.

Ionescu *et al.* (IONESCU, 2003) realizaram um estudo através de cálculos DFT com condições de contorno periódicas, com uma lamela de sulfeto interagindo de diferentes formas em superfícies de gama-alumina. Nesse trabalho ele concluiu que a orientação perpendicular do sulfeto em relação à superfície (100) é a mais estável e para o plano (111) a orientação mais comum das lamelas é paralela. Um ponto a ser levado em conta é que o autor utiliza um modelo de gama-alumina que levanta questionamentos na literatura (FERREIRA, 2013). Outra questão é que os modelos gerados necessitaram de tensionamento para interagir com a superfície devido à diferença de parâmetros de rede, tornando questionável as informações importantes a respeito da interação do sulfeto com a superfície. Alguns modelos deste trabalho estão apresentados na Figura 1.7. A importância desse trabalho se deve ao fato de ser pioneiro em apresentar através de dados teóricos a interação do suporte com o sulfeto, até então negligenciada.

Figura 1.7 – Modelos estruturais apresentado por Ionescu, mostrando a diferença de parâmetros e necessidade de tensionamento.



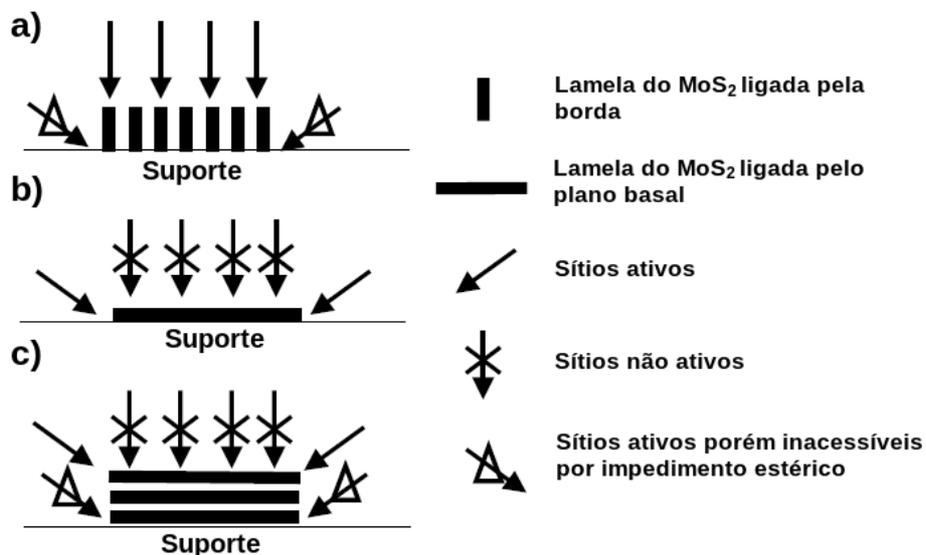
Fonte: IONESCU, 2003.

Apesar dos aspectos questionáveis, os resultados de Ionescu corroboraram com resultados experimentais já existentes. Sakashita *et al.* (SAKASHITA, 1999) investigaram a microestrutura das nanopartículas do catalisador suportadas nos planos (100) e (111). O suporte utilizado na realidade era composto por filmes finos da alumina formados sobre monocristais do espinélio, $MgAl_2O_4$, com as respectivas faces expostas. Independentemente da 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, enquanto no plano (111) a orientação mais comum das lamelas é paralela, condizente com o resultado obtido com os modelos teóricos de Ionescu. Além disso, Sakashita e seus colaboradores mostram que o tamanho das partículas ao longo das lamelas varia entre 1,5 e 2,0 nm, corroborando com o fato de se usar o sulfeto periódico, evitando efeitos de borda.

A orientação do sulfeto no suporte é realmente um dos principais fatores a ser discutido sobre esse tipo de sistema. Shimada (SHIMADA, 2003) mostra através de imagens de TEM as diferentes formas possíveis de orientação e conclui que mais estudos são necessários para determinar como ocorre a estabilização das ligações de borda. Na realidade, seu trabalho traz uma boa revisão da literatura dos anos 90 sobre a questão da relação existente entre a microestrutura do MoS_2 sobre a alumina e a atividade catalítica. Na Figura 1.8, é apresentado um esquema que ilustra

o efeito da morfologia e da orientação do sulfeto interagindo com o suporte e a atividade catalítica da fase ativa.

Figura 1.8 – Atividade dos sítios de acordo com a orientação da lamelas do catalisador de HDT.



Fonte: ADAPTADO DE SHIMADA, 2003

Ninh *et al.* (2011) avaliaram o efeito de diferentes óxidos como suporte para o catalisador NiMoS no processo de HDS. Os óxidos utilizados foram: gama-alumina, SiO₂, ZrO₂ e TiO₂. O autor associou duas técnicas: análise de micrografias de HRTEM a técnica de XPS e obteve a caracterização quantitativa das amostras estudadas. Os resultados obtidos 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 sem promotor, o tamanho médio das lamelas e o empilhamento médio estimados foram 3,7 e 2,8 nm, respectivamente. Para as amostras do catalisador promovido com níquel, foram 3,2 e 2,4 nm, respectivamente. Neste trabalho, Ninh *et al.* concluem 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.

Zdrazil (ZDRAZIL, 2003) mostra um estudo comparativo de sulfeto suportado em gama alumina e MgO. Após síntese, análise de atividade catalítica e obtenção de imagens de TEM, o autor concluiu que a atividade catalítica no sistema de MgO era maior, devido a uma maior dispersão, tamanho e orientação dos slabs. Ao analisar imagens de TEM ele concluiu também que existem placas (lamelas) de sulfeto perpendiculares ou paralelas à superfície e é possível perceber

presença de lamelas perpendiculares isoladas, com comprimento maior que o usual (5 a 10 nm) e altura (slabs ou camadas) entre 1-3 slabs.

Zecchina *et al.* (ZECCHINA, 2011) mostram síntese e caracterização de catalisadores suportados em óxidos, reportando detalhes estruturais e deixa claro a necessidade de um melhor entendimento na formação de vacâncias aniônicas de enxofres na borda. Zechinna *et al.* também mostram através de imagens de TEM que o sulfeto suportado perpendicular ao MgO possui tamanho médio de duas lamelas e um comprimento médio de 50 nm.

Neste trabalho, o estudo mostrado segue a orientação do sulfeto perpendicular à superfície do óxido, levando em conta a maior proporção de sítios ativos, menor impedimento estérico e presença de placas isoladas e em camadas descrita em artigos experimentais citados.

1.3.5 Óxido de magnésio

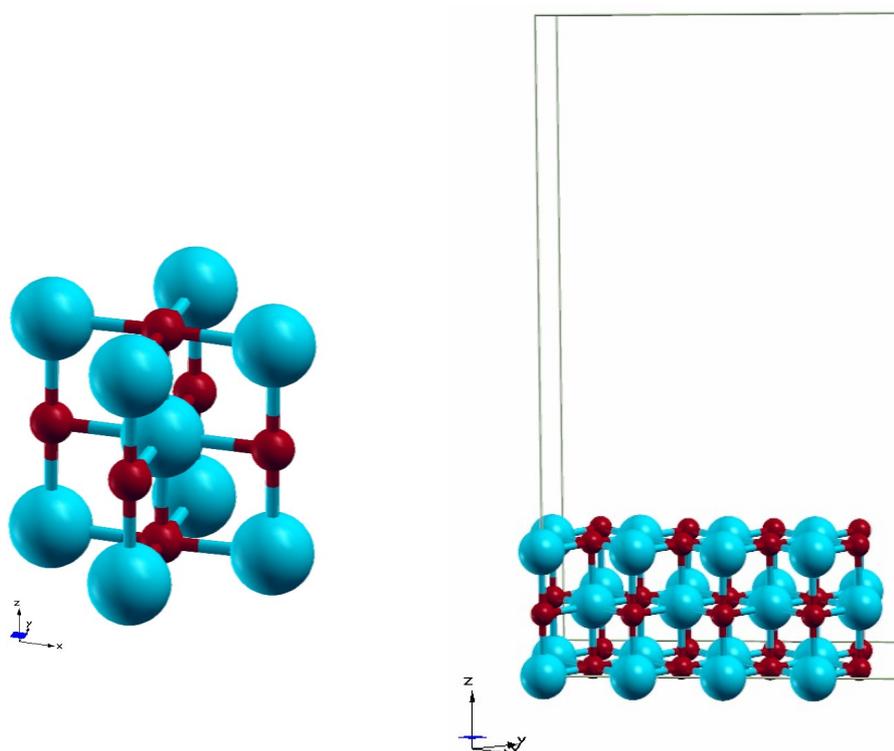
Os óxidos metálicos têm grande aplicação industrial como adsorventes, catalisadores e suporte de catalisadores. Por possuírem uma grande área superficial e alta reatividade nos sítios, caracterizados por defeitos e uma incomum estabilidade dos planos cristalinos, eles possuem alta reatividade (MICHALKOVA, 2004). Desde 1994, o uso de cálculos ab initio para a estrutura de superfícies tem possibilitado o estudo de uma variedade de óxidos (GILLAN, 1996).

A natureza ácida ou básica de óxidos metálicos determina sua atividade catalítica para cada espécie adsorvida. Por conseguinte, a caracterização desta propriedade é de grande importância por estar relacionada diretamente ao processo de fisissorção ou quimissorção. Ademais, os óxidos metálicos, por apresentarem estabilidade térmica e mecânica, são largamente usados em catálise heterogênea (MICHALKOVA, 2007). Um grande número de reações são catalisadas por estes tipos de superfícies, e dependendo da orientação superficial estabelecida para tal, as dissociações e difusões de materiais podem ser diretamente favorecidas estruturalmente (WAGNER, 1999).

O óxido de magnésio é um óxido metálico (óxido alcalino terroso), de simetria cúbica, com uma estrutura relativamente simples, assim como a estrutura do NaCl (HENRICH, 1994). É capaz de formar uma superfície muito estável (001) e, além de apresentar um único estado de oxidação, é composta pelo mesmo número de sítios catiônicos (Mg^{2+}) e aniônicos (O^{2-}) pentacoordenados (ALVIM, 2012). Os sítios de O^{2-} são fundamentalmente básicos, e a química do óxido de magnésio é caracterizada pela sua basicidade. Por esta razão, esta característica do MgO tem sido explorada

na catálise heterogênea básica. É bem conhecido que sólidos de MgO, puros ou dopados, são bons catalisadores de muitos processos químicos (BOLDYREV, 1996). Devido à sua estabilidade estrutural, o MgO é muito utilizado em processos catalíticos industriais que necessitam altas temperaturas de reação. A Figura 1.9 mostra a estrutura do MgO e a superfície (001) exposta.

Figura 1.9 – Estrutura cúbica (tipo-NaCl) do MgO e a supercélula mostrando o corte da superfície (001).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

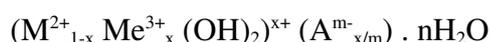
Tendo então a análise do MgO como catalisador, partimos agora para uma breve discussão sobre sua aplicação como suporte para catalisadores. MgO, assim como outros compostos básicos, recebeu atenção especial no uso de catalisadores suportados sobre ele para HDS seletiva de gasolina FCC. Esse óxido é considerado um suporte interessante para MoS₂ em catalisadores de HDS, como uma alternativa para o Al₂O₃ convencional, por duas razões principais: o fato do suporte básico ser favorável para a formação de monocamadas, aumentando a dispersão e também devido ao fato de inibir formação de coque, que ocorre ao longo do catalisadores suportados em Al₂O₃. Uma das principais causas de desativação do catalisador é a formação de coque na superfície do mesmo,

principalmente devido às altas condições reacionais. Coque é uma descrição coletiva de vários tipos de depósitos carbonáceos formados no reator. Estes depósitos podem ter origem pirolítica ou catalítica (FIGUEIREDO, 1989). O coque pirolítico origina-se a partir da quebra térmica da molécula em temperaturas acima de 600°C. O coque promovido por catalisadores é mais complexo e difícil de minimizar. FRENI *et al.* (FRENI, 2002) reportaram quantidades de coque depositadas sobre catalisadores de Ni e Co suportados em MgO muito inferiores às observadas em um catalisador comercial Ni/CaO/Al_xO_y de baixa área superficial. A taxa de deposição de coque foi cerca de 25 vezes maior no catalisador comercial, fato atribuído pelos autores à mudanças nas propriedades eletrônicas dos cristais de Ni devido à presença do MgO. Em um estudo posterior, os autores observaram baixa deposição de coque também para catalisadores de Pd e Rh suportados em MgO em comparação com o catalisador comercial Ni/CaO/Al_xO_y (FRUSTERI, 2004).

O óxido de magnésio possui várias aplicações tecnológicas, como por exemplo, nas indústrias químicas e farmacêuticas, na agricultura e pecuária, seja na sua forma pura ou misturado a outros óxidos, como por exemplo, óxidos mistos de Mg e Al derivados da calcinação de hidrotalcitas, aplicação que será abordada na próxima seção.

1.3.6 Catalisadores obtidos da calcinação de hidrotalcitas

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são hidróxidos duplos com estrutura em camadas, contendo ânions de compensação no espaço interlamelar, e têm fórmula geral (CHENG, 1998):



onde:

M²⁺ : cátions bivalentes, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺

Me³⁺ : cátions trivalentes, Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺

A : ânions de compensação, OH⁻, Cl⁻, NO³⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻

x : razão molar de Me³⁺/(M²⁺ + Me³⁺), geralmente entre 0,20 e 0,33.

Os HDL também são conhecidos como compostos tipo hidrotalcita por causa da hidrotalcita, hidróxido duplo de magnésio e alumínio com ânions carbonatos intercalados, representante mais comum dos HDL. A estrutura dos compostos tipo hidrotalcita é similar à da brucita (hidróxido de magnésio), onde o magnésio está rodeado octaetricamente por seis átomos de oxigênio sob a forma de íons hidroxila. Os octaedros encontram-se ligados através das arestas formando lamelas ou

camadas bidimensionais infinitas que se encontram empilhadas face a face e ligadas por interação de hidrogênio (TICHIT, 1995). Os HDL são obtidos a partir da substituição, de alguns cátions Mg^{2+} da brucita por cátions trivalentes, resultando uma camada bidimensional infinita que apresenta uma carga positiva por cada cátion trivalente. A neutralidade elétrica desta estrutura é conseguida pela presença dos ânions de compensação localizados no espaço entre as camadas junto com moléculas de água (ROELOFS, 2001).

O método mais comumente utilizado na síntese dos compostos tipo hidrotalcita é a co-precipitação à temperatura constante, na qual todos os cátions precipitam simultaneamente em condições de supersaturação. O tempo e a temperatura de envelhecimento do gel de síntese determinam a morfologia, o tamanho e a perfeição dos cristais, bem como sua área específica.

A decomposição térmica de hidróxidos duplos lamelares, tais como as hidrotalcitas, conduz quase sempre a uma mistura óxido-hidróxido dos metais com características medianamente básicas. Outras propriedades interessantes desses óxidos mistos são:

- alta área específica;
- interdispersão homogênea dos elementos termicamente estáveis, de modo que, sob condições de redução, são formados cristais de metal muito pequenos e estáveis;
- efeito sinérgico entre os elementos, devido à interdispersão, favorecendo, por exemplo, o desenvolvimento de propriedades básicas e, dependendo dos cátions metálicos presentes, redox;
- efeito memória, o qual permite a reconstrução da estrutura original pelo contato com soluções contendo vários ânions ou com a umidade do ar.

O tratamento térmico dos compostos tipo hidrotalcita sob fluxo de ar induz à desidratação, à desidroxilação e às perdas de ânions de compensação, originando um óxido misto com estrutura típica de MgO . Assim, eles podem ser usados como precursores para a preparação de óxidos ou suas misturas cataliticamente ativas e com propriedades básicas.

Catalisadores obtidos por calcinação das hidrotalcitas de Mg/Al têm potencial para substituir as bases mais comuns usadas na indústria, tais como hidróxidos ou carbonatos de metais alcalinos, sais de amônio ou aminas, dentre outros. Estes catalisadores sólidos apresentam também a vantagem de serem separados facilmente da mistura reacional, podendo ser reutilizados.

As aplicações em catálise dos óxidos mistos obtidos a partir das hidrotalcitas na forma $Mg-Al$ incluem reações catalisadas por bases, tais como: condensação aldólica de aldeídos e cetonas, condensação do grupo carbonila com compostos apresentando grupos metilênico ativado

(reação de Knoevenagel) e condensação de Claisen-Schmidt, adições de Michael, alquilação de dicetonas e fenóis, epoxidação de alcenos ativados com peróxido de hidrogênio e a glicerólise de gorduras para fabricação de monoglicerídeos. Além disso, é reportado o emprego de óxidos obtidos a partir de compostos tipo hidrotalcita em reações de hidrogenação (formas Ni-Al, Zn-Cr, Cu-Zn-Al(Cr) e Cu-Co-Al(Cr)), de reforma catalítica de metano ou de hidrocarbonetos e na síntese de metanol e de álcoois superiores (forma Ni-Al).

Ultimamente têm sido desenvolvidas aplicações promissoras no campo da química fina e de intermediários. Como exemplos podem ser citados a produção do citronil (usado nas indústrias de perfumaria e sabões), das pseudoiononas (usadas na síntese das iononas, empregadas nas indústrias de aromas e perfumes), das chalconas e flavonóides (para a indústria farmacêutica) e dos fenóis alquilados (intermediários orgânicos). Estas argilas aniônicas encontram também uso como precursores de catalisadores para a polimerização de β -lactona e óxido de etileno e como suportes para catalisadores em reações de hidrogenação.

As propriedades ácido-básicas e, conseqüentemente, o desempenho catalítico dos óxidos mistos de Mg e Al dependem da composição química e das condições do tratamento térmico empregado na decomposição do precursor, sendo a faixa entre 450°C e 527°C aquela que produz os óxidos mistos mais ativos. Com relação à composição química, o valor ótimo para a relação Mg/Al depende da força e da densidade total de sítios básicos requeridos para ativar cada reagente em particular.

As misturas de óxidos derivados das hidrotalcitas foram empregadas também como catalisadores ou suportes de catalisadores em reações de oxirredução pela incorporação de metais com propriedades redox na estrutura das hidrotalcitas. Este é o caso do uso de catalisadores à base de hidrotalcitas na oxidação seletiva de hidrocarbonetos. A combinação das propriedades básicas e redox tem permitido o desenvolvimento de novas aplicações das hidrotalcitas como catalisadores ambientais, especialmente no campo da purificação de gases. A atividade de alguns óxidos mistos derivados da hidrotalcita já foi mostrada na remoção de SO_x , NO e N_2O .

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

O objetivo central do trabalho é propor via simulação computacional modelos de estruturas de sulfeto de molibdênio suportado em MgO. Com isso, obter a análise da formação de vacâncias nas bordas, a influência do tamanho do sulfeto, variando de 1 a 3 monocamadas e obter informações a respeito da presença do suporte. Além disso, é objetivo também do trabalho obter modelos com substituição de um átomo de molibdênio de borda por um átomo de cobalto para simulação de sistemas com átomo promotor. Para atingí-lo, os seguintes objetivos específicos foram seguidos:

2.1) Estudo das estruturas de MoS₂ e MgO na forma bulk e respectivas propriedades.

2.2) Estudo da formação de vacâncias no sulfeto de molibdênio na forma mássica, ou seja, a forma não suportada, para validação de metodologia.

2.3) Estudo de dois tipos de modelos de sulfeto de molibdênio suportado em óxido de magnésio, variando a proporção dos átomos de enxofre de borda. Um dos modelos apresenta o sulfeto de molibdênio interagindo com o suporte através da ligação Mo-O e o outro sugere a simulação de um modelo advindo de sulfetação parcial, contendo no sulfeto uma fina camada de átomos de oxigênio que se ligam aos átomos de magnésio do suporte.

2.4) Substituição de átomo de cobalto para obtenção de estruturas e propriedades de sistemas do tipo CoMoS suportado, também variando a proporção de enxofre.

Com os resultados dos quatro processos é possível inferir o modelo mais estável do ponto de vista da energia eletrônica e é possível prever a proporção de enxofre superficial dominante em cada sistema com diferentes tamanhos de camadas.

O conhecimento gerado no estudo visa fornecer informações importantes para a literatura. Com modelos simulados de estruturas de difícil caracterização é possível prever propriedades importantes e com isso poder modificar etapas do processo de catálise visando uma melhor eficiência no processo de HDS.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Simulações computacionais, aliadas com o desenvolvimento de algoritmos mais eficientes e o rápido avanço tecnológico na área de computação, permitem que atualmente diversos processos físicos e químicos sejam tratados detalhadamente num nível microscópico de forma muito acurada. Elas podem fornecer informações sobre situações nas quais resultados analíticos não podem ser obtidos, ou ainda, nas quais dados experimentais não são viáveis (ou os dados são escassos), sendo portanto de grande importância para predições de novos fenômenos. Além disso, as simulações têm um papel fundamental para auxiliar na interpretação de resultados experimentais.

Outra área de grande interesse que se beneficia das simulações é o estudo de sistemas físicos à temperatura finita (diferente do zero absoluto). Dessa maneira pode-se estudar situações nas quais se deseja entender o comportamento do sistema em função da temperatura, como por exemplo, entender transições de fase. Também pode-se usar as simulações para fazer uma amostragem do espaço de fase e gerar configurações “características” de sistemas desordenados, como líquidos ou amorfos.

A qualidade dos resultados das simulações computacionais está basicamente relacionada ao método utilizado para o cálculo das energias/forças do sistema. Tradicionalmente, potenciais empíricos têm sido utilizados para a descrição da interação entre as partículas nessas simulações. Geralmente, esses potenciais são funções das coordenadas intermoleculares e podem incluir termos de interação entre pares, três corpos e de ordens superiores, dependendo da natureza das interações e ligações químicas nos sistemas e sendo determinados por parâmetros empíricos (isto é, obtidos dos experimentos). A utilização desses potenciais permitiu o estudo de diversos sistemas como sólidos, líquidos, sistemas biológicos incluindo proteínas, membranas, etc.

A vantagem dos potenciais empíricos é que eles são calculados rapidamente quando comparados com simulações *ab initio*. Dessa forma, é possível realizar simulações de sistemas maiores e/ou por mais tempo. Entretanto, como esses potenciais são construídos para descrever com precisão o sistema próximo a certas configurações, não há nenhuma garantia de que a descrição seja igualmente boa em outras configurações muito distintas dessas. Isto é, há pouca transferabilidade do potencial e preditibilidade de novos fenômenos. Dessa forma, para ter um avanço nas simulações muitas vezes é necessário o uso da metodologia *ab initio*.

Por simulações *ab initio*, ou de primeiros princípios, estamos nos referindo a simulações em

que os resultados são obtidos pelas hipóteses e equações básicas da mecânica quântica, e os únicos parâmetros utilizados são a carga, massa e constantes fundamentais. Em diversos estudos utilizando essas simulações, novos fenômenos físicos e mecanismos microscópicos foram elucidados, os quais não seriam possíveis de se obter utilizando apenas potenciais empíricos.

Em princípio, para estudar sistemas de forma ab initio seria necessário apenas informar a composição do sistema (número atômico dos átomos constituintes) e resolver a equação da mecânica quântica (equação de Schrödinger no caso não-relativístico).

A resolução da equação de Schrödinger independente do tempo permite determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1)$$

onde E é o auto valor de energia, o conjunto de variáveis (\vec{r}) representa o conjunto de $\{\vec{r}_i, \sigma_i\}$ de variáveis espaciais e de spin e $\psi(\vec{r})$ é a função de onda do sistema. Uma vez conhecida $\psi(\vec{r})$, todas as propriedades do sistema descritas por ela podem ser em princípio obtidas.

O Hamiltoniano do sistema apresenta o seguinte formato:

$$\begin{aligned} \hat{H} = \sum_i^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \sum_i^P \frac{-\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 + \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_i^N \sum_j^P \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \sum_{i,j}^P \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \\ = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-e} + \hat{U}_{n-n} \end{aligned} \quad (2)$$

onde m e M são a massa do elétron e do núcleo, e a carga fundamental do elétron, Z a carga do núcleo, e \vec{r}_i e \vec{R}_i correspondem às coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. Os termos \hat{T}_e , \hat{T}_n , \hat{U}_{e-e} , \hat{U}_{n-e} , \hat{U}_{n-n} , são o operador de energia cinética dos elétrons, operador de energia cinética dos núcleos, operador de energia potencial repulsiva entre os elétrons, operador de energia potencial de atração entre os núcleos e os elétrons, operador de energia potencial repulsiva entre os núcleos, respectivamente.

O termo \hat{U}_{n-e} , é o responsável pela interação atrativa no sistema, e acopla os movimentos eletrônicos e os nucleares. Neste caso, a equação de Schrödinger (equação 1) não apresenta solução analítica, a menos que se trate de um sistema formado por um átomo

hidrogenóide (H ou H_2^+), caso em que há apenas um núcleo e um elétron. O Hamiltoniano mostrado na equação 2 apresenta a descrição de um sistema de N elétrons interagindo entre si e com M núcleos, que também interagem entre si. A solução exata para esse problema acoplado é inexistente, logo são necessárias aproximações para viabilizar o seu emprego em sistemas reais. Uma das aproximações mais importantes é a de Born-Oppenheimer. Em seguida serão apresentadas as equações de Kohn-Sham e as duas aproximações que possibilitam suas soluções: aproximações dos potenciais de troca e correlação, e o pseudopotencial.

3.1 APROXIMAÇÃO DE BORN- OPPENHEIMER

O núcleo dos átomos tem uma massa muito superior à massa dos elétrons. Portanto, a velocidade dos elétrons é muito maior do que a velocidade dos núcleos, de forma que os elétrons reagem quase que instantaneamente ao movimento dos núcleos. Assim, a Aproximação de Born-Oppenheimer serve para desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, podendo-se considerar que o movimento eletrônico ocorre num campo nuclear fixo (Born e Oppenheimer, 1927).

Os elétrons são considerados os responsáveis pela energia cinética do sistema e estão sujeitos à energia potencial devido às interações elétron-elétron e a energia potencial externa, devido aos núcleos. Neste esquema a energia cinética dos núcleos, \hat{T}_n , pode ser desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos \hat{U}_{n-n} é constante, logo o hamiltoniano será dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{U}_{n-n} \quad (3)$$

onde o hamiltoniano eletrônico é:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-e} \quad (4)$$

Com essa consideração, o problema de um sistema de núcleos e elétrons é reduzido ao estudo de um conjunto de elétrons interagentes que se movem sob o efeito de um potencial externo, $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, devido a presença dos núcleos fixos. Cabe, então, resolver a seguinte equação:

$$\hat{H}_{el}\psi(\vec{r}_e) = E_{el}\psi(\vec{r}_e) \quad (5)$$

A função de onda $\psi(\vec{r}_e)$ dependerá parametricamente das coordenadas dos núcleos e explicitamente das coordenadas dos elétrons, isto é,

$$\psi(\vec{r}_e) = \psi(\vec{r}_e; \vec{R}_n) \quad (6)$$

Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer a equação de Schrödinger acima só é resolvida analiticamente para sistemas monoelétrônicos, pois resolver a equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos é impossível devido ao acoplamento de coordenadas eletrônicas. Desta maneira, se faz necessário recorrer a outras aproximações, a fim de se tornar viável a resolução de sistemas com elétrons interagentes (FIOLHAIS, 2003).

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Na DFT (Density Functional Theory) a idéia básica é que todas as quantidades físicas de sistemas de muitos corpos podem ser consideradas como funcionais da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ao invés de considerar a função de onda de muitas partículas ψ . Dessa maneira, o problema de $3N$ variáveis é reduzido a um de apenas três variáveis; o que reduz consideravelmente o tempo computacional. Em princípio, essa teoria é capaz de fornecer as propriedades do estado fundamental exatamente, porém na prática é necessário introduzir algumas aproximações. No entanto, mesmo a mais simples delas já fornece resultados com boa acurácia para diversos sistemas.

Essas características da DFT a tornaram um dos métodos mais utilizados nas últimas décadas na descrição da estrutura eletrônica da matéria. Os cálculos baseados em DFT permitem tratar, realisticamente, problemas como: energia de ligação e de vibração de moléculas e sólidos; impurezas em sólidos; determinação do arranjo espacial dos átomos em uma superfície, etc.

A partir das idéias dos trabalhos de Thomas e Fermi da década de 1920, Hohenberg e Kohn, em 1964, consolidaram a teoria do funcional da densidade na forma como é conhecida atualmente por meio de dois teoremas. O primeiro deles estabelece que a função de onda do estado fundamental ψ_0 é um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$, isto é, $\psi_0 = \psi[\rho_0]$; e é univocamente determinada por essa. Assim, como ψ_0 pode ser obtido a partir de ρ_0 e

vice-versa, essas duas grandezas são equivalentes e contêm exatamente as mesmas informações do sistema físico considerado.

Como consequência do primeiro teorema temos que o valor esperado de qualquer observável relacionado ao estado fundamental também é um funcional de ρ_0 . A equação 4 pode ser escrita:

$$H_e = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (7)$$

A energia eletrônica do sistema é dada por:

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \psi_i | \hat{H}_e | \psi_i \rangle = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (8)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{F}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (9)$$

onde $\hat{F}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ é conhecido como funcional universal, válido para qualquer sistema isoeletrônico independente do potencial externo. Portanto, a densidade do estado fundamental ρ_0 determina todas as propriedades eletrônicas do sistema. O segundo teorema de Hohenberg e Kohn torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Assim, para que a energia seja minimizada, ela deve satisfazer a equação variacional:

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} = 0 \quad (10)$$

Por estes teoremas, a DFT é uma teoria exata. Entretanto, a forma de $\hat{F}[\rho(\vec{r})]$ continua desconhecida.

3.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

A chave para o uso dos métodos DFT em química computacional é a introdução de orbitais para exprimir a densidade, feita por Kohn e Sham. Seu princípio é o de separar o funcional para a parte cinética na soma de dois termos, um que pode ser calculado exatamente, e outro constituído

por um pequeno termo de correção que inclui os efeitos de muitos corpos. Descrevendo de forma mais detalhada, temos que a equação 9 foi tratada por Kohn e Sham (KOHN, 1965). Com isso foi possível transformar um problema de muitos corpos em vários de um único corpo que se move num potencial efetivo, determinado apenas pela densidade do estado fundamental. Com isso, na aproximação de Kohn-Sham, a energia cinética $\hat{T}_e[\rho(\vec{r})]$, como já mencionado, pode ser dividida em duas partes: uma representando a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$ e uma outra que descreve os efeitos de correlação $\hat{T}_c[\rho(\vec{r})]$. Já o potencial elétron-elétron $\hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})]$, também pode ser escrito como uma soma de dois termos: $\hat{U}_H[\rho(\vec{r})]$ e $\hat{U}_x[\rho(\vec{r})]$, onde o primeiro descreve a interação coulombiana entre os elétrons e o segundo termo a interação de troca.

A partir desta descrição, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade:

$$E[\rho(\vec{r})] = \underbrace{\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{T}_c[\rho(\vec{r})]}_{\hat{T}_e[\rho(\vec{r})]} + \underbrace{\hat{U}_H[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_x[\rho(\vec{r})]}_{\hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})]} + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11)$$

Incluindo todos os efeitos de muitos corpos ($\hat{T}_c[\rho(\vec{r})]$ e $\hat{U}_x[\rho(\vec{r})]$), em um único termo $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, chamado de potencial de troca e correlação, tem-se:

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_H[\rho(\vec{r})] + \hat{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (12)$$

O funcional acima está associado com um sistema de elétrons que não interagem entre si, pois o termo $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$ não corresponde à energia cinética do sistema real, difícil de ser calculada por causa dos efeitos de muitos corpos. As correções da energia cinética real de um sistema interagente (correlação eletrônica), juntamente com efeitos de troca estão reunidos no termo $\hat{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

A forma explícita de $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$ em termos de $[\rho(\vec{r})]$ não é conhecida mesmo para a parte não interagente da energia cinética. Uma alternativa é escrevê-lo em termos de orbitais de partículas simples de um sistema não interagente, os orbitais de Kohn-Sham $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$:

$$\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{KS} *(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i^{KS}(\vec{r}) d^3 r \quad (13)$$

A energia cinética total é a soma das energias cinéticas individuais, pois se trata de partículas não interagentes. Como todos os $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$ são funcionais de $[\rho(\vec{r})]$, a expressão para $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$ é explicitamente um funcional do orbital e implicitamente da densidade eletrônica, ou seja, $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] = [\phi_i^{KS}(\rho[\vec{r}])]$.

Para um sistema de elétrons não interagentes a densidade do estado fundamental é representada como uma soma sobre os orbitais de um único elétron:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i^{KS}| \quad (14)$$

onde i é o índice da banda do estado não interagente e f_i é a ocupação do estado de acordo com a distribuição de Fermi-Dirac. As funções de onda $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$ são as soluções da equação de Schrödinger para uma partícula.

A equação (10) é formalmente exata. Sua condição de minimização é:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial \hat{T}_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial \hat{U}_H[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial \hat{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial \hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \\ &= \frac{M \hat{T}_s[\rho(\vec{r})]}{M \rho(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (15) \end{aligned}$$

Ou de forma análoga,

$$0 = \frac{\partial \hat{T}_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) \quad (16)$$

onde $v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r})$ é o potencial efetivo devido a todos os elétrons e ao potencial externo. Com isso, é possível calcular a energia do sistema resolvendo a equação 17 que tem o formato da equação para partículas independentes:

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \hat{V}_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right) \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (17)$$

que é conhecida como equação de Kohn-Sham.

Resumindo, as equações de Kohn-Sham são a base das aplicações práticas de DFT. Elas são equações do tipo Schrödinger de uma partícula, ou seja, transformamos o problema de N partículas em N problemas aproximados de uma partícula que podem ser resolvidos. Os potenciais da equação de Schrödinger que dependem da densidade não tem solução direta e devem ser resolvidos por um método auto-consistente seguindo os seguintes passos:

1. inicia-se com uma função tentativa para construir a densidade eletrônica inicial;
2. a partir desta densidade eletrônica, calculam-se os potenciais $v_H(\vec{r}), v_{xc}(\vec{r})$;
3. resolve-se a equação 17 para obter as funções de onda $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$;
4. a partir das funções de onda, calcula-se um novo valor para a densidade eletrônica com a equação 14;
5. retorna-se ao passo 2, repetindo o processo até que a convergência seja atingida, dentro de um certo critério.

A repetição deste processo até que se alcance a convergência, ou seja, até que a densidade eletrônica não sofra mais alteração significativa de uma interação para a seguinte, é um processo iterativo chamado método do campo auto-consistente (Self-Consistent Field, ou SCF), e é usado em praticamente todos os métodos de cálculo de estrutura eletrônica. Os dois critérios de convergência mais comuns baseiam-se nas diferenças das energias totais ou das densidades para duas iterações sucessivas. Em outras palavras, quando $|E^{(i)} - E^{(i-1)}| < \delta_E$ ou $|\rho^{(i)} - \rho^{(i-1)}| < \delta_\rho$ em que $E^{(i)}$ e $\rho^{(i)}$ são os valores da energia total e da densidade para a iteração i , e δ_E e δ_ρ são tolerâncias definidas.

Então, toda a complexidade do problema real de muitos corpos foi transferida para o potencial de correlação e troca, que é desconhecido.

3. 4 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO

O formalismo de Kohn-Sham trata exatamente a maioria das contribuições da energia eletrônica de um sistema atômico, molecular ou um sólido, incluindo a parte não interagente da

energia cinética. As partes desconhecidas são transferidas para o funcional de correlação e troca. Uma vez que não são conhecidas expressões exatas para o funcional \hat{E}_{xc} , todo o esforço de se aplicar o esquema de Kohn- Sham (KS) como uma ferramenta para se obter o domínio da equação de Schrödinger faz sentido somente se aproximações explícitas a este funcional são disponíveis. A qualidade do funcional da densidade depende somente da precisão da aproximação escolhida para o funcional da energia de troca e correlação. Portanto, a questão de se encontrar melhores aproximações para a troca e correlação é um dos pontos centrais da DFT e como resultado, uma coleção de funcionais foram gerados e aplicados. Dentro destas aproximações, estão a aproximação da densidade local (Local Density Approximation – LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (generalized gradient approximation – GGA).

Na aproximação da Densidade Local é considerado que a densidade próxima a um ponto \mathbf{r} varia de forma lenta e devido a esse fato pode-se tratar o gás de elétrons não homogêneo (sistema real) como localmente homogêneo. A energia \hat{E}_{xc} neste ponto é dada por:

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d^3 r = \int \rho(\vec{r}) (\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))) d^3 r \quad (18)$$

onde $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por elétron. O termo $\varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ é dado pela equação:

$$\varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{(1/3)} (\rho(\vec{r}))^{1/3} = \frac{-0,4582}{r_s(r)} \quad (19)$$

onde a densidade $\rho(\vec{r})$ é escrita em função do raio de Wigner-Seitz, $r_s(r)$:

$$r_s(r) = \left[\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right]^{1/3} \quad (20)$$

Não existe uma forma explícita para o termo $\varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ como funcional da densidade. Nesse caso, $\varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ pode ser obtido a partir de resultados de cálculos de Monte Carlo Quântico, como os realizados por Ceperley e Alder (CEPERLEY, 1980) e parametrizado por

Perdew e Zunger (PERDEW, 1981)

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) &= \frac{-0,1423}{1+1,9529\sqrt{r_s}+0,3334r_s}, \text{ se } r_s \geq 1 \\ &= -0,0480+0,0311 \ln(r_s) - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln(r_s), \text{ se } r_s < 1 \end{aligned} \quad (21)$$

Apesar de gerar bons resultados para sistemas nos quais a densidade apresenta uma distribuição quase uniforme em torno de um ponto \mathbf{r} , esta aproximação não descreve adequadamente sistemas onde a densidade não é uniforme. Para tais sistemas, uma alternativa é usar a aproximação do gradiente generalizado.

Na aproximação do gradiente generalizado, \hat{E}_{xc} é expresso em função da densidade de partículas e também do gradiente da densidade, $\nabla \rho(\vec{r})$. Como E_{xc} não depende só de $\rho(\vec{r})$, mas também de seu gradiente $\nabla \rho(\vec{r})$, pode-se, desta forma, calcular a variação de densidade eletrônica próxima ao ponto \mathbf{r} da seguinte forma:

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d^3r \quad (22)$$

onde a função $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$ é denominada *enhancement factor*. Esta função modifica a energia LDA de acordo com a variação de densidade eletrônica próxima ao ponto \mathbf{r} . Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam pelo modo de construção da função $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$.

Neste trabalho foram realizados diferentes testes com funcionais e foi definido o uso do funcional GGA-PW91 proposto por Perdew e Wang (PERDEW, 1992).

3.5 BASE DE ONDAS PLANAS

Ao se resolver as as equações de Kohn-Sham, usualmente se expandem as autofunções em um conjunto de funções de base e se trabalham com os seus coeficientes. Para cálculos em sólidos, a base de ondas planas é bastante empregada. A razão disto será exposta a seguir. Um orbital de Kohn-Sham pode ser representado da seguinte forma:

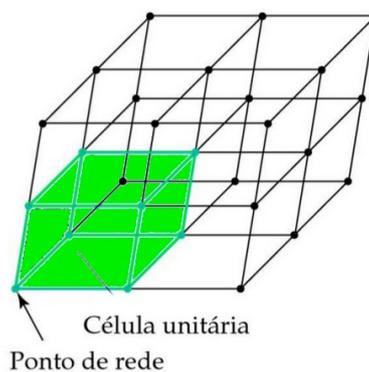
$$[\varphi_i^{KS}(\vec{r})] = \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij}[\varphi_j^b(\vec{r})] \quad (23)$$

onde $[\varphi_j^b(\vec{r})]$ são funções de base e $\{c_{ij}\}$ os coeficientes de expansão são obtidos variacionalmente.

O somatório da equação 23 é infinito e para cálculos em cristais, nos quais o número de átomos é da ordem de grandeza de 10^{23} , isto implica também em infinitas funções de base, devido a enorme quantidade de elétrons do sistema.

Entretanto, devemos considerar materiais cristalinos, nos quais os pontos da rede podem ser separados em células unitárias, cuja repetição periódica no espaço gera todo o sólido. Entende-se como sólidos cristalinos átomos ou um grupo de átomos que ocupam um retículo espacial, que é um conjunto infinito de pontos discretos formado pela translação de uma célula unitária (KITTEL, 2004). Desta forma, pode-se dizer que um ponto é geometricamente equivalente ao outro por uma operação de translação de pontos dessa rede, como ilustra a Figura 3.1. Isto permite a sua classificação em razão dos vetores da base e dos ângulos entre eles, conhecidos por parâmetros de rede.

Figura 3.1 – Célula unitária se repetindo através de simetria translacional gerando o sólido cristalino.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Todos os pontos de uma rede podem ser localizados pelo vetor \vec{R} , tal que :

$$\vec{R} = a_1 \vec{v}_1 + a_2 \vec{v}_2 + a_3 \vec{v}_3 \quad (24)$$

onde, a_i são números inteiros, enquanto \vec{v}_i são vetores não-coplanares entre si, chamados de vetores da rede primitiva. Estes vetores não são univocamente escolhidos para uma dada rede, embora o número de maneiras de escolher estes vetores possa ser limitado.

Tendo um sistema periódico, a rede não varia ao sofrer translações sobre distâncias que sejam múltiplos inteiros do período da rede. Mas isso só pode ser considerado correto para um cristal ideal infinito, ou que tenha sido submetido a condições de contorno periódicas. Devido a periodicidade imposta pela simetria translacional, o cristal se torna “finito” por meio da célula unitária. Dessa forma, os íons em um cristal perfeitamente cristalino são dispostos em um arranjo periódico, e portanto é necessário considerar o problema de um elétron na presença de um potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ com a periodicidade da rede, ou seja:

$$\hat{V}_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \quad (25)$$

para todo R na rede de Bravais.

A equação 21 justifica o teorema de Bloch para este sistema. Este teorema às vezes é expresso na forma alternativa: os auto-estados da hamiltoniana podem ser escolhidos de modo que, associado a cada função de onda, esteja associado um vetor de onda k , tal como descrito abaixo no teorema apresentado.

Teorema - Para um sólido periódico a função de onda do Hamiltoniano de um elétron, podem ser representadas na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a mesma periodicidade da rede, ou seja:

$$\Phi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (26)$$

onde, \vec{k} é o vetor de onda e $u_i(\vec{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede e modula a onda plana, solução do elétron livre.

Esta função pode ser expandida usando um conjunto de base discreta de ondas planas, cujos

vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal,

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (27)$$

consequentemente, cada orbital de Kohn-Sham pode ser escrito como uma soma de ondas planas.

$$\phi_{i,k}^{KS}(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (28)$$

onde, c_{k+G} são os coeficientes de expansão variacionais, \vec{r} é um vetor do espaço real e \vec{k} e \vec{G} são vetores da rede recíproca.

Seria necessário, em primeira mão, lançar um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica da equação 26. Mas os coeficientes $c_{i,k+G}$ para as ondas planas com energia cinética menores são mais importantes que aqueles relacionados com energias cinéticas mais elevadas. Com isso, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menores ou igual a uma energia particular, conhecida como “energia de corte”. A introdução da energia de corte discretiza o conjunto de base de ondas planas, produzindo um conjunto de base finito (PAYNE, 1992). No cálculo, essa informação é lançada na variável “ecut”. A escolha da energia de corte determina o tamanho da matriz que precisa ser diagonalizada e, portanto, o custo computacional do cálculo.

A partir do momento em que se escolhe expandir a função de onda em base de ondas planas, se transfere a solução do hamiltoniano de Kohn-Sham do espaço real para o espaço recíproco.

3.6 REDE RECÍPROCA

Até o momento foram descritos aspectos de redes cristalinas, parâmetros de rede com seus vetores e formulações, mas tudo isso foi feito no espaço real. A partir de agora, devido a escolha de expandir a função de onda em base de ondas planas, temos que considerar as particularidades do espaço recíproco.

A rede recíproca tem papel fundamental na maioria dos estudos analíticos de estruturas periódicas. Diversos caminhos nos levam a ela, como a teoria de difração de cristais, o estudo

abstrato de funções com a periodicidade de uma rede de Bravais ou a questão do que pode ser salvo da lei da conservação do momento, em que a simetria translacional completa de espaço livre é reduzida àquela de um potencial periódico. Por definição, o conjunto de todos os vetores de onda G que produzem ondas planas com a periodicidade de determinada rede de Bravais é conhecido como rede recíproca.

Os vetores de rede \vec{v}_1, \vec{v}_2 e \vec{v}_3 descrevem o espaço real (equação 24). No espaço recíproco também é usual definir três vetores que caracterizem um ponto da rede recíproca. O vetor da rede recíproca \vec{G} é dado por:

$$\vec{G} = m_1 \vec{g}_1 + m_2 \vec{g}_2 + m_3 \vec{g}_3 \quad (29)$$

onde m_i é um número inteiro e \vec{g}_i são os vetores primitivos da rede recíproca.

No entanto, um vetor de onda genérico não permite que qualquer onda plana do conjunto de funções de base tenha a periodicidade da rede de Bravais; pelo contrário, isto só é possível para certos \vec{g} . Um vetor de onda \vec{G} pertence a rede recíproca de uma dada rede de pontos \vec{R} , caso obedeça a relação (ASHCROFT, 1976):

$$e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (30)$$

para qualquer \vec{r} da rede real. \vec{R} é o vetor de translação da rede real e \vec{G} vetor da rede recíproca.

Da equação (30) é possível caracterizar a rede recíproca como o conjunto de vetores de onda que satisfazem:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1 \rightarrow \vec{v}_i \cdot \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (31)$$

em que o termo δ_{ij} é a função delta de Kronecker, δ_{ij} (igual a zero para $i \neq j$; igual a 1 para $i = j$).

Dessa definição, vemos que o vetor \vec{g}_1 é perpendicular aos vetores \vec{a}_2 e \vec{a}_3 . O mesmo ocorre com os demais. Com os vetores \vec{g}_i assim definidos, pode-se formar uma rede chamada de rede recíproca, com os vetores \vec{g}_i como base. O volume da célula unitária da rede recíproca é

dado por:

$$v' = \vec{g}_1 \cdot (\vec{g}_2 \times \vec{g}_3) \quad (32)$$

Portanto, cada rede recíproca corresponde a uma rede gerada pelos vetores \vec{g}_i no espaço recíproco (ou espaço dos vetores de onda ou ainda espaço k) que possui uma dimensão inversa à da rede real, isto é, se a dimensão da rede real for d , a rede recíproca possuirá dimensão d' , assim, quanto maior a rede real menor será a rede recíproca. Cada rede real possui sua rede recíproca, que é definida com referência a uma rede particular \vec{R} , (equação 31).

De maneira análoga à rede cristalina, pode-se construir uma célula unitária da rede recíproca. A menor célula construída seguindo os procedimentos de Wigner-Seitz possui todas as propriedades de simetria da rede recíproca, e é denominada de primeira Zona de Brillouin.

Em resumo, a função de onda do estado fundamental de um sólido de N elétrons, tem seus níveis mono-eletrônicos indexados pela banda i e pelo vetor \vec{k} , como foi mostrado na equação 26, estando este último, confinado à célula primitiva do espaço recíproco (Zona de Brillouin). Isto decorre do fato de que qualquer \vec{k}' , que não pertença à primeira Zona de Brillouin pode ser escrito sob a forma $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, em que \vec{G} é um vetor translação da rede recíproca, sendo válida a equação 26.

O vetor \vec{k} está associado com o estado do elétron em um sistema estendido, sendo análogo ao número quântico principal que define o estado de um elétron em um átomo isolado. Assim, o índice de banda i e o vetor de onda \vec{k} são números quânticos característicos da simetria translacional de um potencial periódico. O índice de banda i pertence a um conjunto infinito de números inteiros e, para cada um deles, \vec{k} se estende a todos os vetores de onda na Zona de Brillouin. Portanto, o teorema de Bloch troca o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas por um número infinito de pontos \vec{k} (ALCÁCER, 2009).

3.7 AMOSTRAGEM DE PONTOS K

Quando se resolve o passo 4 do processo auto-consistente descrito na seção 3.3, ou seja, o cálculo da densidade eletrônica a partir das autofunções, teríamos que conhecer as funções em todos

os estados ocupados do sistema. No caso de um sólido, a soma sobre todos os estados ocupados pode ser substituída por uma integral sobre os pontos k da primeira zona de Brillouin, já que a densidade de pontos k permitidos é extremamente alta. No entanto, este procedimento seria inviável, porque cada ponto k resulta em uma matriz diferente que precisaria ser diagonalizada.

O procedimento de Monkhorst-Pack consiste em aproximar esta integral por uma soma em um número relativamente pequeno de pontos k (pontos especiais) na zona de Brillouin. O número de pontos pode ser variado dependendo da necessidade, sendo normalmente escolhido para atender a critérios de convergência previamente determinados. As autofunções resultantes são combinadas em uma soma ponderada para obter a densidade eletrônica, sendo que o peso de cada ponto k na soma é proporcional ao número de pontos equivalentes a ele pelas operações do grupo de simetria do cristal.

O método de Monkhorst-Pack é muito adequado para isolantes e semicondutores, pois neste caso há apenas bandas completamente ocupadas ou completamente vazias, e as funções a serem integradas são contínuas em k . No caso de sistemas com comportamento metálico, a existência de bandas parcialmente ocupadas faz com que a integral tenha uma descontinuidade na superfície de Fermi, que separa os estados ocupados dos vazios. Devido a esta descontinuidade, a convergência torna-se lenta, mas pode ser acelerada com o alargamento (broadening) das ocupações: ao invés de se utilizar apenas ocupações 1 e 0 (estados ocupados e desocupados, respectivamente), utilizam-se ocupações fracionárias na proximidade da energia de Fermi, seguindo uma curva de função definida.

Neste trabalho foram realizados testes para amostragens de pontos k , com todos os sistemas trabalhados e a descrição dos valores será mostrada na próxima seção.

3.8 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

Os elétrons nos átomos podem ser classificados de duas formas: elétrons de caroço e elétrons de valência. A aproximação do pseudopotencial se baseia no fato de que os elétrons de caroço estão fortemente ligados e não participam na formação das ligações químicas; assim, as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Já os elétrons de valência, por sua vez, são os responsáveis pelas ligações químicas. Desta forma, substituir o forte potencial iônico e os elétrons de caroço por um

pseudopotencial e utilizar as ondas planas na descrição apenas da camada mais externa que contém os elétrons de valência (PAYNE, 1992) é uma alternativa adequada.

Nesta aproximação os termos $v_H[\rho(\vec{r})]$ e $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ do potencial efetivo da equação de Kohn-Sham, $v_{ef}^{KS}[\rho(\vec{r})] = v_H[\rho(\vec{r})] + v_{xc}[\rho(\vec{r})] + v_{ext}[\rho(\vec{r})]$, são calculados apenas para a densidade de valência $\rho_v(\vec{r})$ e para incluir a contribuição do caroço basta substituir $v_{ext}[\rho(\vec{r})]$ por $v_{ext}^{PS}[\rho(\vec{r})]$. Com isso, o potencial efetivo da equação de Kohn-Sham fica dado por:

$$v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_H[\rho_v(\vec{r})] + v_{xc}[\rho_v(\vec{r})] + v_{ext}^{PS}[\rho_v(\vec{r})] \quad (33)$$

$v_{ext}^{PS}(\vec{r})$ é obtido a partir do cálculo de um $v_{ef}^{PS}(\vec{r})$ para todos os elétrons. Para obter um pseudopotencial que representa apenas a região do caroço, possibilitando a sua transferência para ambientes diferentes do atômico, basta subtrair os termos $v_H[\rho_v^{at}(\vec{r})]$ e $v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})]$ ficando:

$$v_{ext}^{PS}(\vec{r}) = v_{ef}^{at}[\rho(\vec{r})] - v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})] - v_H[\rho_v(\vec{r})] \quad (34).$$

3.8.1 Pseudopotenciais de norma conservada

Nos pseudopotenciais de norma conservada a função de onda de todos elétrons ϕ_l é substituída, dentro de uma esfera com raio r_c , por uma pseudofunção de onda ϕ_l^{PS} suave e sem nós, tal que para regiões onde $r \geq r_c$ as duas funções são iguais. Além disso, a derivada logarítmica e a primeira derivada com relação a energia da função de onda real e a pseudofunção de onda são iguais para $r \geq r_c$.

A pseudofunção é construída de modo que os autovalores obtidos no cálculo com todos os elétrons ε_l coincidam com os pseudoautovalores ε_l^{PS} e a norma seja conservada, ou seja, a integral da densidade de carga do cálculo de todos elétrons tem que ser igual a da pseudodensidade, para cada estado de valência, para $r < r_c$.

$$\int_0^{r_c} |\rho_l(\vec{r})|^2 d^3 r = \int_0^{r_c} |\rho_l^{PS}(\vec{r})|^2 d^3 r \quad (35)$$

Para um pseudopotencial ser considerado eficiente, com boa descrição, ele deve apresentar uma boa transferibilidade, deve ser capaz de descrever corretamente as interações entre os íons e elétrons de valência em diferentes ambientes químicos. Essa transferibilidade é avaliada pela regra de soma de Friedel:

$$2\pi \left[(r\phi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi \right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |\phi|^2 r^2 dr \quad (36)$$

onde ϕ é a solução radial da equação de Schrödinger para a energia ε e potencial $V[\rho(\vec{r})]$. A derivada logarítmica de ϕ está relacionada com a mudança de fase δ provocada pelo espalhamento de um potencial $V[\rho(\vec{r})]$. Logo, se a pseudofunção de onda conserva a norma, a mudança de fase δ provocada pelo espalhamento devido ao pseudopotencial será idêntica a do espalhamento do potencial real. Esta condição assegura que os pseudopotenciais tenham uma excelente transferibilidade.

No entanto, para garantir a conservação da norma e, portanto boa transferibilidade, é necessário que o raio de corte r_c fique próximo ao máximo mais extremo da função de onda de todos os elétrons. Com isso, os pseudopotenciais de norma conservada enfrentam alguns problemas para materiais que envolvem os átomos do segundo período da tabela periódica (B, C, N, O, ...) e metais de transição. Isto acontece porque um grande número de ondas planas é necessário para descrever os orbitais localizados 2p e 3d que ficam na valência destes materiais. O problema é que, pela condição da conservação da norma, foi provado que não é possível obter uma pseudofunção de onda mais suave do que a função de onda real. O aumento do raio de corte aumenta a suavidade do pseudopotencial mas compromete a transferibilidade. O método mais utilizado na construção de pseudopotenciais de norma conservada é o proposto por Troullier e Martins (TROULLIER, 1991).

3.8.2 Pseudopotenciais ultrasuaves

Para o método proposto por Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) a condição de conservação da norma é removida. Torna-se, então, possível escolher um raio de corte maior, independente do máximo da função de onda, gerando, com isso, pseudofunções muito mais suaves. Os

pseudopotenciais gerados por este método são muito mais suaves e mesmo assim apresentam uma boa transferibilidade.

O método de Vanderbilt é baseado na separação do pseudopotencial do método de Kleinman e Bylander (KLEINMAN, 1982). O pseudopotencial se comporta de maneira diferente para cada componente do momento angular da função de onda. Assim, é possível separar o pseudopotencial em uma parte local, \hat{V}_{loc}^{PS} , que depende somente da posição \mathbf{r} , e em uma parte não local, $\Delta \hat{V}_l^{PS}$, que depende do momento angular.

Vanderbilt demonstrou que a condição da conservação da norma é desnecessária, utilizando um operador de sobreposição não local.

$$Q_{ij}^l = \langle \Psi_{ilm} | \Psi_{jlm} \rangle_{r_c} - \langle \Phi_{ilm}^{PS} | \Phi_{jlm}^{PS} \rangle_{r_c} = 0 \quad (37)$$

Esse operador de sobreposição não local pode ser escrito como:

$$\hat{S} = \hat{I} + \sum_{i,j} Q_{ij}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (38)$$

e o potencial não local como:

$$\Delta \hat{V}_l^{US} = \sum_{i,j} D_{ij}^{l-ion} |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (39)$$

onde $|\beta_i^{lm}\rangle$ são funções locais definidas como:

$$|\beta_i^{lm}\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij}^l |\chi_j^{lm}\rangle \quad (40)$$

com a matriz

$$B_{ij}^l = \langle \Phi_i^{PS} | \chi_j^{lm} \rangle \quad (41)$$

e o termo

$$D_{ij}^{l-ion} = B_{ij}^l + \varepsilon_{il} Q_{ij}^l \quad (42)$$

onde Q_{ij}^l é dado pela equação 37 e ε_{il} são os autovalores para as pseudofunções atômicas obtidas no método da separação do pseudopotencial em uma parte não local, $\Delta \hat{V}_l^{PS}$, e em uma parte local, \hat{V}_{loc}^{PS} . Logo,

$$(\hat{T} + \hat{V}^{PS}) |\Phi_{ilm}^{PS}\rangle = (\hat{T} + \hat{V}_{loc}^{PS} + \Delta \hat{V}_l^{PS}) |\Phi_{ilm}^{PS}\rangle = \varepsilon_{il} |\Phi_{ilm}^{PS}\rangle \quad (43)$$

Com esse procedimento é possível redefinir a conservação da norma como:

$$\langle \Psi_{ilm} | \Psi_{jlm} \rangle_{r_c} = \langle \Phi_{ilm}^{PS} | \hat{S} | \Phi_{jlm}^{PS} \rangle_{r_c} \quad (44)$$

com

$$\hat{H} |\Phi_{ilm}^{PS}\rangle = \varepsilon_{il} \hat{S} |\Phi_{ilm}^{PS}\rangle \quad (45)$$

Embora a equação 41 demonstre que a condição de ortonormalidade definida com o operador de projeção não local é consistente com a conservação da carga, a densidade eletrônica do cálculo com pseudofunções é deficiente com relação ao cálculo com todos os elétrons. Isto ocorre devido a não conservação da norma na região do caroço. Para compensar a carga deficitária, a densidade de carga da valência é definida como:

$$\rho_v(\vec{r}) = \sum_n \langle \varphi_n(\vec{r}) | \varphi_n(\vec{r}) \rangle + \sum_{i,j} \rho_{ij} Q_{ij}(\vec{r}) \quad (46)$$

com

$$\rho_{ij} = \sum_{n,k} \langle \beta_i^{lm} | \varphi_{n,k} \rangle \langle \varphi_{n,k} | \beta_j^{lm} \rangle \quad (47)$$

A correção da densidade é feita ao final de cada ciclo de autoconsistência.

Para obter o número de elétrons do sistema, integra-se $\rho_v(\vec{r})$ com a condição de normalização $\langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$:

$$\begin{aligned} N &= \int \rho_v(\vec{r}) d^3 r = \sum_n \langle \phi_n(\vec{r}) | \phi_n(\vec{r}) \rangle + \sum_{i,j} \langle \phi_n | \mathbf{B}_i^{lm} \rangle Q_{ij}^l(\vec{r}) \langle \mathbf{B}_j^{lm} | \phi_n \rangle \\ &= \sum_n \langle \phi_n(\vec{r}) | \left(\hat{I} + \sum_{i,j} | \mathbf{B}_i^{lm} \rangle Q_{ij}^l(\vec{r}) \langle \mathbf{B}_i^{lm} | \right) | \phi_n(\vec{r}) \rangle \\ &= \sum_n \langle \phi_n | \hat{S} | \phi_n \rangle \end{aligned} \quad (48)$$

A equação secular possui a mesma forma que a equação 45:

$$\hat{H} | \varphi_n \rangle = \epsilon_n \hat{S} | \varphi_n \rangle \quad (49)$$

Agora, o potencial local inclui as contribuições de Hartree e de troca e correlação

$$v_{loc} = v_{loc}^{PS} + v_H[\rho_v(\vec{r})] + v_{xc}[\rho_v(\vec{r})] \quad (50)$$

Como o operador de sobreposição \hat{S} é não local, o pseudopotencial local, v_{loc} , entra na parte não local do pseudopotencial, $\Delta \hat{V}_l^{PS}$, modificando a matriz D_{ij}^{l-ion} :

$$D_{ij}^l = D_{ij}^{l-ion} + \int v_{loc} Q_{ij}^l(\vec{r}) d^3 r \quad (51)$$

$$\Delta \hat{V}_l^{PS-US} = \sum_{i,j} D_{ij}^l | \mathbf{B}_i^{lm} \rangle \langle \mathbf{B}_j^{lm} | \quad (52)$$

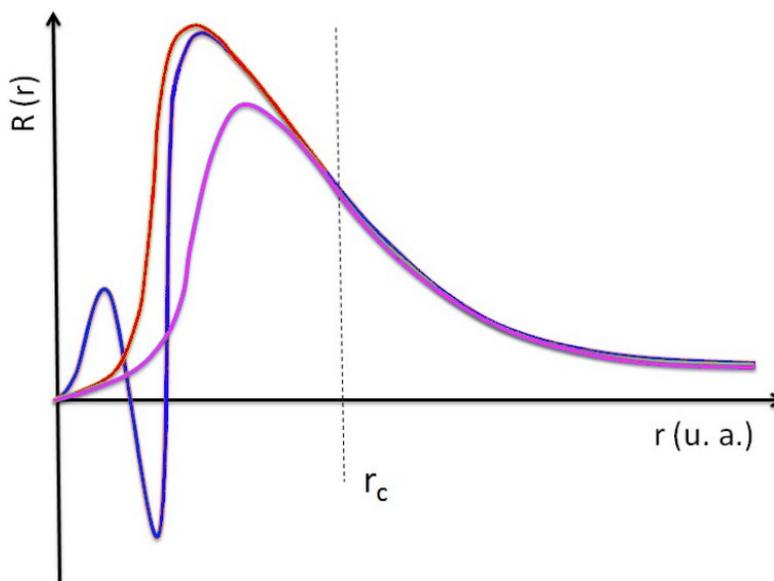
Com base nisso, a energia eletrônica do sistema será dada por:

$$E^{US} = \sum_n \langle \phi_n(\vec{r}) | -\nabla^2 + \Delta \hat{V}_l^{PS-US} | \phi_n(\vec{r}) \rangle + \int v_{loc} \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (53)$$

Uma comparação entre uma função de onda considerando todos os elétrons, uma pseudo-função com a norma conservada e outra ultrasuave é mostrada na A Figura 3.2. Neste

trabalho, utilizou-se pseudopotenciais construídos segundo os critérios de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990).

Figura 3.2 – Comparação entre uma função de onda considerando todos os elétrons (linha vermelha) com pseudo-funções, uma com a norma conservada (linha verde) e outra ultrasuave (linha azul).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

3.9 INTERAÇÃO DE DISPERSÃO

As interações de dispersão podem ser consideradas, em se tratando de DFT, como todas as interações que não são bem descritas com o funcional de XC já descrito. Podem ser consideradas como forças de van der Waals ou forças de dispersão de London. A primeira denota interações entre um dipolo induzido e outro permanente ou então entre dois dipolos induzidos. Na última, as forças de interação advêm da polarização mútua entre duas entidades apolares.

O fato do método não reproduzir esse tipo de interação já é bem descrito na literatura (DION, 2004), mas não pode ser considerada uma falha e sim uma limitação. Existem duas formas de se computar a dispersão na energia do sistema. As duas serão abordadas em separado.

3.9.1 DFT-D

DFT com dispersão, DFT-D, foi proposto por Grimme (GRIMME, 2006), utilizando um termo parametrizado que descreve a dispersão somado à energia do sistema. A expressão foi definida da seguinte forma:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp}, \quad (54)$$

onde E_{DFT-D} é a energia DFT-D, E_{DFT} é a energia eletrônica e E_{disp} é a contribuição das forças de dispersão. Como já mencionado, o termo da contribuição de dispersão é parametrizado e leva em consideração as interações de van der Waals entre todos os átomos do sistema, sendo que, as interações entre os átomos é inversamente proporcional à distância entre eles elevada a sexta potência.

$$E_{disp} = s_6 \sum_{i=1}^{Nat-1} \sum_{j=i+1}^{Nat} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (55)$$

onde, Nat é o número total de átomos do sistema, C_6^{ij} denota o coeficiente de dispersão entre i e j , R_{ij} é a distância entre i e j , s_6 é um termo parametrizado, e, para evitar singularidades entre vizinhos muito próximos, quando R é muito pequeno, uma função de amortecimento é multiplicada a essa equação. A forma dessa função é:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d \frac{R_{ij}}{Rr-1}}} \quad (56)$$

onde d também é um termo parametrizado e Rr é a soma dos raios de van der Waals.

Os coeficientes C_6^{ij} são computados para cada par de átomos da seguinte forma:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (57)$$

onde o coeficiente C_6 de cada átomo α é calculado como se segue:

$$C_6^\alpha = 0,05 N I_p^\alpha \alpha^\alpha \quad (58)$$

onde, N é um valor tabelado, I_p é o potencial de ionização atômico e α é o dipolo de polarizabilidade estático.

3.9.2 vdW-DF

Outra alternativa para incluir as interações de dispersão na DFT é 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 é chamado de vdW-DF, A energia atribuída às forças de dispersão são computadas nos cálculos de estrutura eletrônica pela teoria vdW-DF através da expressão:

$$E_{xc} = E_{xc}^{GGA} + E_c \quad (59)$$

Onde, E_{xc} é a energia total do termo de troca e correlação, E_{xc}^{GGA} é a energia do funcional de troca e correlação e E_c é a contribuição energética das interações de dispersão. O funcional de troca e correlação revPBE fornece a correção semilocal ao termo de troca mais adequada do que a do PBE ou PW91. O termo E_c por sua vez, é calculado pela soma de outros dois termos:

$$E_c = E_c^0 + E_c^{nl} \quad (60)$$

Temos que E_c^0 é a contribuição a curta distância e cabe ressaltar que esse termo é obtido a partir do funcional LDA. Já o termo E_c^{nl} é a contribuição a longa distância, contém os principais termos das forças de dispersão e é calculado da seguinte forma:

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \rho(\vec{r}) \Phi(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (61)$$

onde $\Phi(\vec{r}, \vec{r}')$ é uma dada função que depende de $\vec{r} - \vec{r}'$ e da densidade ρ nas vizinhanças de \vec{r} e \vec{r}' .

A energia total do sistema então, quando se utiliza a teoria vdW-DF é dada por:

$$E_{vdW-DF} = E^{GGA} + (E_x^{GGA} + E_c) + E_c^{nl} \quad (62)$$

3.10 ANÁLISE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

3.10.1 Análise de densidade de cargas eletrônicas

A distribuição de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é uma propriedade classificada como local, definida para cada ponto no espaço determinado pelo vetor \vec{r} e está relacionada com a função de onda da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (63)$$

onde e é a carga do elétron ($e = 1,6021733 \times 10^{-19}$ Coulombs), $|\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|$ é a função de onda da n -ésima banda.

A transferência de carga é uma boa indicação qualitativa para as interações. Ligações covalentes e coordenadas podem gerar fortes diferenças na distribuição eletrônica. Já interações eletrostáticas podem induzir uma pequena modificação na distribuição eletrônica das espécies carregadas. A transferência de carga entre MoS₂ e MgO superfície foi investigada através do cálculo da diferença de densidade de carga, $\Delta\rho_{(\text{diff})}$ num ponto r , tal como definido abaixo:

$$\Delta\rho_{(\text{diff})} = \rho_{(\text{sist})} - [\rho_{(\text{MgO})} + \rho_{(\text{MoS}_2)}] \quad (64)$$

onde $\rho_{(\text{sist})}$ é a densidade do sistema suportado e $\rho_{(\text{MgO})}$, $\rho_{(\text{MoS}_2)}$ são as densidades de carga eletrônicas de MgO e MoS₂ respectivamente.

Os estudos de diferença de densidade de carga eletrônica nesta tese foram feitos a partir de pós processamento dos cálculos de otimização de estruturas adsorvidas.

A diferença de densidade eletrônica $\Delta\rho_{\text{diff}}$ foi calculada para um conjunto de pontos \vec{r} regularmente espaçados no espaço tridimensional da célula unitária. Todos os pontos onde $\rho_{\text{diff}}(\vec{r}) \geq 0,003 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ foram marcados com a cor vermelha e os pontos onde $\rho_{\text{diff}}(\vec{r}) \leq -0,003 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ foram marcados com a cor azul. Assim sendo, pode-se avaliar as modificações sofridas pela densidade eletrônica devidas ao processo de interação.

3.10.2 Densidade de estados

A densidade de estados (DOS) de um sistema descreve o número de estados de cada nível de energia que estão disponíveis para serem ocupados (KITTEL, 2004). Essa propriedade aqui rotulada como $g(\epsilon)d\epsilon$, por unidade de energia em um dado intervalo $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ é obtida pela soma de todos os estados que podem ser ocupados com energia dentro deste intervalo (equação 65).

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - e_{n,k}) d\vec{k} \quad (65)$$

A projeção da DOS nos momentos angulares ou nos momentos angulares magnéticos dos átomos é a PDOS (do inglês Projected Density of States), mostrada na equação 66:

$$g_{ilm}(M) dM = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\vec{k}} \delta(M - e_{n,k}) |\langle il_m | \psi_n \rangle|^2 d\vec{k} \quad (66)$$

onde n é o índice da banda, \vec{k} são todos os vetores da Primeira Zona de Brillouin, δ é uma função Gaussiana, $e_{n,k}$ são os autovalores de Kohn-Sham, ψ_n é a função de onda de Kohn-Sham projetada sobre um conjunto de funções de ondas atômicas $|il_m\rangle$, em que o índice i corresponde ao sítio atômico e l_m à componente do momento angular do átomo (ASCROFT, 1976).

Com cálculos de densidade de estados pode-se analisar a basicidade e acidez de um material. Na comparação da basicidade de duas superfícies, o material mais básico é o que possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), pois assim existe uma alta probabilidade do material doar elétrons. Por

outro lado, o mais ácido é aquele que possui densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando a tendência do material de receber elétrons. Devido ao comportamento de caráter semicondutor do sulfeto nesse corte, há a interpenetração da banda de valência e da banda de condução, portanto ao analisar o trabalho desta tese, deve ser considerada a densidade de estados, com a projeção para o molibdênio, próximo à energia de Fermi. Essa análise vai auxiliar o entendimento da formação de CUS, pois quanto mais alta for a densidade, maior é a reatividade do sítio de molibdênio onde a vacância foi gerada.

Para obter uma melhor descrição da densidade de estados, os cálculos foram realizados com uma amostragem de pontos \vec{k} diferenciada do valor obtido nos testes de amostragem, de $6 \times 6 \times 2$, o que forneceu uma melhor convergência na função de onda e na energia dos estados. A faixa de energia considerada variou dependendo do sistema, permanecendo os valores entre -45eV a 9eV. Por motivo de comparação, a energia de Fermi foi colocada na origem e subtraída nos outros valores de energia.

3.10.3 Análise da Cargas de Bader

A descrição de propriedades químico-quânticas através da condição de fragmentação molecular ou obtenção de sistemas subatômicos pode levar a critérios alternativos para resolução da Equação de Schrödinger. Nesse contexto, Bader (BADER, 1990) propôs um modelo de partição de cargas atômicas baseado na teoria AIM ("Atoms in Molecules"), que oferece uma maneira auto-consistente de particionamento molecular em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r}, x)$ e do campo Laplaciano $\nabla^2 \rho(\vec{r}, x)$. Estes parâmetros topológicos são determinados a partir da análise da Superfície de Fluxo Zero (ZFS) ou região espacial ligante que define o átomo em uma molécula em qualquer ponto da superfície de potencial (OLIVEIRA, 2007), conforme a equação 67:

$$\nabla \rho(\vec{r}, x) \cdot n(\vec{r}) = 0 \quad (67)$$

em que $n(\vec{r})$ é um vetor unitário normal à superfície molecular. Desta maneira, a partir da descrição da densidade eletrônica pode-se calcular as cargas atômicas, conforme a Equação 68:

$$Q_B = Z_B - \int \rho_{(\vec{r}, x)} d\tau \quad (68)$$

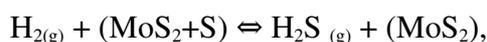
Esta partição de carga mostra que a análise eletrônica populacional pode ser obtida através de uma integração numérica na densidade eletrônica total na região do espaço atribuída ao átomo. Assim, as cargas atômicas AIM dependem basicamente da densidade eletrônica total e do método usado, no nosso caso DFT, fato que torna este método bastante eficiente no estudo da ligação química, especialmente na descrição de mecanismos de reações orgânicas e na caracterização de ligações de hidrogênio intra e intermolecular (HENKELMAN, 2006; SANVILLE, 2007).

4 SUMÁRIO DA METODOLOGIA ADOTADA

Este trabalho foi desenvolvido com o código computacional Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI, 2009), que é um software livre distribuído sob a licença pública geral GNU GPL (do inglês General Public Licence). O programa principal permite calcular energia total eletrônica, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicas. Este código é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), usando pseudopotenciais e bases de ondas planas.

Como se sabe, a superfície (100) de MoS₂ apresenta carácter metálico, portanto, o esquema de smearing do tipo Marzari-Vanderbilt foi utilizado com valor de degauss de 0.01Ry para a superfície mássica e 0,005Ry para os sistemas suportados. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em uma base de ondas planas definido com uma energia cinética máxima de 80 Ry. A amostragem de pontos na Zona de Brillouin foi escolhida utilizando o critério de Monkhorst-Pack, sendo utilizadas as amostragens $6 \times 6 \times 2$ e $5 \times 5 \times 5$ para sistemas *bulks* de MoS₂ e MgO, respectivamente. Já para as superfícies dos dois sistemas e também dos adsorvidos, foi utilizada a amostragem $3 \times 3 \times 1$. Interações de dispersão foram consideradas para o cálculo de bulk e da superfície (100) de MoS₂, não suportada, utilizando DFT-D. Todas as estruturas deste trabalho foram encontradas minimizando a energia e as forças de átomos, com um critério de convergência de 10^{-6} e 10^{-3} Ry / Bohr, respectivamente. Todos os gráficos moleculares foram gerados pelo pacote gráfica XCRYSDEN.

Sob condições reacionais, várias moléculas contendo enxofre, tais como o H₂S, tiofeno, dibenzotiofeno, e seus derivados, bem como H₂ estão presentes. Na análise energética de formação CUS consideramos a seguinte reação, para cada vacância:



onde (MoS₂+S) é o sulfeto com enxofre na borda e (MoS₂) o sulfeto já com uma vacância gerada. Esta equação corresponde à reação de H₂ em fase gasosa com átomos de enxofre da superfície do (MoS₂+S) formando H₂S em fase gasosa e MoS₂ com a energia de reação:

$$E = E_{(H_2S)} + E_{(MoS_2)} - E_{(H_2)} - E_{(MoS_2+S)} \quad (69)$$

As análises energéticas realizadas em presença de cobalto seguiram o mesmo critério, sendo que a formação das vacâncias foi priorizada no sítio do promotor e posteriormente no sítio do molibdênio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de se obter modelos confiáveis das estruturas de interesse desta tese é necessário começar o estudo e modelagem das células unitárias do sólido, o volume como um todo, chamado de *bulk*. A partir de estruturas otimizadas e validadas, comparadas com valores de referências, podemos obter supercélulas das superfícies e estudos posteriores.

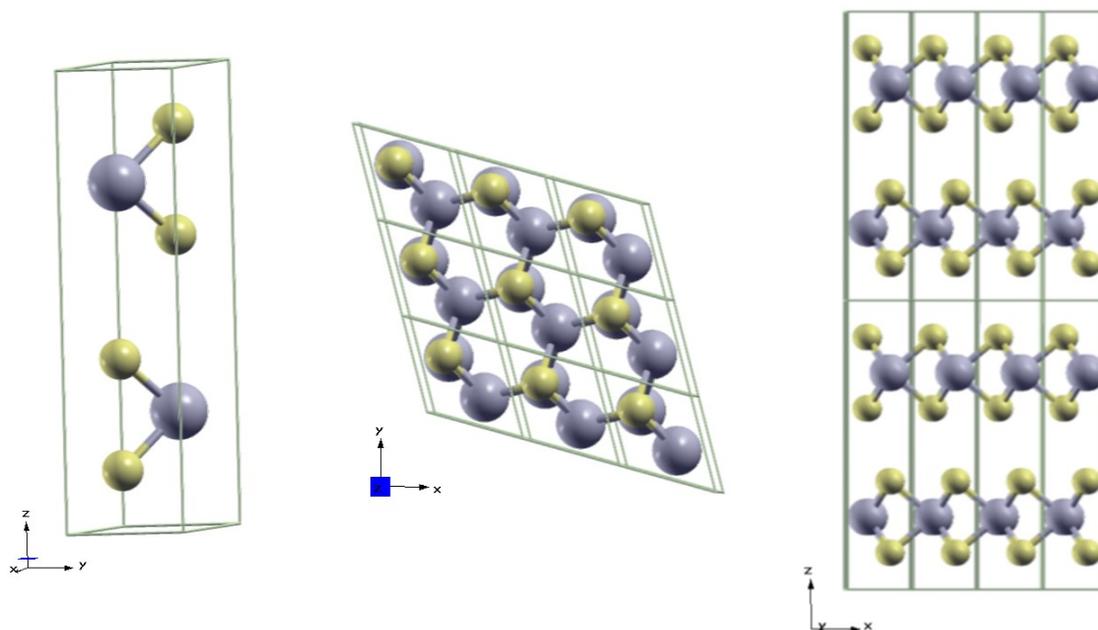
Então, para gerar o modelos propostos de MoS₂ suportados em MgO foi necessário gerar e obter primeiramente modelos confiáveis para o *bulk* de MoS₂ e para o *bulk* de MgO.

5.1 BULK MOS₂

A construção do *bulk* de MoS₂ foi um grande desafio, visto que os estudos mostrados na literatura são muito numerosos, mas apontam falhas em relação à descrição do parâmetro *c*. Como a estrutura é lamelar e essas lamelas estão ligadas através de interação de van der Waals, é pertinente realizar estudos levando em conta formas de corrigir esse tipo de falha. Foram feitos testes com diferentes tipos de funcionais, levando em conta a correção para incluir a contribuição da interação de van der Waals.

É esperado este tipo de comportamento nesta orientação, visto que o eixo *c* é o responsável pela propagação da lamela. Na Figura 5.1 é possível observar esse crescimento ao longo do eixo citado. Logo, a correção inerente à interação de van der Waals influenciaria justamente nesse parâmetro. A Tabela 2 mostra um estudo comparativo entre parâmetros otimizados do *bulk* de MoS₂ utilizando diferentes funcionais e valores de parâmetros experimentais. Vale ressaltar que, como temos o interesse de calcular um sistema combinado com diferentes tipos de átomos, temos que usar o mesmo tipo de funcional para todos os elementos apresentados. Pelos testes e levando em conta os funcionais disponíveis para Mg, O, Mo e S, concluímos que o GGA - PW-91 com DFT-D seria o mais adequado. Outras variáveis relacionadas ao cálculo já foram citadas, mas reforçando, foi utilizada energia de corte de 80 Ry e amostragem de pontos-k seguindo o critério de Monkhorst-Pack de $6 \times 6 \times 2$.

Figura 5.1: Célula unitária do bulk de MoS₂ e estruturas propagadas, vistas do plano xy e do plano xz. A cor cinza representa os átomos de molibdênio e a amarela, os átomos de enxofre.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Então, como já mencionado, o comparativo dos parâmetros do *bulk* de MoS₂ e do valor experimental estão descritos na Tabela 2. Os valores apresentados para o funcional de troca e correlação do tipo GGA-PW91, DFT-D mostram erros abaixo de 1,3%, caracterizando boa concordância com valores experimentais.

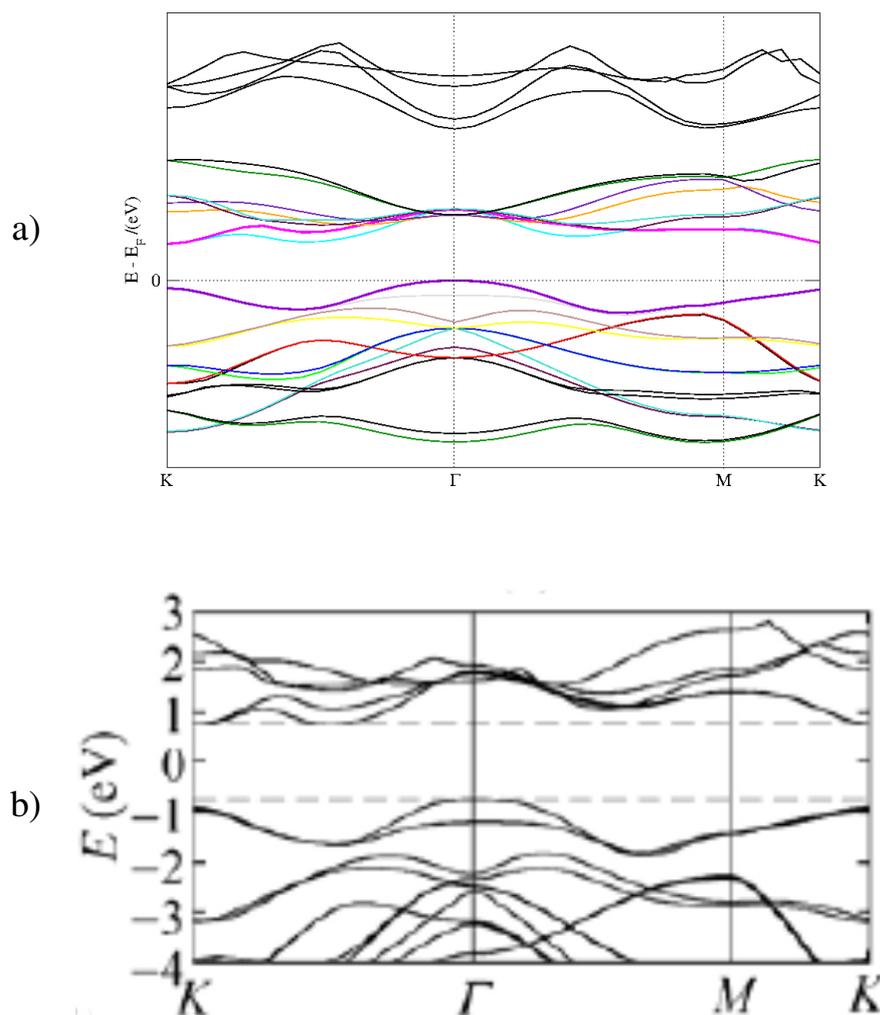
Tabela 2 – Comparação entre parâmetros geométricos do bulk de MoS₂ calculados com diferentes funcionais e parâmetros experimentais.

	PW-91	PW-91 DFT-D	PBE	Rev-PBE	Rev-PBE vdW-DF	experimental
a	3,20	3,11	3,08	3,13	3,12	3,15
c	13,98	12,34	14,59	13,15	12,98	12,30
d(Mo-S)	2,44	2,43	2,42	2,45	2,45	2,4

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Além dos resultados dos parâmetros geométricos estarem em uma boa concordância com valores experimentais, foi feita a análise da estrutura de bandas e foi obtida uma boa correspondência com a literatura (SCALISE, 2012), como mostrado na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Estrutura de bandas para o bulk de MoS₂. a) calculado e b) calculado por Scalise



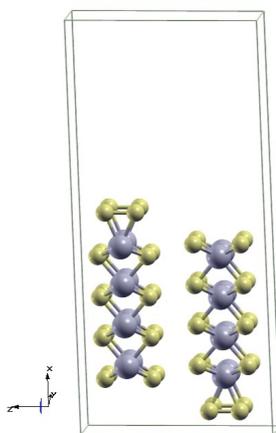
Fontes: a) ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR; b) SCALISE, 2012

5.1.1 MoS₂ : superfície (100), supercélula 4x2x1, camada de vácuo

Foi definida a superfície (100) do MoS₂ para gerar o modelo sem suporte, denominado de mássico, que foi usado para fins de critérios comparativos. Essa superfície é a superfície

preferencial adotada em catálise para esse composto. Para o modelo sem suporte adotou-se a supercélula 4x2x1, seguindo os sistemas já bem descritos da literatura e visando obter uma supercélula de tamanho compatível à construção do sistema suportado. A supercélula gerada está mostrada na Figura 5.3. Foi utilizada camada de vácuo de 15Å para gerar a superfície e garantir que não haja interação entre as imagens. Além disso para realizar o estudo de formação de vacâncias foi necessário sulfetar a borda metálica.

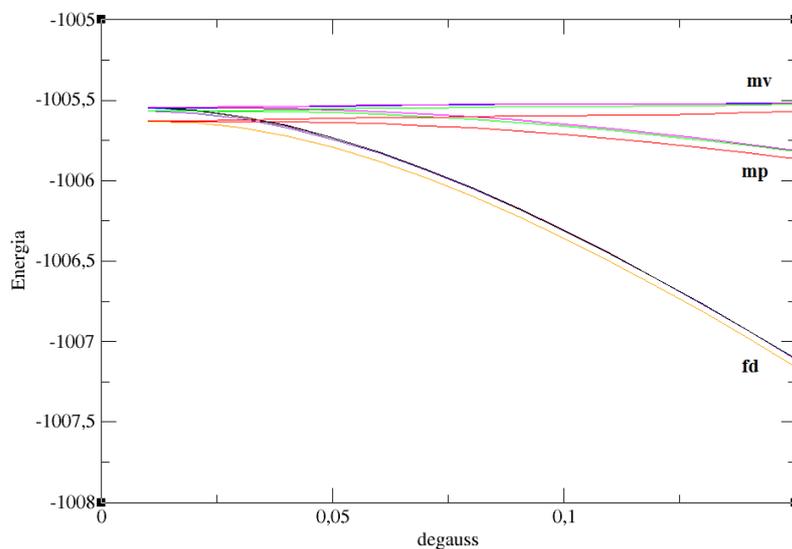
Figura 5.3 – Supercélula 4x2x1 de MoS₂ (100)



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Ao se realizar o corte para construção da superfície, o sistema passa a apresentar comportamento metálico, se fazendo necessário o uso de variáveis capazes de promover o alargamento das ocupações próximas à energia de Fermi, pela aplicação de dada função escolhida. Foi realizado o teste referente à escolha da função em diferentes amostragens de pontos no espaço recíproco e o mesmo está representado na Figura 5.4. O teste levou à convergência da função do tipo Marzari-Vanderbilt. O valor adotado para degauss foi o menor possível tal que a diferença entre as energias ficasse menor que 10^{-6} Ry. O valor definido para o sulfeto mássico foi de 0,01 Ry.

Figura 5.4 – Teste de convergência em diferentes amostragens de pontos no espaço recíproco para diferentes funções em sistemas com comportamento metálico, Energia em função de degauss. As siglas representam as seguintes funções: mv = marzari-vanderbilt; mp = methfessel-paxton e fd = fermi-dirac.

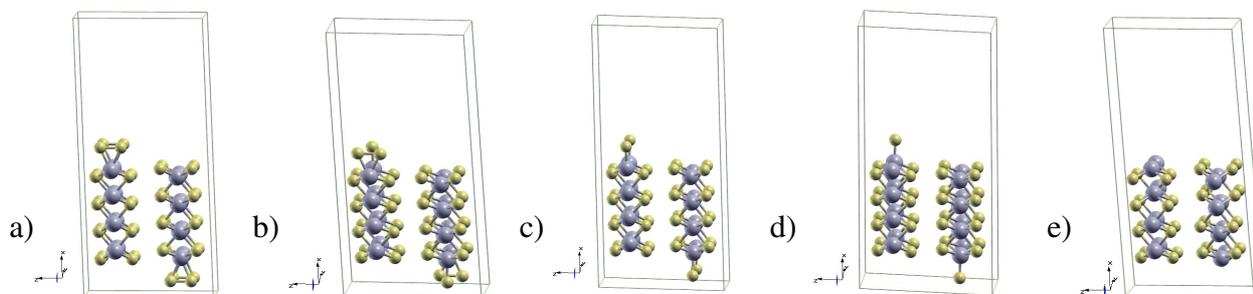


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.1.2 Validação do método: estudo da formação de vacâncias

Foram construídos modelos mássicos com diferentes graus de sulfetação de borda, a fim de reproduzir análises propostas por Raybaud *et al.* (RAYBAUD, 2000). A sulfetação no modelo varia nas seguintes proporções: 100%, 75%, 50%, 25% e 0%. As estruturas otimizadas com os diferentes graus de sulfetação estão na Figura 5.5.

Figura 5.5 – Supercélulas de MoS₂ (100): a)100%S, b)75%S, c) 50%S, d)25%S e e)0%S

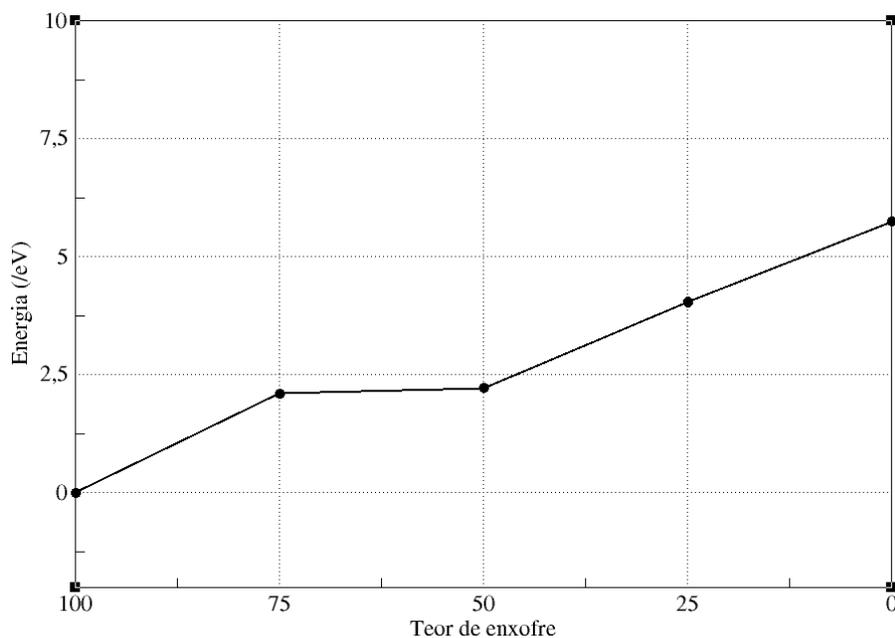


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Do ponto de vista estrutural, foram obtidos valores de distâncias de ligação e ângulos compatíveis com a literatura (RAYBAUD, 2000). O valor médio das distâncias entre Mo-S de borda é 2,19Å, e o valor médio das de *bulk* é 2,40Å, dependendo da localização e da proporção de enxofre de borda. Além disso, os átomos de enxofre de borda, nas proporções de 100%S e 75%S, apresentaram o comportamento de dimerização, já apresentado em vários artigos com esse modelo.

A energia de formação de vacâncias desse sistema apresentou valor global de 5,76 eV, corroborando com o valor de Raybaud *et al* (RAYBAUD, 2000), de 5,6 eV. O comportamento da curva não pode ser comparado de forma direta com a literatura, devido à diferença de proporções de átomos de enxofre na borda existente entre os modelos devido à diferentes escolhas de supercélulas. O gráfico da energia de formação de vacâncias em função do grau de sulfetação calculado nesse trabalho está representado na Figura 5.6, apresentando valores positivos de energia para reação de formação CUS.

Figura 5.6 – Energia de formação de vacâncias para o sulfeto mássico.

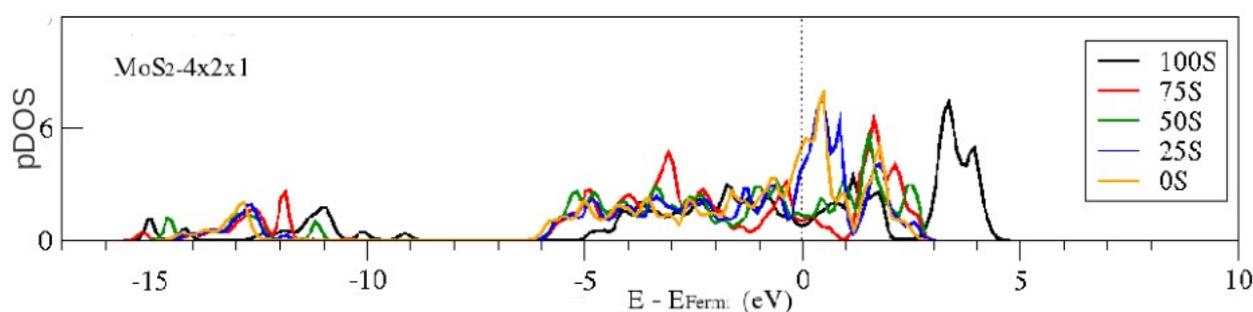


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.1.3 Análise da densidade de estados projetada para o átomo de molibdênio de borda no sistema mássico – pDOS - Mo

A densidade de estados, como já citado, deve ser avaliada em função da ocupação dos estados próximo à Energia de Fermi para inferir sobre a reatividade dos sítios gerados na formação de vacâncias. A superfície do sulfeto mássico que não apresenta átomos de enxofre de borda, possui o sítio coordenativamente insaturado de molibdênio tetracoordenado, com uma alta densidade de estados projetada no gráfico da Figura 5.7. O comportamento apresentado para o modelo obtido está em concordância com a literatura, respeitadas as devidas proporções de borda.

Figura 5.7 - Densidade de Estados projetada para o átomo de molibdênio de borda no sulfeto mássico, pDOS–Mo.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.2 MgO: BULK E SUPERFÍCIE (001)

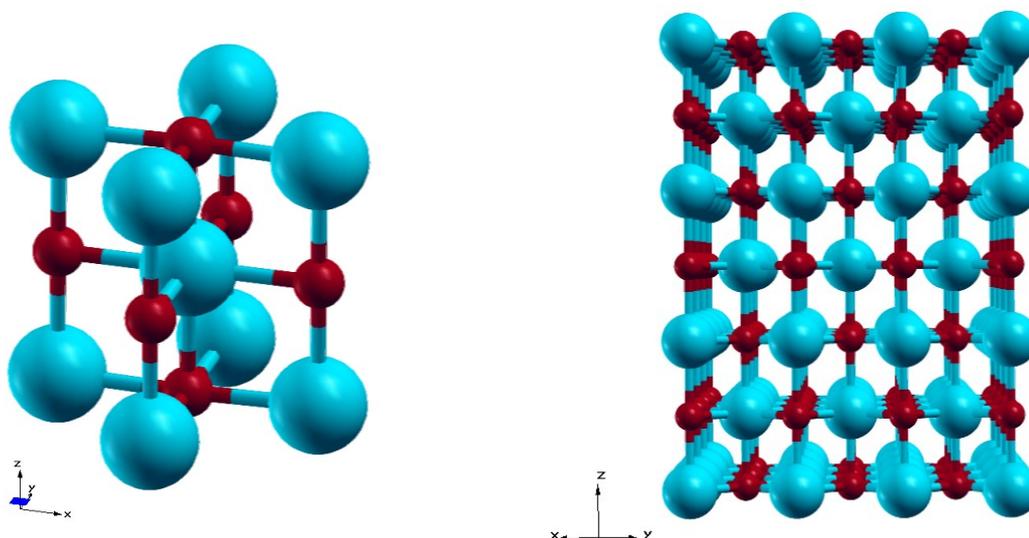
O *bulk* de MgO foi gerado e testado para dois tipos de funcionais de troca e correlação. Os valores de parâmetros geométricos calculados estão apresentados na Tabela 3. O funcional que apresentou menores erros percentuais foi o tipo PW-91. A célula unitária utilizada neste trabalho foi rotacionada em 45° no eixo z. Duas unidades de repetição foram consideradas para construir a célula do slab com três monocamadas de MgO. Essa célula unitária modificada, bem como a estrutura propagada está mostrada na Figura 5.8.

Tabela 3 – Comparação entre parâmetros geométricos calculados do bulk de MgO com diferentes funcionais e parâmetros experimentais.

	PW-91 (erro%)	PBE (erro%)	experimental
a	2,1306 (1,05)	2,067 (1,97)	2,1085
c	4,2610 (1,04)	4,293 (1,80)	4,2170
d(Mg-O)	2,1306 (1,05)	2,067 (1,97)	2,1085

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

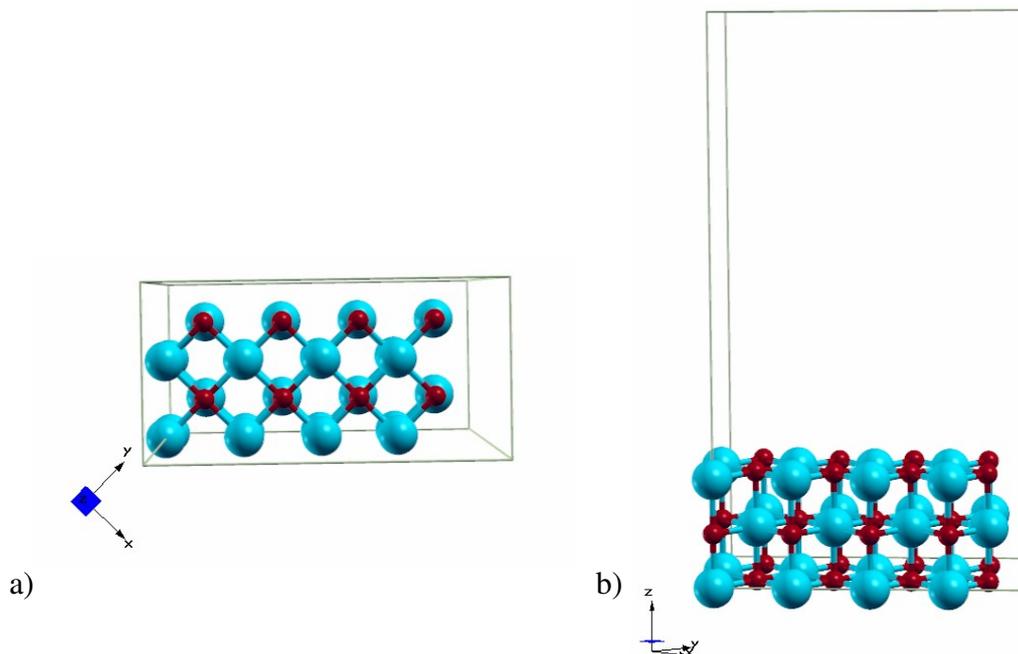
Figura 5.8 – a) Célula unitária modificada do bulk de MgO e b) estrutura otimizada e propagada representando todo o sólido gerado por simetria de translação.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para obtermos o modelo de suporte adequado a ser usado nos sistemas prioritários desta tese, foi construída a supercélula $2 \times 4 \times 1$ e adicionado 15 \AA de camada de vácuo no eixo cristalográfico z . A Figura 5.9 mostra a supercélula $2 \times 4 \times 1$ de MgO.

Figura 5.9 – Supercélula 2x4x1 de MgO a) vista do plano cristalográfico xy e b) vista do plano xz.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.3 CONSTRUÇÃO DO MODELOS

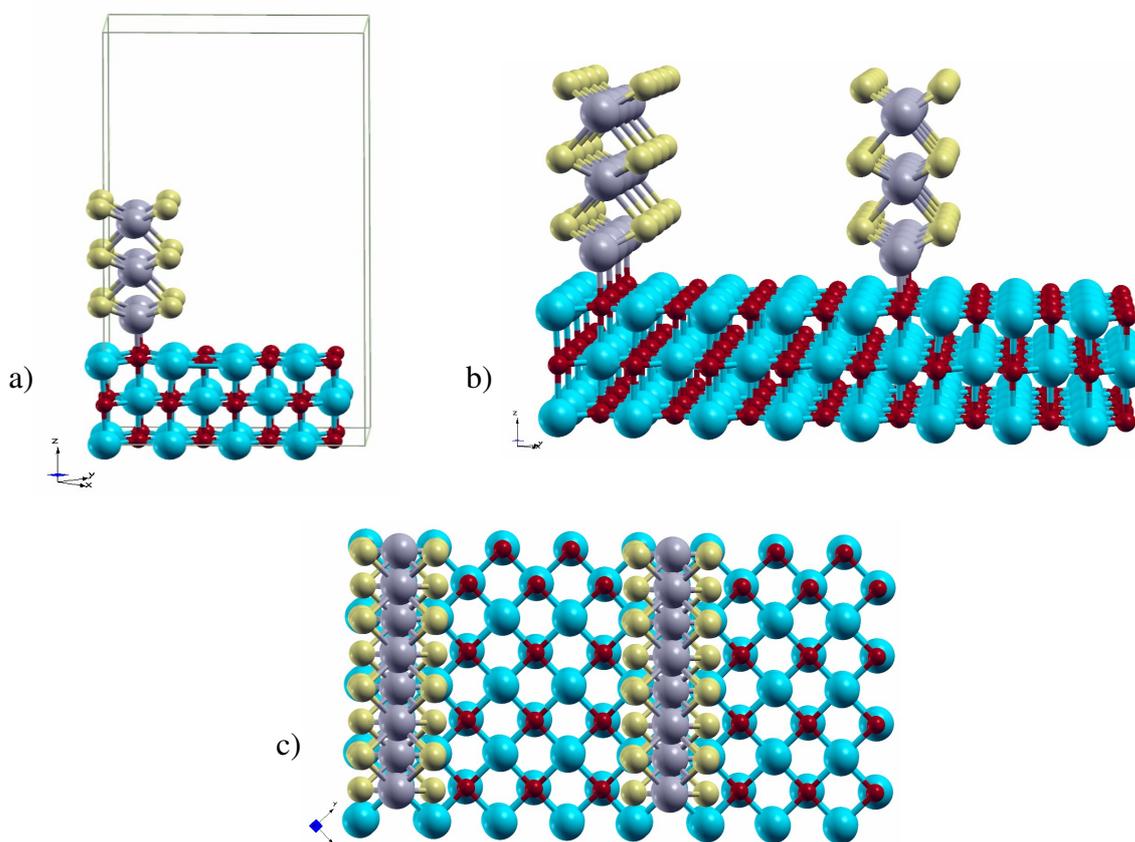
Para gerar o modelos propostos de MoS₂ suportados em MgO foi necessário obter primeiramente modelos confiáveis para os bulks. Já tendo discutido essa questão, com boas concordâncias dos parâmetros com a literatura, sendo os percentuais de erro abaixo de 1,3 para o MoS₂ e 1,2 para MgO, podemos começar a resolver a construção dos modelos. Também como já foi mostrado, a partir dos modelos de bulk foram geradas supercélulas para os dois sistemas e adicionando 15Å de camada de vácuo para criar as superfícies. Resumindo:

- no caso do MgO foi gerada a supercélula 2x4x1 e a superfície (001), que é a mais reportada na literatura para área de catálise (ALVIM, 2012).
- no caso do MoS₂ foi gerada a supercélula nx2x1 e a superfície (100), com n = 1,2,3 para suportado e n = 4 para modelo sem suporte. O modelo sem suporte já foi discutido na seção 5.1 e ainda será usado para fins de critérios comparativos. Para o modelo sem suporte adotou-se n = 4 seguindo os sistemas já bem descritos da literatura (RAYBAUD, 2000).

Foram escolhidas essas supercélulas para haver o “encaixe” dos parâmetros da lamela na superfície. Os modelos propostos supõem as interações entre a lamela de sulfeto e o óxido se dando

com o sulfeto perpendicular à superfície. Como já citado, nesta tese foram trabalhados dois modelos. Um deles interagindo através de ligações entre o átomo de molibdênio da borda e o átomo de oxigênio superficial, deixando a borda de molibdênio sulfetada exposta. O outro modelo apresenta uma camada de átomos de oxigênio no sulfeto que interage com os átomos de magnésio da superfície. Não foi necessário realizar cálculos usando nenhum tipo de tensão (compressão ou relaxação) na caixa para construir os modelos, pois a diferença entre os parâmetros ficou menor que 0.2\AA por supercélula. A Figura 5.10 apresenta um tipo de modelo, o que a interação entre sulfeto e suporte se dá através de ligações Mo-O, e mostra o encaixe e a propagação da estrutura.

Figura 5.10 – Supercélula gerada mostrando em a) o “encaixe” entre as estruturas, em b) a propagação da estrutura vista ao longo do plano cristalográfico xz e c) vista do plano xy



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para investigarmos e entendermos a formação de CUS nos sistemas suportados, construímos modelos com as mesmas proporções de enxofre citadas para o mássico: 100% (100S), 75% (75S), 50% (50S), 25% (25S) e 0% (0S) com 1, 2 e 3 camadas de MoS₂ suportada em MgO,

totalizando 15 modelos estruturais para cada sistema. Como foram avaliados dois sistemas, temos um total de 30 modelos estruturais. Todas essas estruturas foram otimizadas e a geometria mais estável de cada uma será mostrada nas próximas seções. Além disso foi feito o estudo do modelo estrutural com átomo promotor de cobalto, em todas as proporções citadas, para critérios comparativos. Foi utilizada a função do tipo marzari-vnderbilt com valor de degauss de 0,005 Ry para descrever o comportamento metálico da borda do sulfeto. Para facilitar a análise dos dados, foi adotada a seguinte abreviatura: $\text{MoS}_2\text{-}4\times 2\times 1$ – sistema mássico, não suportado; $\text{MgO-MoS}_2\text{-}n\times 2\times 1$ – sistema suportado com interação entre o sulfeto e o óxido se dando via ligações Mo-O, onde o $n = 1, 2, 3$, para uma, duas ou três monocamadas, respectivamente; $\text{MgO-MoS}_x\text{O}_y\text{-}n\times 2\times 1$ – sistema suportado com interação entre sulfeto proveniente de sulfetação parcial e óxido ocorrendo via ligações O-Mg, onde o $n = 1, 2, 3$ para uma, duas ou três monocamadas, respectivamente. Quando os modelos possuírem o átomo cobalto, a nomenclatura se apresentará adicionando o Co antes do Mo, Co-Mo.

5.4 SISTEMA $\text{MgO-MoS}_2\text{-}n\times 2\times 1$

Como já mencionado, os sistemas foram obtidos a partir do “encaixe” do parâmetro de rede b do sulfeto na diagonal composta por átomos de oxigênio na superfície (001) do MgO. As ligações desse modelo em questão se deram através dos átomos de molibdênio do sulfeto e dos átomos de oxigênio superficiais de MgO. Para esse sistema foram realizadas análise estrutural, análise de diferença de densidade de cargas, análise das cargas de Bader, análise da densidade de estados projetada do molibdênio de borda e análise da energia de formação de vacâncias.

5.4.1 $\text{MgO-MoS}_2\text{-}1\times 2\times 1$

Foi feito o estudo das diferentes proporções de átomos de enxofre de borda, afim de se obter a formação de vacâncias. As geometrias otimizadas obtidas para cada grau de sulfetação estão ilustradas na Figura 5.11.

como $d(\text{Mg-O})$, percebemos o mesmo comportamento da distância Mg-Mg. Próximo ao sítio de interação, $d(\text{Mg-O})$ -site varia de 2,18Å a 2,23Å, de acordo com o grau de sulfetação. Já $d(\text{Mg-O})$ -surface, que são os outros sítios fora da interação, tem variação de 2,08Å a 2,12Å. O valor dessa distância na superfície limpa é de 2,13Å, a mesma do interior do óxido. Isso ocorre também pelo rearranjo estrutural devido à forte interação entre a monocamada e a superfície. A $d(\text{Mo-O})$ trata da interação direta entre o sulfeto e o óxido e não tem uma variação linear como as outras já discutidas, pois é relacionada à geometria, que dependendo do grau de sulfetação, permite maior interação dos átomos de enxofre com o óxido. As distâncias desse parâmetro variam de 2,10Å a 2,35Å. A distância entre molibdênio e enxofre, $d(\text{Mo-S})$ também não mostra comportamento linear. Os valores médios obtidos nesse sistema variam de 2,30Å a 2,47Å e está também relacionado a interação forte com a superfície do óxido.

Tabela 4 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema MgO-MoS_2 -1x2x1. Os valores apresentados são em Å.

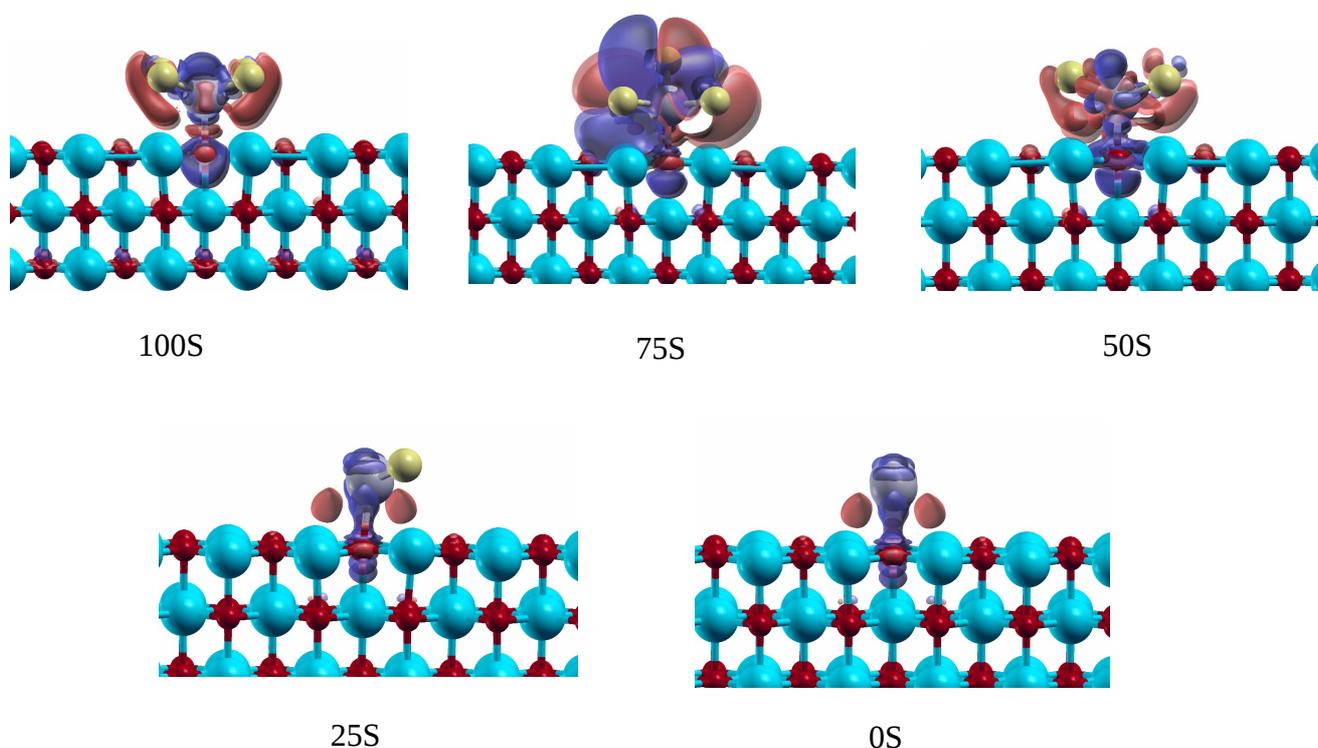
	100S	75S	50S	25S	0S
$d(\text{Mg-Mg})$ -site	3,32	3,24	3,31	3,21	3,16
$d(\text{Mg-Mg})$ -surface	2,92	2,93	2,91	2,96	2,99
$d(\text{Mg-Mg})$ -bulk	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
$d(\text{Mg-O})$ -site	2,23	2,21	2,23	2,19	2,18
$d(\text{Mg-O})$ -surface	2,08	2,09	2,10	2,11	2,12
$d(\text{Mg-O})$ -bulk	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
$d(\text{Mo-O})$	2,12	2,22	2,10	2,33	2,35
$d(\text{Mo-S})$	2,34	2,30	2,35	2,47	- - -

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.1.2 *Análise da Diferença de Densidade de cargas eletrônicas no sistema MgO-MoS₂-1x2x1*

O comportamento geométrico mostrado na subseção anterior é bem explicado pela análise de diferença de densidade eletrônica. As distribuições apresentadas na Figura 5.12 mostram uma forte transferência de densidade de carga eletrônica a partir dos átomos de enxofre superficiais do sulfeto de molibdênio para os átomos de magnésio superficiais do óxido, corroborando com a dificuldade em formar vacâncias, que pode ser vista com a análise energética mostrada na subseção 5.4.1.5.

Figura 5.12 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema MgO-MoS₂-1x2x1, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.1.3 *Análise da Cargas de Bader no sistema MgO-MoS₂-1x2x1*

A Tabela 5 mostra as cargas de Bader dos átomos de molibdênio e oxigênio do sítio de interação, além dos átomos de enxofre de borda. Os átomos de molibdênio, descritos na tabela

como Mo1 e Mo2, responsáveis pela interação com o óxido, apresentam uma diminuição das cargas de Bader à medida que a formação de CUS acontece, variando de $1,81e$ a $-0,12e$. Isso nos leva a concluir que está ocorrendo uma diminuição da valência desses átomos à medida que temos proporções menores de átomos de enxofre de borda, justamente pela saída dos átomos de enxofre, alterando a coordenação. Verificamos também que a partir da proporção de 25S passamos a ter uma ruptura da estrutura lamelar, visto que os valores das cargas de Bader de Mo1 e Mo2 quase se anulam. Para os átomos de oxigênio da superfície, percebemos que houve pequena alteração das cargas de Bader, mostrando que a interação do sulfeto não afeta as cargas desses átomos. Os átomos de enxofre de borda, denominados S1, S2, S3 e S4 apresentam variação nas cargas de $-0,97e$ a $-1,23e$, dependendo da geometria e do grau de sulfetação.

Tabela 5 – Cargas de Bader no sistema MgO-MoS₂-1x2x1 /(*e*).

	100S	75S	50S	25S	0S
Mo1	1,81	1,56	1,14	0,64	0,10
Mo2	1,81	1,56	1,01	0,39	- 0,12
S1	- 0,97	- 1,08	- 1,23	- 1,18	---
S2	- 0,97	- 1,13	- 1,12	---	---
S3	- 0,97	- 1,14	---	---	---
S4	- 0,97	---	---	---	---
O1	- 1,64	- 1,64	- 1,63	- 1,66	- 1,68
O2	- 1,64	- 1,64	- 1,64	- 1,66	- 1,68

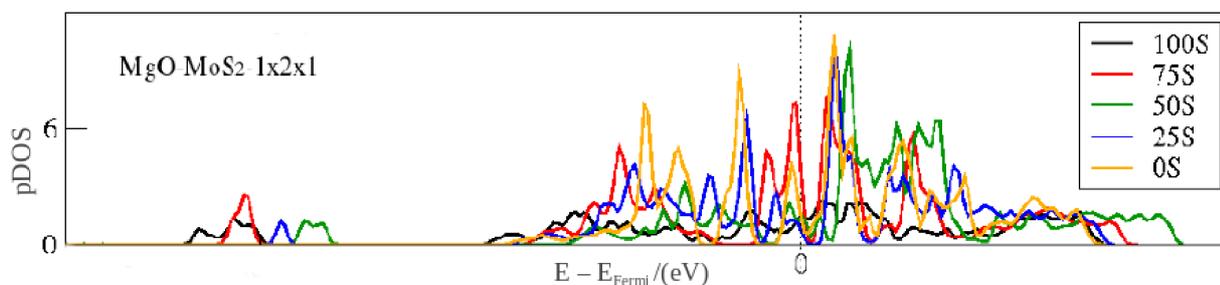
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.1.4 Análise da Densidade de Estados projetada para Mo (pDOS – Mo) para o sistema MgO-MoS₂-1x2x1

Como já foi dito na subseção 3.10.2, para análise desses sistemas, deve ser considerada a densidade de estados, com a projeção para o molibdênio, próximo à energia de Fermi. Quanto mais alta for a densidade, maior é a reatividade do sítio onde a vacância foi gerada. O gráfico da projeção

de densidade de estados está apresentado na Figura 5.13. Nesse sistema a interação do sulfeto com o suporte ocorre de maneira tão efetiva que o comportamento não segue a tendência de aumento de reatividade apresentada no sulfeto mássico. Isso ocorre devido às interações mostradas na análise da diferença de densidade de carga eletrônica, onde o enxofre de borda também interage com o suporte óxido. Nas proporções 25S e 0S, já ocorre a ruptura estrutural do sulfeto, tendo o comportamento de átomo isolado ligado ao óxido, comprovado também pelas cargas de Bader. Apesar da não linearidade do comportamento da pDOS, temos que a estrutura que apresenta molibdênio de borda com vacância mais reativa é a que apresenta proporção de 75% de enxofre.

Figura 5.13 – Densidade de estados projetada dos átomos de Mo no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-1x2x1}$ com diferentes graus de sulfetação.

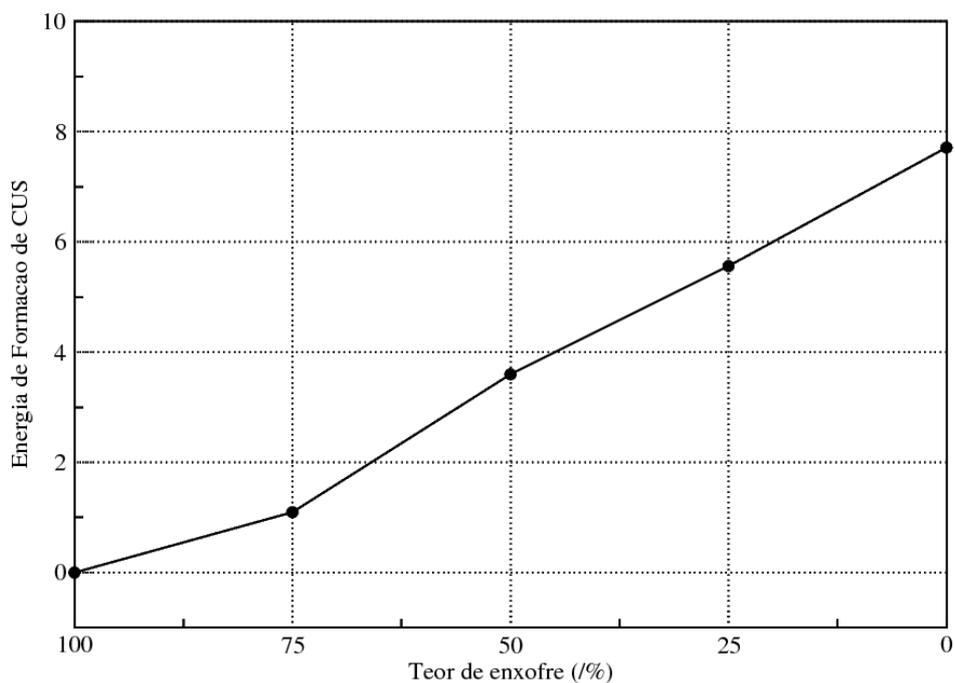


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.1.5 Análise energética de formação de vacâncias no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-1x2x1}$

Para o sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-1x2x1}$, a análise energética de formação de vacâncias é mostrada na Figura 5.14. Apenas a proporção de 75S apresenta uma energia de formação de vacância mais favorável em relação ao sistema mássico mostrado na Figura 5.6, com uma diferença de energia entre os sistemas de aproximadamente 1 eV. As outras proporções apresentaram comportamento desfavorável, onde na proporção de 0S a diferença de energia entre os sistemas chega a quase 2eV, onde o mássico apresenta energia de 5,75eV e o suportado com $n=1$ apresenta energia de 7,71eV. Isso pode ser explicado pela forte interação dos átomos de enxofre com a superfície do óxido de magnésio. Essa forte interação dificulta a saída dos átomos de enxofre, resultando no aumento da energia de formação do CUS em relação ao mássico.

Figura 5.14 – Energia de formação de vacâncias para o sistema MgO-MoS₂-1x2x1. A energia é dada em eV.

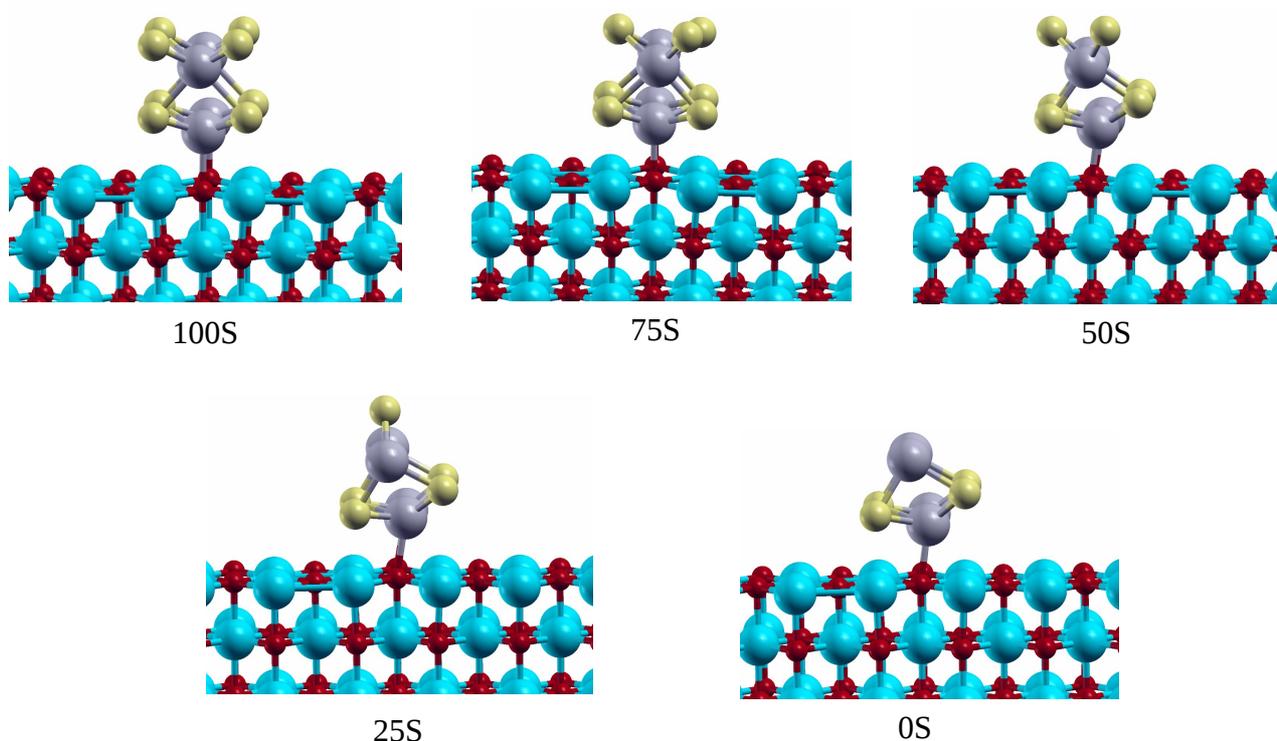


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.2 MgO-MoS₂-2x2x1

O modelo formado por duas monocamadas de sulfeto adsorvidas nos sítios formados por átomos de oxigênio do suporte é mostrado na Figura 5.15. Assim como no modelo MgO-MoS₂-1x2x1, também foi realizada a otimização dos modelos com diferentes graus de sulfetação.

Figura 5.15 – Sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}2\times 2\times 1$ com geometrias otimizadas em diferentes graus de concentração de átomos de enxofre de borda.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.2.1 Análise estrutural do sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}2\times 2\times 1$

Estruturalmente, podemos discutir sobre as distâncias interatômicas, como fizemos para o sistema com uma monocamada. Os valores de distâncias interatômicas encontram-se na Tabela 6. Pode-se observar que o aumento da distância Mg-Mg no sítio de interação ($d(\text{Mg-Mg})\text{-site}$) se torna mais suavizado em relação ao sistema de uma monocamada, devido à menor interação dos átomos de enxofre com a superfície do óxido. No sistema com uma monocamada os átomos de enxofre são de borda e além disso são primeiros vizinhos da interação. Além de sofrer uma reconstrução de superfície no sulfeto, ainda são fortemente afetados pelo óxido. Já nesse caso, os átomos de enxofre que são primeiros vizinhos, passam a ser considerados átomos de bulk. A $d(\text{Mg-Mg})\text{-site}$ média varia de 3,20Å a 3,26Å. Assim como no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}1\times 2\times 1$, os átomos da superfície se rearranjam, com a média de $d(\text{Mg-Mg})\text{-surface}$ variando de 2,93Å a 2,96Å. A $d(\text{Mg-O})$ pode ser analisada da mesma forma. Sua média de variação para $d(\text{Mg-O})\text{-site}$ é de 2,19Å a 2,22Å e para

$d(\text{Mg-O})\text{-surface}$ é de 2,09Å a 2,11Å. Já a $d(\text{Mo-S})\text{-bulk}$ nesse sistema teve um valor médio variando de 2,39Å a 2,43Å, comportamento condizente com a distância Mo-S de sistema mássico, que é de 2,41. Já $d(\text{Mo-S})\text{-site}$ teve uma variação da média de distância um pouco maior, de 2,33Å a 2,40Å e isso se dá devido aos efeitos de borda. A $d(\text{Mo-O})$, responsável pela interação direta do sulfeto com o óxido, tem uma variação mais suavizada quando comparada à mesma distância no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-1x2x1}$. A distância média varia de 2,19Å a 2,26Å e corrobora ao fato desse sistema ser mais estável do que o que tem apenas uma monocamada.

Tabela 6 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-2x2x1}$. Os valores apresentados são em Å.

	100S	75S	50S	25S	0S
$d(\text{Mg-Mg})\text{-site}$	3,26	3,26	3,21	3,20	3,20
$d(\text{Mg-Mg})\text{-surface}$	2,93	2,93	2,95	2,96	2,96
$d(\text{Mg-Mg})\text{-bulk}$	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
$d(\text{Mg-O})\text{-site}$	2,22	2,22	2,20	2,19	2,20
$d(\text{Mg-O})\text{-surface}$	2,11	2,11	2,09	2,12	2,09
$d(\text{Mg-O})\text{-bulk}$	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
$d(\text{Mo-O})$	2,19	2,22	2,25	2,27	2,26
$d(\text{Mo-S})\text{-bulk}$	2,39	2,39	2,41	2,42	2,43
$d(\text{Mo-S})\text{-edge}$	2,37	2,34	2,33	2,40	---
$A(\text{Mo-O-Mg})$	88,5°	87,8°	87,2°	87,1°	86,3°

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

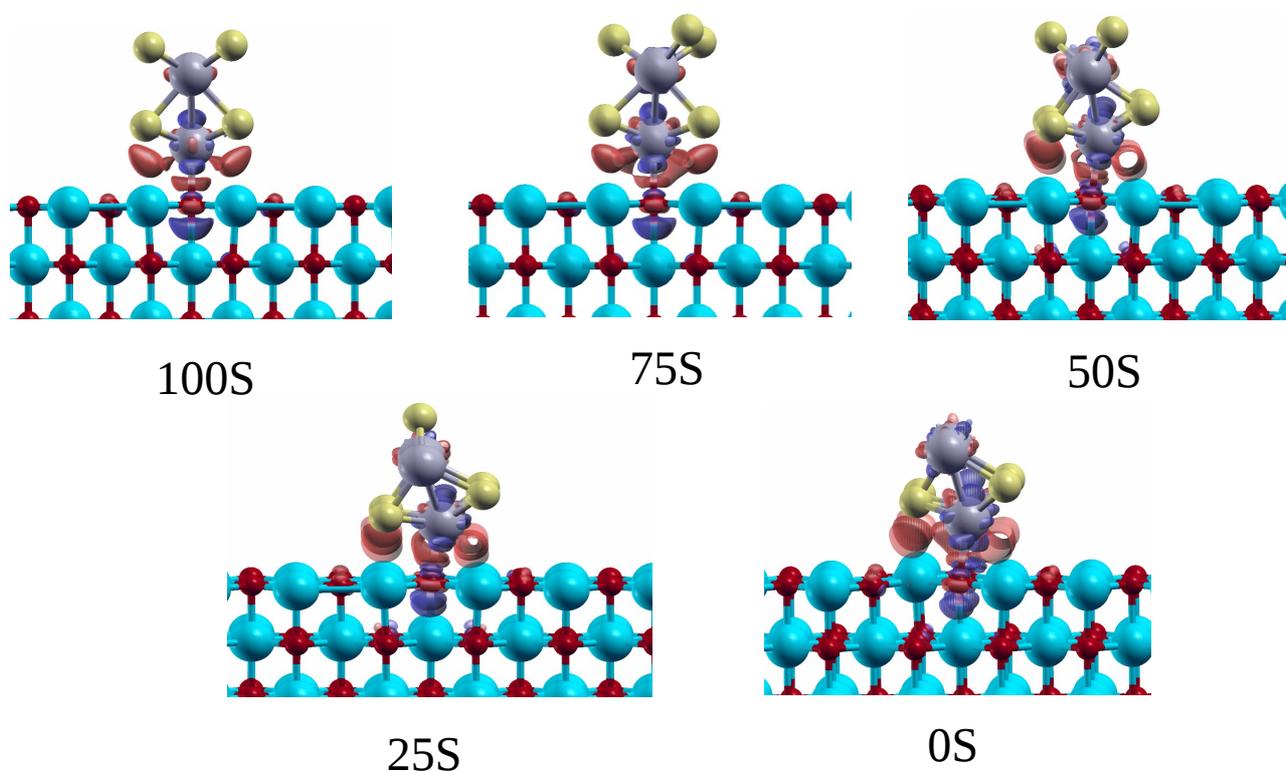
Ainda relacionado à estrutura, podemos observar na Figura 5.15, uma inclinação do sulfeto suportado em relação à superfície, à medida que vai ocorrendo à formação de CUS. Essa inclinação torna-se mais evidente a partir da proporção 50S, onde apresenta um ângulo de 87,2°, mostrado na Tabela 6. Esse ângulo sofre uma pequena redução na proporção de 25S, com ângulo de 87,1° e para 0S já apresenta uma maior alteração, chegando a 86,1°. Essa inclinação tem dependência com a

proporção de átomos de enxofre superficiais, se torna bastante evidente em duas e três monocamadas e está relacionada à interação eletrônica com a superfície gerada pelo fator geométrico. A literatura (CESANO, 2011) reporta que inclinação ou alteração na geometria e interação com a superfície podem ser relacionadas à vacâncias e defeitos na superfície do óxido. Como o modelo estudado nesta tese apresentou esse comportamento, mesmo não tendo defeitos ou vacâncias é importante uma investigação maior com mais modelos, com diferentes formas de interação com a superfície e também com defeitos e vacâncias na superfície do óxido para uma melhor abordagem dessa propriedade. Esse comportamento parece estar ligado de forma direta à estabilidade estrutural e eletrônica do sulfeto suportado.

5.4.2.2 *Análise da Diferença de Densidade de cargas eletrônicas para o sistema MgO-MoS₂-2x2x1*

Para o sistema MgO-MoS₂-2x2x1 podemos perceber que a interação do sulfeto de molibdênio com a superfície do óxido passa a ser localizada, como apresentada na Figura 5.16. As distribuições de densidade eletrônica mostram um fluxo de cargas dos átomos de enxofre do sulfeto de molibdênio da primeira camada para os átomos de magnésio superficiais do óxido de magnésio. Pode-se perceber também que a interação do sulfeto de molibdênio com o suporte afeta muito pouco os átomos de enxofre de borda do sulfeto suportado.

Figura 5.16 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}2\times 2\times 1$, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.2.3 Análise das Cargas de Bader no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}2\times 2\times 1$

No sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}2\times 2\times 1$, ao analisarmos as cargas de Bader na Tabela 7, percebemos que o comportamento das cargas dos átomos de molibdênio é diferente do que temos no sistema com uma camada, pois os mesmos não são mais primeiros vizinhos dos átomos de enxofre de borda. Chamamos de Mo1 e Mo2 os átomos de molibdênio ligados ao sítio de interação e Mo3 e Mo4 os átomos de molibdênio de borda. Mo1 e Mo2 variam de $1,59e$ a $1,25e$ dependendo do grau de sulfetação, comprovando que a interação é mais localizada e a variação da proporção de átomos de enxofre de borda influencia de maneira menos efetiva à medida que aumentamos o número de camadas. Analisando os átomos de oxigênio da superfície do suporte percebemos que há uma pequena variação nas cargas de Bader, independente do grau de sulfetação da borda, comprovando assim, que a coordenação do mesmo não se altera com a formação de CUS. Já os átomos de enxofre de borda, chamados de S1, S2, S3 e S4 apresentam o mesmo comportamento da primeira camada, o

aumento em módulo do valor da carga de Bader à medida em que diminuí o grau de enxofre de borda. O aumento dos valores é apenas mais suavizado em relação ao primeiro sistema apresentado, permanecendo entre $-0,71e$ e $-1,10e$. Essas alterações estão relacionadas ao fator geométrico e coordenação do molibdênio ligante.

Tabela 7 – Cargas de Bader no sistema $MgO-MoS_2-2x2x1$ /(e).

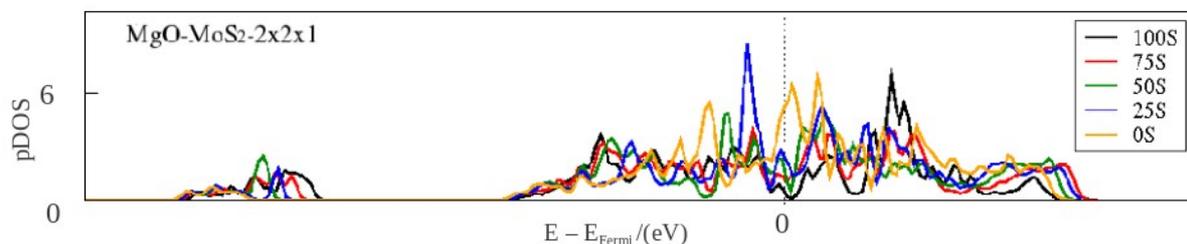
	100S	75S	50S	25S	0S
Mo1(site)	1,59	1,55	1,37	1,33	1,37
Mo2(site)	1,59	1,49	1,33	1,25	1,28
Mo3(edge)	1,81	1,69	1,65	1,31	0,57
Mo4(edge)	1,81	1,69	1,65	1,18	0,77
S1	- 0,74	- 0,93	- 1,02	- 1,10	---
S2	- 0,74	- 0,89	- 1,03	---	---
S3	- 0,74	- 0,71	---	---	---
S4	- 0,74	---	---	---	---
O1	- 1,64	- 1,65	- 1,64	- 1,64	- 1,64
O2	- 1,64	- 1,65	- 1,64	- 1,64	- 1,65

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.2.4 Análise da Densidade de Estados projetada para Mo (pDOS – Mo) para o sistema $MgO-MoS_2-2x2x1$

Para esse sistema, diferentemente do sistema anterior, o comportamento da densidade de estados projetada dos átomos de molibdênio de borda concordam com o comportamento dos mesmos átomos no sulfeto mássico. A proporção limpa de átomos de enxofre, na qual todas as vacâncias já foram geradas, apresenta maior densidade de estados próximo da Energia de Fermi, comprovando assim, sua maior reatividade em relação às outras proporções.

Figura 5.17: Densidade de estados projetada dos átomos de Mo no sistema MgO-MoS₂-2x2x1 com diferentes graus de sulfetação.

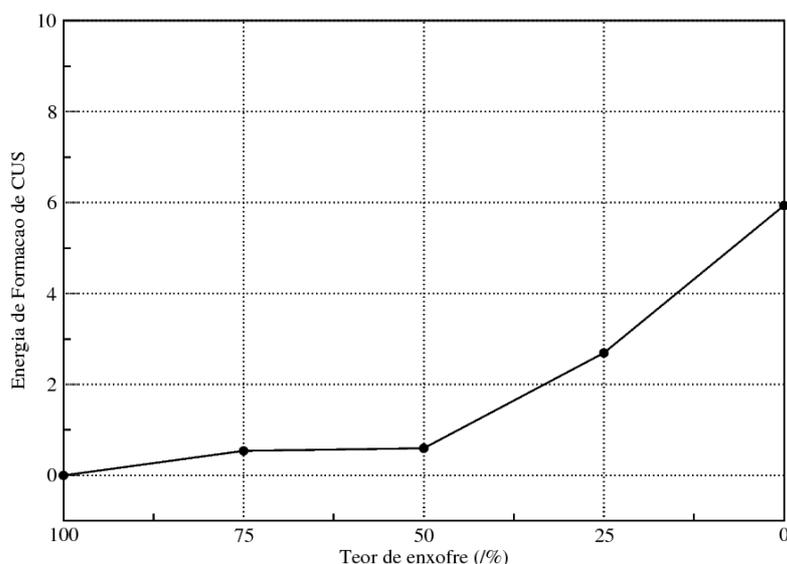


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.2.5 Análise energética de formação de vacâncias no sistema MgO-MoS₂-2x2x1

Nesse sistema, podemos perceber que há o favorecimento da formação de vacâncias em relação ao sistema anterior, Podemos perceber isso através do comportamento gráfico, mostrado na Figura 5.18. Além disso, esse sistema apresenta valores menores de energia de formação em todas as proporções de enxofre quando comparado com o sistema mássico, exceto na última formação de vacância, por uma diferença de 0,18 eV.

Figura 5.18 – Energia de formação de vacâncias para o sistema MgO-MoS₂-2x2x1. A energia é dada em eV.

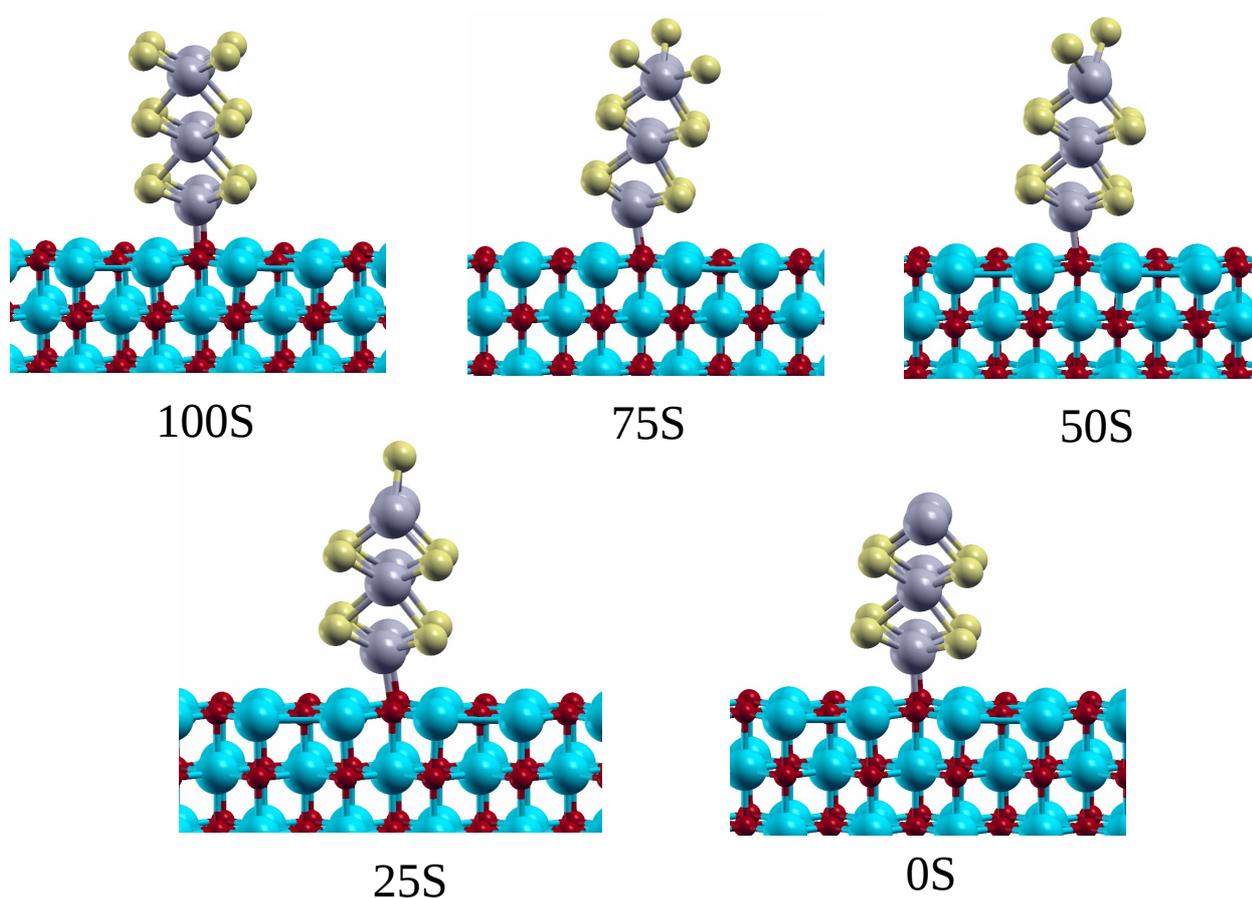


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.3 MgO-MoS₂-3x2x1

Para o sistema MgO-MoS₂-3x2x1 percebemos que a interação do sulfeto de molibdênio com a superfície do óxido é muito semelhante a do sistema MgO-MoS₂-2x2x1, onde também percebemos que essa interação é bem localizada. Podemos verificar as estruturas pertinentes a esse modelo, com seus diferentes graus de sulfetação na Figura 5.19.

Figura 5.19 – Sistema MgO-MoS₂-3x2x1 com geometrias otimizadas em diferentes graus de concentração de átomos de enxofre de borda.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.3.1 Análise estrutural do sistema MgO-MoS₂-3x2x1

Nesse modelo de estrutura também ocorre a inclinação no sulfeto, com variação do ângulo

de 82,2° a 86,7°, dependendo do grau de sulfetação. Esse efeito se torna mais evidente a partir da proporção 75S, com ângulo de 82,2°, e quando ocorre formação de todos os CUS, esse ângulo é de 86,2°, como mostrado na Tabela 8. A discussão acerca desses valores já foi levantada no sistema com duas monocamadas. Analisando agora as médias de distâncias interatômicas, assim como no sistema com duas monocamadas, podemos perceber que os átomos do sulfeto considerados como bulk apresentam essas distâncias condizentes com as do sistema não suportado. A d(Mo-S)-bulk varia de 2,39Å a 2,43Å. A d(Mg-Mg) e d(Mg-O), tanto do sítio quanto da superfície apresentam menor variação nas suas médias, mostrando uma maior estabilidade da estrutura, independente do grau de sulfetação.

Tabela 8 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema MgO-MoS₂-3x2x1. Os valores apresentados são em Å.

	100S	75S	50S	25S	0S
d(Mg-Mg)-site	3,25	3,21	3,23	3,22	3,23
d(Mg-Mg)-surface	2,94	2,95	2,94	2,94	2,94
d(Mg-Mg)-bulk	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
d(Mg-O)-site	2,21	2,20	2,21	2,20	2,21
d(Mg-O)-surface	2,10	2,09	2,10	2,10	2,11
d(Mg-O)-bulk	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
d(Mo-O)	2,20	2,24	2,20	2,22	2,22
d(Mo-S)-bulk	2,39	2,39	2,42	2,43	2,42
d(Mo-S)-edge	2,39	2,36	2,35	2,37	---
A(Mo-O-Mg)	86,7°	82,2°	83,7°	82,8°	86,2°

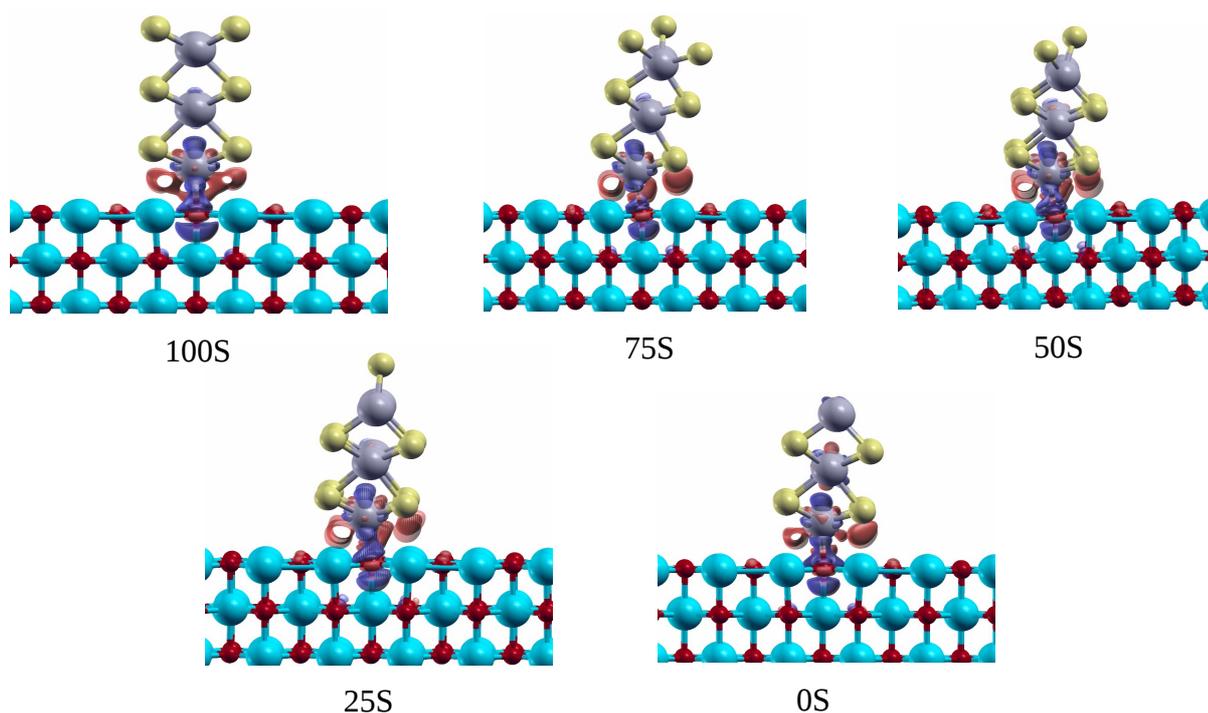
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.3.2 Análise da Diferença de Densidade de cargas eletrônicas para o sistema MgO-MoS₂-3x2x1

Para o sistema MgO-MoS₂-3x2x1 percebemos que a interação do sulfeto de molibdênio com

a superfície do óxido é muito semelhante a do sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}2\times 2\times 1$, onde também percebemos que essa interação é bem localizada, como visto na Figura 5.20. As distribuições de densidade eletrônica mostram uma transferência de densidade eletrônica a partir dos átomos de enxofre do sulfeto de molibdênio da primeira camada para os átomos de magnésio superficiais do óxido de magnésio. Assim como no sistema com duas monocamadas podemos visualizar que os átomos de borda não sofrem efeitos da interação sulfeto-óxido. Então, pela Diferença de Densidade eletrônica podemos deduzir que a formação de CUS na borda não interfere na interação da camada de sulfeto com a superfície, mostrando a nuvem eletrônica bem localizada no sítio de interação. Por outro lado, a interação presente provoca uma movimentação das cargas, gerando uma maior estabilidade eletrônica local, que vem a favorecer a formação de CUS de borda.

Figura 5.20 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}2\times 2\times 1$, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.3.3 Análise das Cargas de Bader no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}3\times 2\times 1$

Para o sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-}3\times 2\times 1$, ao analisarmos as cargas de Bader na Tabela 9,

percebemos que o comportamento das mesmas nos átomos de molibênio do sítio é parecido com as dos átomos de Mo correspondentes do sistema MgO-MoS₂-2x2x1. Na segunda monocamada Mo1 e Mo2 variam de 1,59e a 1,25e e na terceira de 1,58e a 1,51e, ou seja, a interação na terceira é mais localizada e a variação da proporção de átomos de enxofre de borda influencia menos ainda. Os átomos de oxigênio da superfície do suporte não apresentam alterações no valores de carga de Bader e os átomos de enxofre de borda, chamados de S1, S2, S3 e S4 apresentam faixa de variação aproximada. As alterações estão relacionadas também a fatores geométricos e coordenação do molibdênio ligante.

Tabela 9 – Cargas de Bader no sistema MgO-MoS₂-3x2x1 / (e).

	100S	75S	50S	25S	0S
Mo1 (site)	1,58	1,56	1,14	0,64	0,10
Mo2 (site)	1,58	1,56	1,01	0,39	- 0,12
Mo3 (surface)	1,94	1,90	1,68	1,30	0,90
Mo4 (surface)	1,94	1,90	1,76	1,41	0,70
S1	- 0,97	- 1,08	- 1,23	- 1,18	---
S2	- 0,97	- 1,13	- 1,12	---	---
S3	- 0,97	- 1,14	---	---	---
S4	- 0,97	---	---	---	---
O1	- 1,64	- 1,64	- 1,63	- 1,66	- 1,68
O2	- 1,64	- 1,64	- 1,64	- 1,66	- 1,68

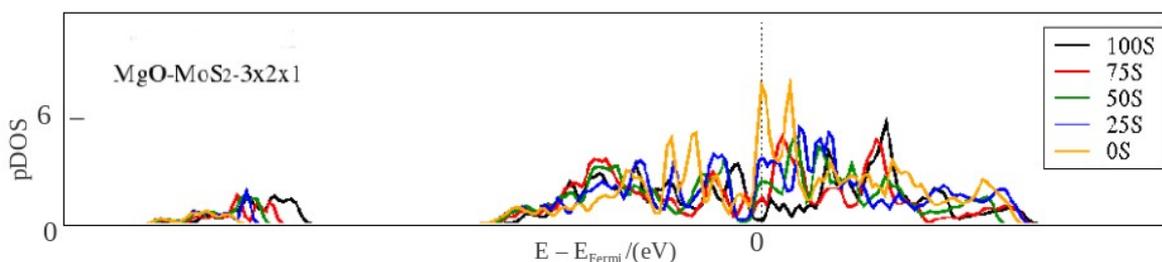
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.3.4 Análise da Densidade de Estados projetada para Mo (pDOS – Mo) para o sistema MgO-MoS₂-3x2x1

Para o sistema MgO-MoS₂-3x2x1, podemos perceber que a projeção de densidade de estados do átomo de molibdênio de borda segue o comportamento da projeção do mesmo átomo na forma mássica, assim como o sistema com duas monocamadas. A reatividade relacionada aos estados d do molibdênio corrobora com a menor coordenação, apresentando maior densidade

próximo da Energia de Fermi. O gráfico da densidade de estados projetada para os átomos de molibdênio de borda está mostrado na Figura 5.21.

Figura 5.21 – Densidade de estados projetada dos átomos de Mo no sistema MgO-MoS₂-3x2x1 com diferentes graus de sulfetação.

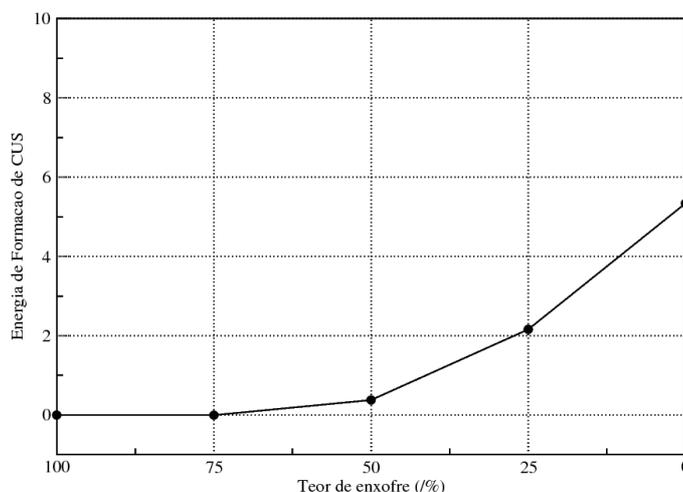


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.3.5 Análise energética de formação de vacâncias no sistema MgO-MoS₂-3x2x1

Para os sistema MgO-MoS₂-3x2x1, é necessária uma menor energia eletrônica em relação ao mássico para formação de qualquer proporção de CUS. Esse sistema se mostra mais eficiente na formação de vacância em toda faixa de proporção de átomos de enxofre, sendo o valor da reação global de formação de vacância de 5,25eV. O comportamento gráfico dessa formação de vacâncias pode ser observado na Figura 5.22.

Figura 5.22 – Energia de formação de vacâncias para o sistema MgO-MoS₂-3x2x1. A energia é dada em eV.

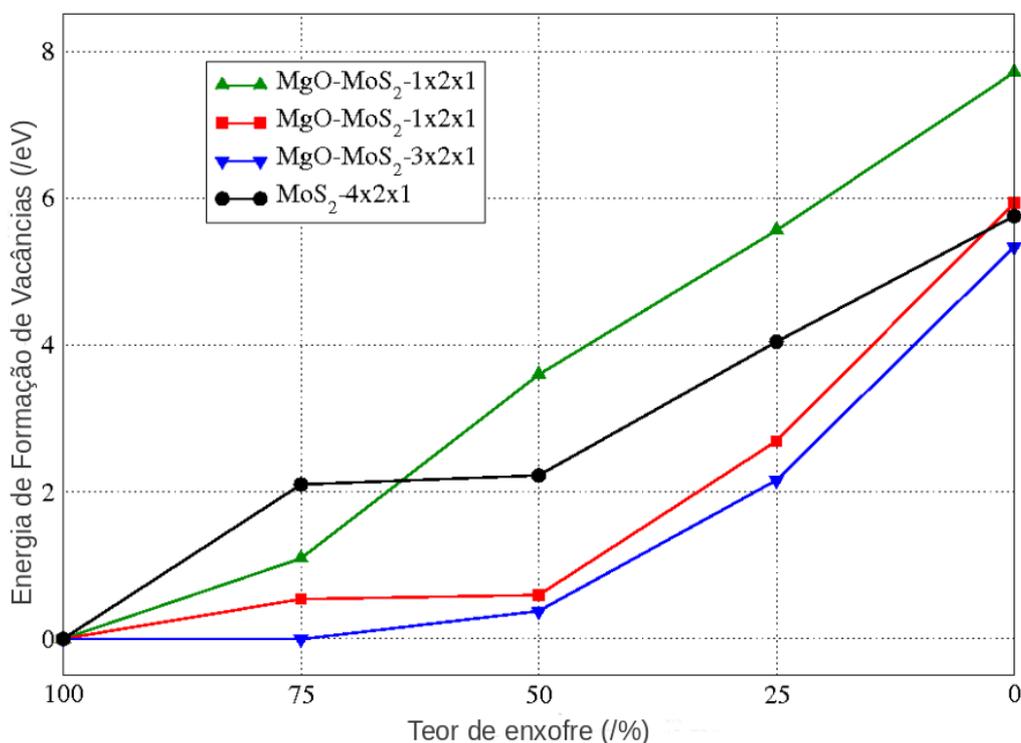


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4.4 Comparativo da energética de formação de vacâncias em função da variação do número de camadas no sistema MgO-MoS₂-nx2x1

Avaliando todos os resultados de formação de vacâncias ao variar o número de camadas, podemos obter a influência do tamanho do sulfeto nessa etapa crucial da HDS. A Figura 5.23 mostra o gráfico comparativo da energia de formação de CUS dos três sistemas em função do grau de sulfetação e comparando com o sistema não suportado.

Figura 5.23 – Comparativo da energia de formação de vacância no sistema MgO-MoS₂-nx2x1.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Neste gráfico, torna-se claro que há um favorecimento na energia de formação de CUS no sistema com $n = 3$ em todas as proporções em relação ao sulfeto mássico. Para $n = 2$, só a última formação de vacância não foi favorável, por uma diferença de 0,18 eV. O sistema com $n = 1$ está com seus átomos de borda interagindo fortemente com a superfície e, por isso, apresenta uma maior energia de formação de vacâncias comparado ao mássico. Cabe ressaltar que o comportamento da curva de energia nessa etapa continua sendo apresentado com valores positivos, independente do

tamanho da lamela de sulfeto, assim como citado na literatura (RAYBAUD, 2000).

5.5 SISTEMA $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-nx}2\times1$

O sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-nx}2\times1$ foi construído seguindo o mesmo critério do $\text{MgO-MoS}_2\text{-nx}2\times1$, porém o intuito é simular uma possível sulfetação parcial na ativação do catalisador de óxido de molibdênio suportado. Com isso, a interação se dá através de uma monocamada de átomos de oxigênio presente na borda do sulfeto que interage com o suporte. O estudo desse sistema segue o mesmo critério do sistema mostrado anteriormente. Apresentamos variação de $n = 1,2,3$ a fim de realizarmos estudos comparativos entre os modelos, avaliando a influência do suporte e o número de camadas. Nesse sistema foram realizadas análise estrutural, análise de diferença de densidade de cargas e análise da energética de formação de vacâncias.

5.5.1 $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-1x}2\times1$

As geometrias otimizadas obtidas nesse sistema para cada grau de sulfetação estão ilustradas na Figura 5.24, mostrando inclusive a forma como ocorre a interação com a superfície. Podemos observar que a camada de oxigênio presente na lamela de MoS_2 advinda de sulfetação parcial reage perpendicularmente com a superfície do MgO , gerando sistemas mais estáveis do que os sistema apresentado na seção anterior.

Tabela 10 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema $MgO-MoO_xS_y-1x2x1$. Os valores apresentados são em Å.

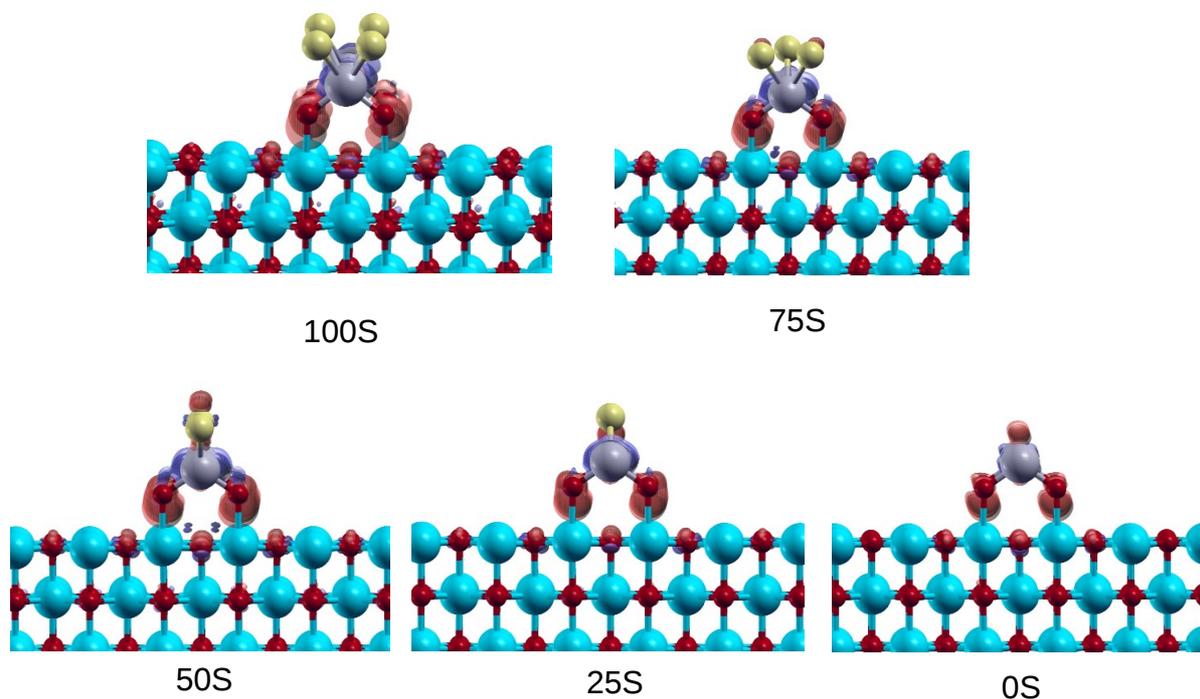
	100S	75S	50S	25S	0S
d(Mg-Mg)-site	3,02	3,03	3,05	3,04	3,03
d(Mg-Mg)-surface	3,00	2,99	2,99	3,00	3,01
d(Mg-Mg)-bulk	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
d(Mg-O)-site	2,28	2,15	2,16	2,23	2,28
d(Mg-O)-surface	2,14	2,12	2,16	2,15	2,14
d(Mg-O)-bulk	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
d(Mo-O)	1,82	1,84	1,83	1,81	1,80
d(Mo-S)-edge	2,62	2,45	2,35	2,36	---

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.5.1.2 *Análise da diferença de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $MgO-MoO_xS_y-1x2x1$*

Com as diferenças de densidade de cargas eletrônicas, mostradas na Figura 5.25, percebemos que, diferentemente do modelo mostrado na seção anterior com uma monocamada, a interação do sulfeto com a superfície do óxido é bem localizada, deixando os átomos de borda livres para reagirem. Isso faz com que a energética de formação de vacância desse sistema seja favorecida, devido ao fluxo de transferência de carga eletrônica estar localizado nas ligações O-Mg, estabilizando a estrutura.

Figura 5.25 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y-1x2x1$, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.

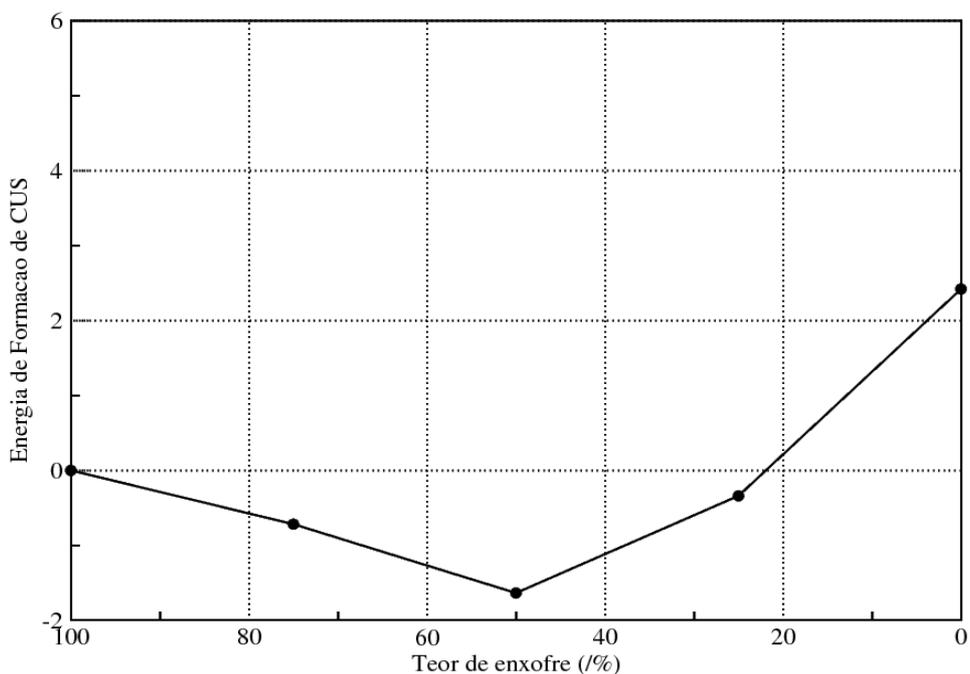


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.5.1.3 Análise energética de formação de vacâncias no sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y-1x2x1$

A energia de formação de vacâncias nesse sistema, mostrada na Figura 5.26, é favorecida para quatro vacâncias geradas, e para a última formação de sítio a energética passa a ser desfavorável. Apesar disso, nesse sistema, todos os valores de formação de CUS são menores, quando comparados com qualquer proporção e tamanho de camadas do modelo avaliado anteriormente, inclusive no valor da reação global, necessitando de um valor de energia 50% menor do que no modelo mais estável do sistema anterior. Isso é consequência da estabilidade do modelo quando se tem a camada de oxigênio advinda da sulfetação parcial.

Figura 5.26 – Energia de formação de vacâncias para o sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y-1x2x1$. A energia é dada em eV.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.5.2 $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y-2x2x1$

As geometrias otimizadas obtidas nesse sistema para cada grau de sulfetação estão ilustradas na Figura 5.27. Podemos perceber que, assim como para $n = 1$, as ligações entre os átomos de oxigênio e a superfície mantém a estabilidade estrutural nesse sistema. Apenas para a estrutura otimizada com proporção de 50% de átomos de enxofre de borda que a estrutura do sulfeto apresentou alterações nas distâncias entre os átomos de molibdênio de borda e os átomos de enxofre de bulk, como será mostrado na análise estrutural.

enxofre de borda apresenta uma inclinação nos átomos de molibdênio da borda com conseqüente alteração nas distâncias de ligação dos átomos de enxofre de bulk, assumindo uma reconstrução tipo zigue-zague. Esse comportamento é explicado em função da estabilização dos átomos de enxofre que permaneceram na borda após a formação da vacância.

Tabela 11 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema $MgO-MoO_xS_y-2x2x1$. Os valores apresentados são em Å.

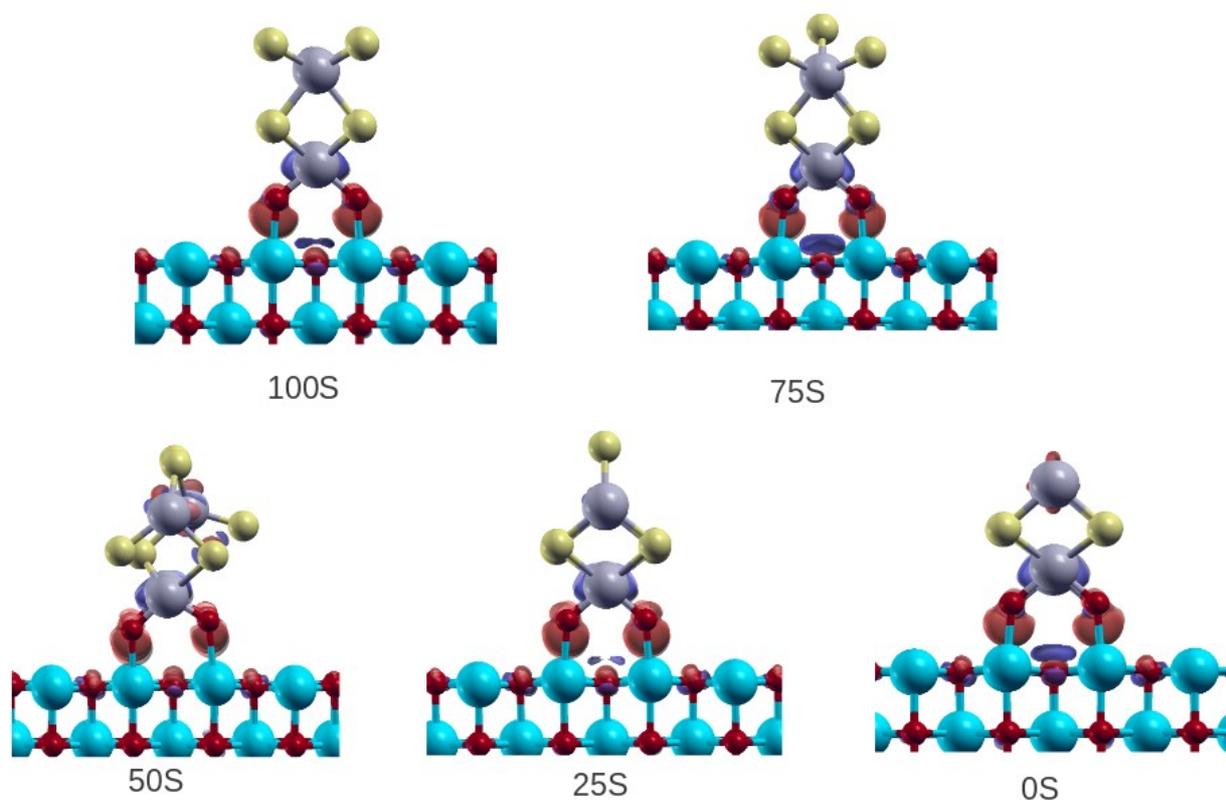
	100S	75S	50S	25S	0S
d(Mg-Mg)-site	3,03	3,03	3,02	3,03	3,03
d(Mg-Mg)-surface	3,01	3,00	3,00	3,01	3,00
d(Mg-Mg)-bulk	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
d(Mg-O)-site	2,15	2,15	2,14	2,14	2,15
d(Mg-O)-surface	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
d(Mg-O)-bulk	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13
d(Mo-O)	1,85	1,86	1,81	1,84	1,84
d(Mo-S)-bulk	2,50	2,45	2,90	2,40	2,61
d(Mo-S)-edge	2,39	2,35	2,35	2,37	---

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.5.2.2 Análise da diferença de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $MgO-MoO_xS_y-2x2x1$

As diferenças de densidade de cargas eletrônicas, mostradas na Figura 5.28, apontam para um comportamento similar ao do mesmo sistema com $n = 1$. A interação do sulfeto com a superfície do óxido, assim como para o sistema anteriormente mostrado, permanece bem localizada, devido à forte interação covalente existente, deixando os átomos de borda mais livres para reagirem e formar vacâncias. Isso faz com que a reação de formação de vacância desse sistema com $n = 2$ também seja favorecida.

Figura 5.28 – Diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y-2 \times 2 \times 1$, de acordo com o grau de sulfetação apresentado.

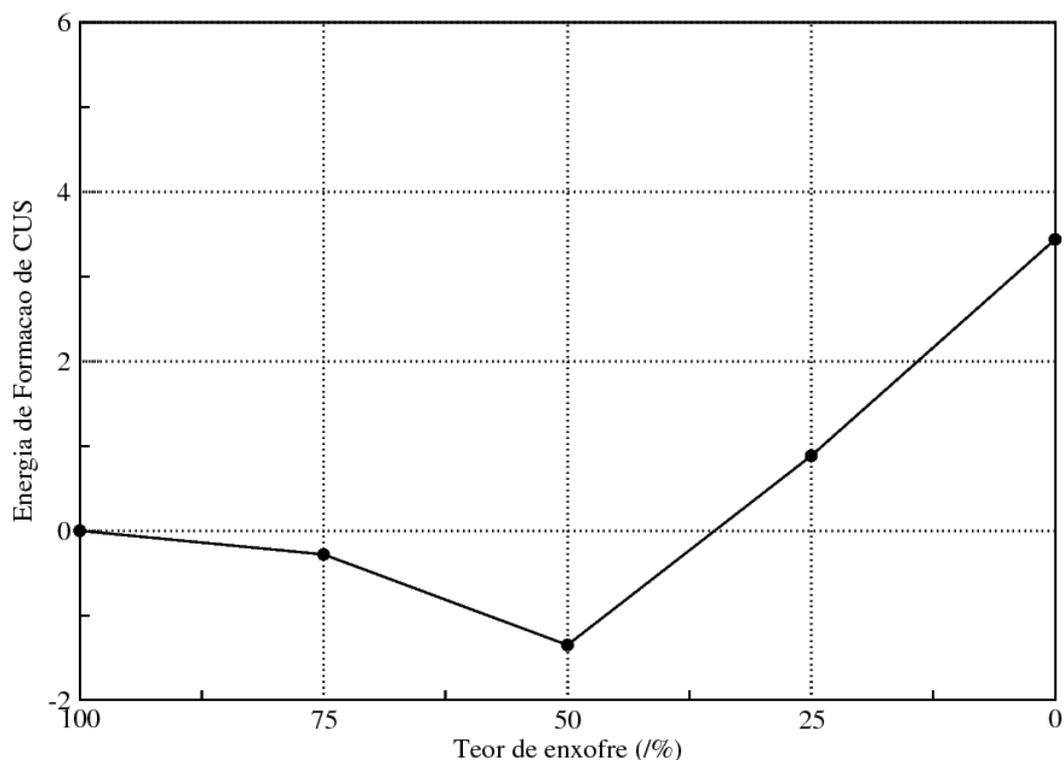


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.5.2.3 Análise energética de formação de vacâncias no sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y-2 \times 2 \times 1$

O gráfico do comportamento energético para esse sistema está mostrado na Figura 5.29. Assim como o $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y-1 \times 2 \times 1$, a energia de formação dos sítios é mais favorável que qualquer proporção do sistema $\text{MgO-MoS}_2-n \times 2 \times 1$. A reação global de formação de CUS apresenta valor de 3,44 eV.

Figura 5.29 – Energia de formação de vacâncias para o sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}2\times 2\times 1$. A energia é dada em eV.

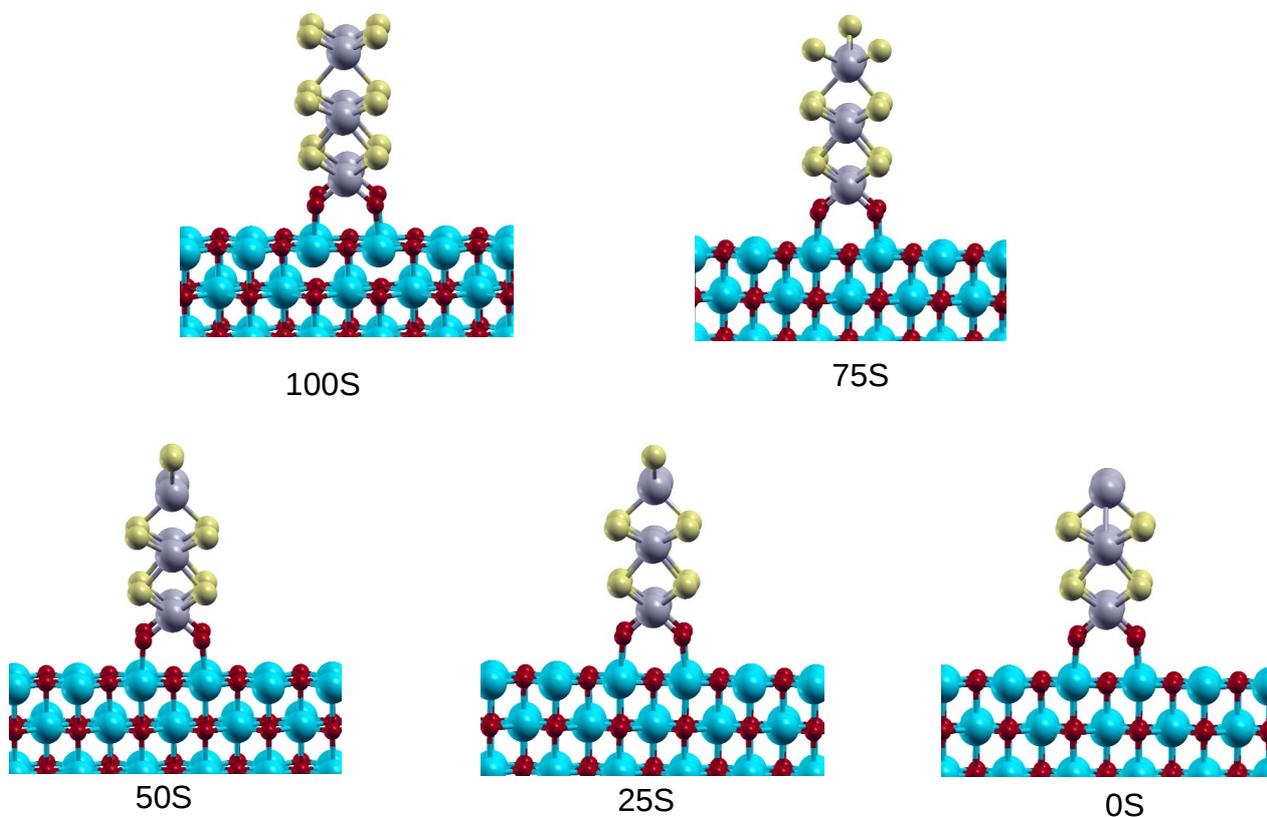


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.5.3 $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-}3\times 2\times 1$

As estruturas otimizadas para $n = 3$, nas diferentes proporções de átomos de enxofre estão mostradas na Figura 5.30. Podemos perceber que o tamanho da lamela de MoS_2 não afeta os principais parâmetros da estrutura, não houve deformação estrutural e nem inclinação em função da formação de vacâncias, assim como foi apresentado para $n = 1$ e $n = 2$. Além da estrutura da lamela ser mantida, a superfície do óxido mostra alterações de parâmetros muito pequenas, mostrando não ter sofrido reconstrução em função da presença de sulfeto.

Figura 5.30 – Sistema $MgO-MoO_xS_y-2x2x1$ com geometrias otimizadas em diferentes graus de concentração de átomos de enxofre de borda.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.5.3.1 Análise estrutural do sistema $MgO-MoO_xS_y-3x2x1$

As distâncias interatômicas do sistema $MgO-MoO_xS_y-3x2x1$ estão mostradas na Tabela 12. Como já discutido para $n = 2$, as distâncias que sofreram alterações significativas são as relacionadas aos átomos de enxofre e molibdênio presentes na borda e responsáveis pela formação de sítios *CUS*. Esses valores variam de 2,34 Å a 2,46Å.

Tabela 12 – Distâncias de ligação dos átomos no sistema $MgO-MoO_xS_y-1 \times 2 \times 1$. Os valores apresentados são em Å.

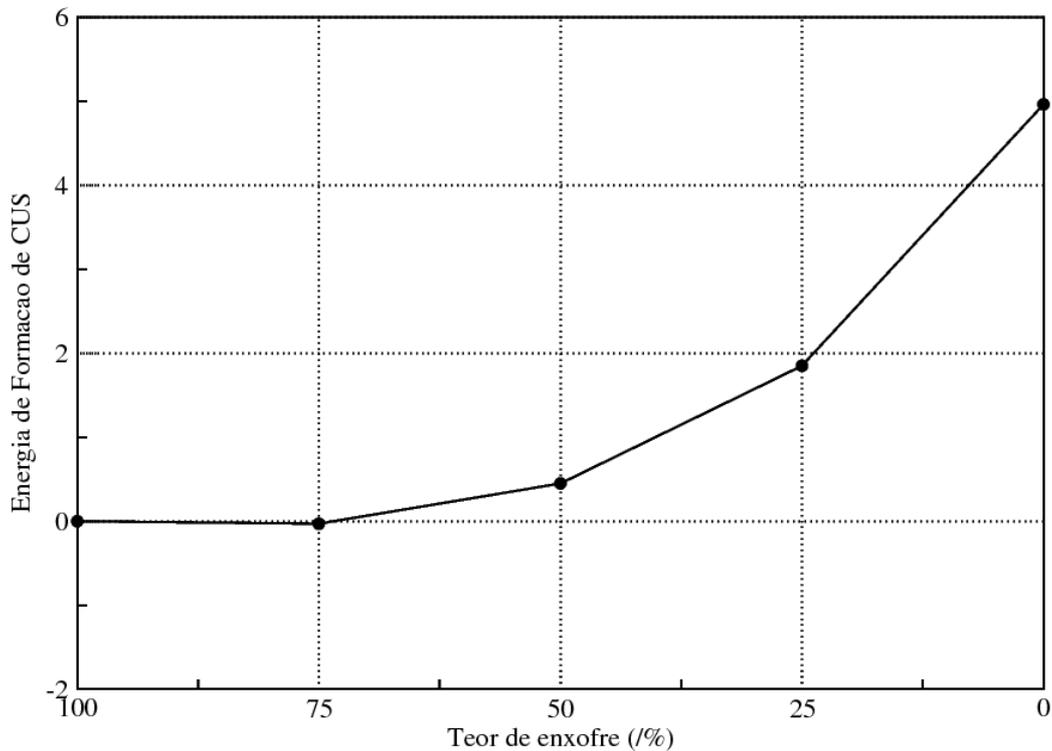
	100S	75S	50S	25S	0S
d(Mg-Mg)-site	3,03	3,03	3,03	3,03	3,02
d(Mg-Mg)-surface	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
d(Mg-Mg)-bulk	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
d(Mg-O)-site	2,15	2,15	2,15	2,14	2,14
d(Mg-O)-surface	2,12	2,12	2,13	2,12	2,13
d(Mg-O)-bulk	2,13	2,13	2,13	2,12	2,12
d(Mo-O)	1,85	1,86	1,85	1,86	1,86
d(Mo-S)-bulk	2,46	2,46	2,43	2,44	2,45
d(Mo-S)-edge	2,39	2,36	2,34	2,39	---

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.5.3.2 Análise da diferença de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $MgO-MoO_xS_y-3 \times 2 \times 1$

As diferenças de densidade de cargas eletrônicas para o sistema $MgO-MoO_xS_y-3 \times 2 \times 1$ estão apresentadas na Figura 5.31. Podemos perceber que, assim como $n = 1$ e $n = 2$, a transferência de carga é muito localizada. Isso mostra que ocorre pouca interação com a superfície, corroborando com a análise estrutural que não reporta alterações de parâmetros, tanto em função da formação de sítios, quanto com o tamanho da lamela.

Figura 5.32 – Energia de formação de vacâncias do sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-3x2x1}$.

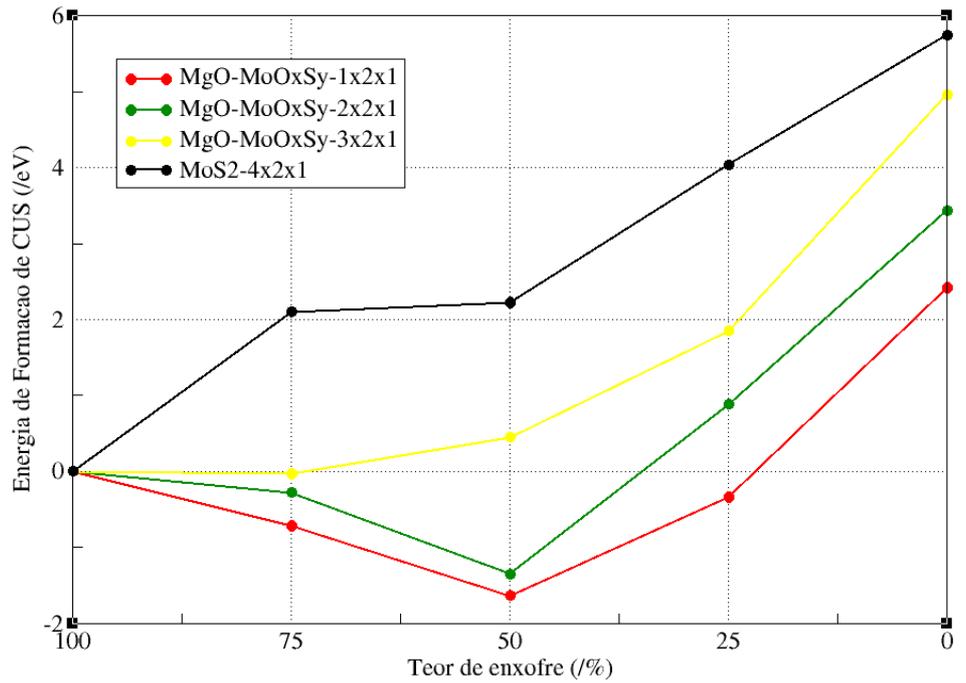


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.5.4 Comparativo da energia de formação de vacâncias em função da variação do número de camadas no sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-nx2x1}$

Assim como realizado para o sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-nx2x1}$, avaliamos os resultados de formação de *CUS* ao variar o número de camadas e obtivemos a influência do tamanho do sulfeto nessa etapa da HDS. A Figura 5.33 mostra o gráfico comparativo da energia de formação de vacâncias dos três sistemas em função do grau de sulfetação e comparando com o sistema não suportado, $\text{MoS}_2\text{-4x2x1}$. Nesse sistema, diferentemente do que o $\text{MgO-MoS}_2\text{-nx2x1}$ apresentou, a lamela com $n = 1$ se mostrou com energia de formação mais favorável, com valor global de reação de 2,42 eV.

Figura 5.33 – Comparativo da energia de formação de vacância no sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-nx}2\text{x}1$.



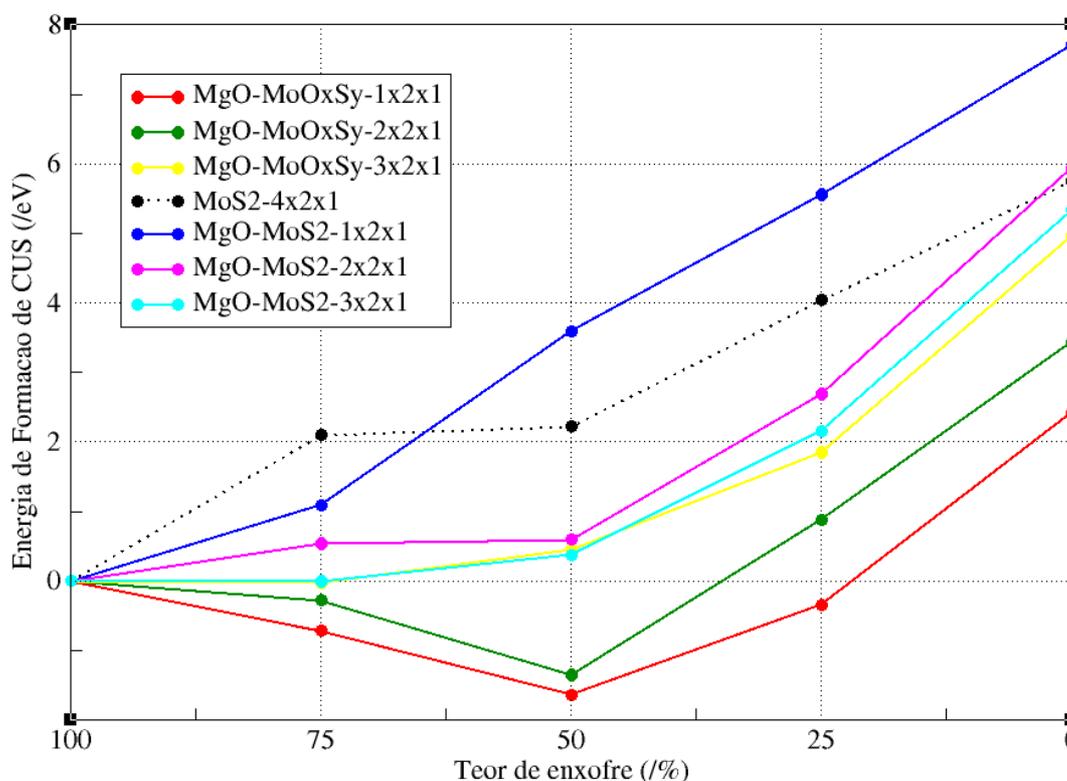
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Comparando com o sistema mássico, torna-se claro que há um favorecimento no comportamento energético de formação de CUS no sistema suportado, independente do tamanho da lamela em todas as proporções. Para $n = 1$, obtivemos a curva mais favorável. Cabe ressaltar que o comportamento global nessa etapa continua sendo desfavorável, independente do tamanho da lamela de sulfeto, assim como citado na literatura. Apesar disso, em $n = 1$ e $n = 2$, foram obtidos valores favoráveis de energia, em 75% e 50% de enxofre.

5.6 SISTEMA $\text{MgO-MoS}_2\text{-nx}2\text{x}1$ X SISTEMA $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-nx}2\text{x}1$: COMPARATIVO DE ENERGIA DE FORMAÇÃO DE VACÂNCIAS

Depois de mostrar todas as análises tanto para o sistema $\text{MgO-MoS}_2\text{-nx}2\text{x}1$, quanto para o sistema $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-nx}2\text{x}1$, é pertinente realizar uma análise energética comparativa dos mesmos. O gráfico da Figura 5.34 traz as informações da energética de formação de CUS pertinentes aos dois sistemas em $n = 1,2,3$ e também a energética do sulfeto mássico.

Figura 5.34 – Comparativo da energia de formação de CUS para os sistemas MgO-MoS₂-nx2x1 e MgO-MoO_xS_y-nx2x1.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

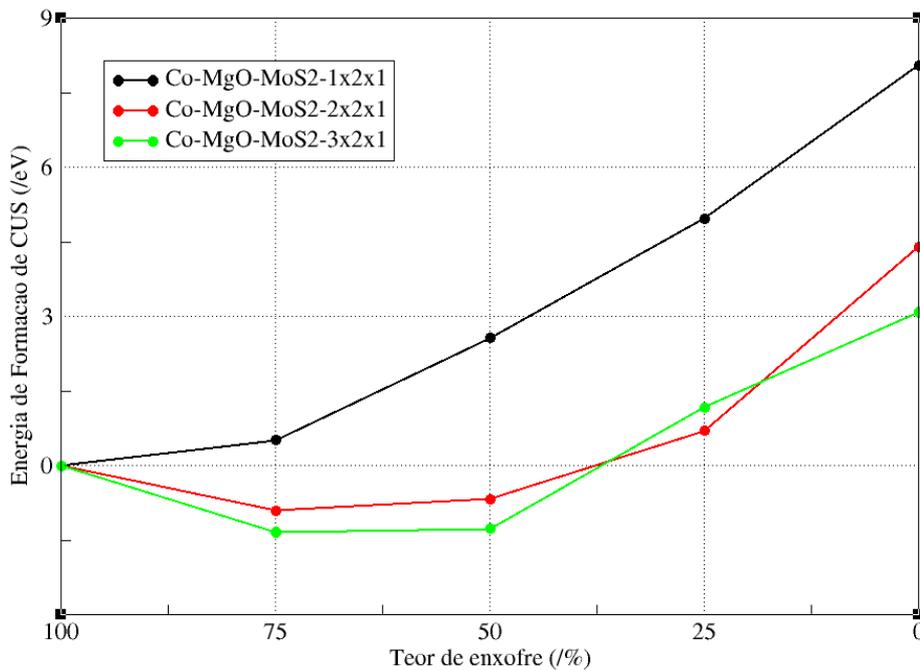
Podemos afirmar que o uso do suporte melhora a energia na etapa de formação de vacâncias em todas as proporções dos dois sistemas. As únicas exceções são o MgO-MoS₂-1x2x1, que só possui melhora até a segunda formação de CUS, e o MgO-MoS₂-2x2x1 na última retirada de enxofre, que necessita de uma energia maior do que a do mássico, com diferença de 0,18eV. O MgO-MoO_xS_y-1x2x1 é o que apresenta uma maior melhora nessa etapa em relação ao mássico, tendo a proporção de 50% de enxofre como a mais estável.

5.7 ÁTOMO PROMOTOR DE Co EM SISTEMAS SUPORTADOS

Foram analisados os sistemas em presença de cobalto como átomo promotor, no intuito de averiguar se o mesmo afeta a formação de vacâncias e de que forma ocorreria essa influência. Para isso, foram obtidas as estruturas otimizadas com a substituição de um átomo de molibdênio de borda por um átomo de cobalto para os dois sistemas com n = 1,2,3. Estão apresentadas a seguir a

análise energética de formação de *CUS* e comparados com os sistemas que não possuem promotor. Na Figura 5.35 é mostrado o comportamento do sistema Co-MgO-MoS₂-n_x2_x1, com n = 1,2,3.

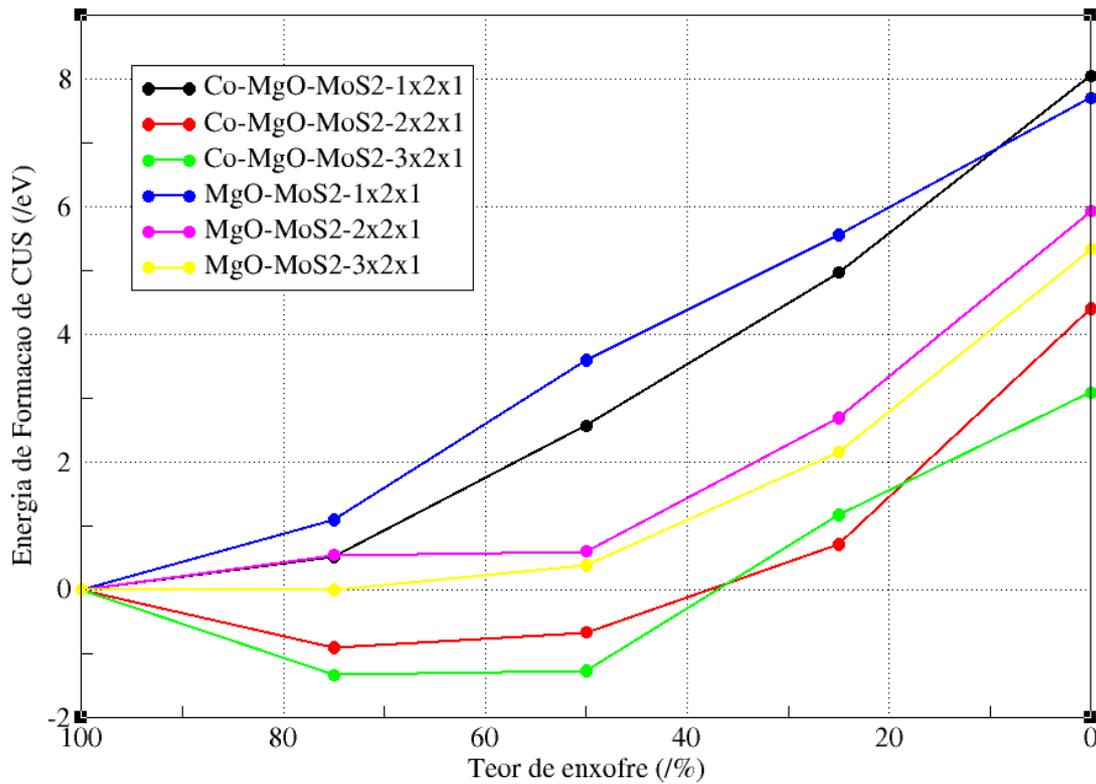
Figura 5.35 – Análise energética de formação de CUS no sistema Co-MgO-MoS₂-n_x2_x1, com n = 1,2,3.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A faixa de energia da reação global de formação de vacâncias é de 3,0eV a 8,0eV. Nas proporções de 75%, 50% e 0% de enxofre, temos n = 3 com com menores valores de energia de formação. Já para 25% de enxofre, n = 2 apresenta menor energia para formação. A Figura 5.36 traz o comparativo do sistema com e sem promotor. Podemos analisar que o sistema em presença de cobalto com n = 2 e n = 3 torna a energia de formação de vacância mais favorável em relação ao sistema não promovido. Com isso podemos concluir que a presença do átomo de cobalto influencia a etapa de formação de vacância pois a energia global da reação diminui. Para n = 1, percebemos o mesmo comportamento, exceto para a formação da última vacância, que em presença de cobalto requer uma energia um pouco maior para se formar, com diferença de 0,34eV.

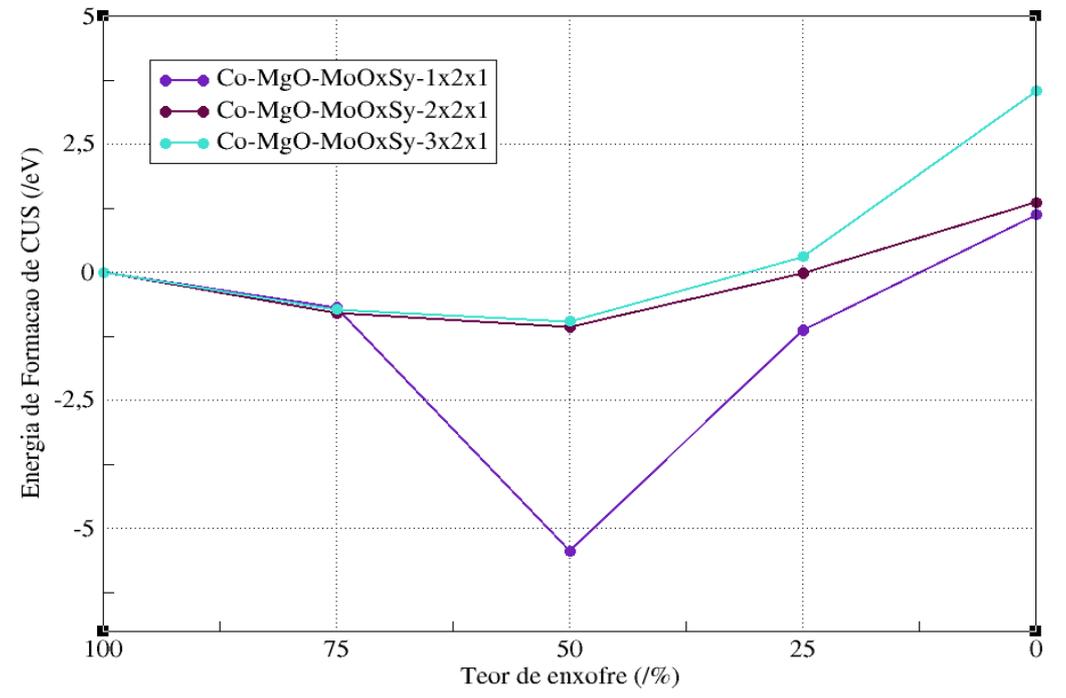
Figura 5.36 – Comparativo da energia de formação de CUS dos sistemas em presença ou não do átomo promotor em MgO-MoS₂-nx2x1.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para o sistema Co-MgO-MoO_xS_y-nx2x1, temos o comportamento da energia de formação de vacâncias representado na Figura 5.37. Para n = 1, temos uma elevada estabilidade da proporção de 50% de enxofre. Além disso, podemos perceber no gráfico que independente do tamanho da lamela, com presença de promotor o sistema é favorável à formação de vacâncias até a proporção de enxofre de borda de 50%. Para a última formação de vacâncias, os sistemas com todos os valores de n necessitam de um valor positivo de energia.

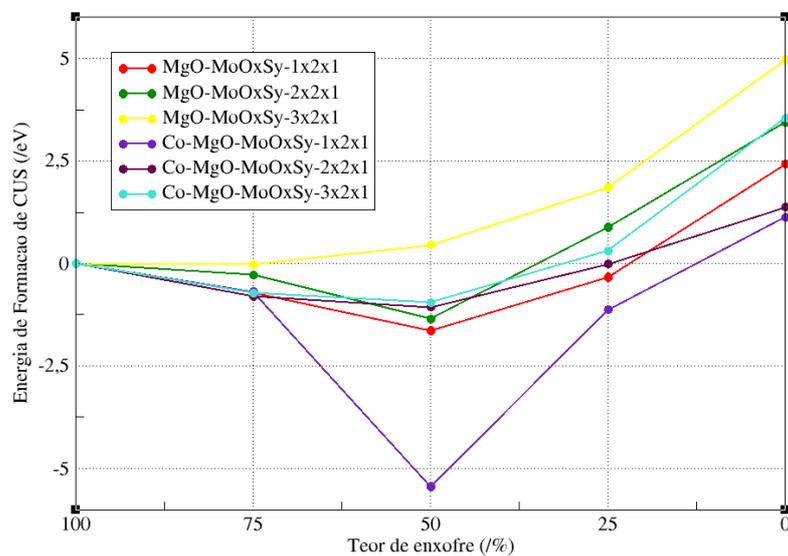
Figura 5.37 – Energia de formação de vacâncias para o sistema $\text{Co-MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-nx}2\text{x}1$.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 5.38 traz o comparativo do sistema com e sem promotor. Em algumas proporções os valores de energia de formação de vacâncias estão bem próximos, mas é possível afirmar, assim como no outro sistema, que o cobalto influencia a etapa de formação de vacâncias, tornando-a energeticamente mais favorável na maioria das proporções e valores de n.

Figura 5.38 – Comparativo da energia de formação de CUS dos sistemas em presença ou não do átomo promotor em $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y\text{-nx2x1}$.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foi possível estudar os sistemas de MoS_2 suportados em MgO e estabelecer critérios comparativos entre duas diferentes formas de interação, tamanhos de camadas e presença ou não de promotor. Além disso foi feito o estudo da formação de vacâncias em todos os sistemas e tamanhos de camadas. O sistema mássico foi obtido no intuito de validação de metodologia e também critérios comparativos.

Podemos concluir que no sistema mássico, MoS_2 -4x2x1, tivemos a validação do método ao reproduzir valores e comportamentos condizentes com a literatura no que tange ao estudo de *CUS*. Com isso foi possível construir os modelos suportados com segurança e confiança nos resultados.

Obtivemos a construção de modelos e duas formas de interação do sulfeto com a superfície do MgO . No modelo MgO-MoS_2 -nx2x1, a partir de todas as análises realizadas, podemos concluir que há uma diminuição na energia de formação de *CUS* com $n = 3$ em todas as proporções de enxofre, quando comparado com o sulfeto mássico. Já no modelo $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y$ -nx2x1, comparando com o sistema mássico, também temos uma diminuição na energia, independente do tamanho da lamela em todas as proporções, mas a curva com menores valores de energia foi com $n = 1$. Apesar disso, nos dois sistemas, o comportamento nessa etapa continua sendo desfavorável, independente do valor de n . Isso quer dizer que o suporte contribui para uma melhora na energia de formação de vacância, mas não a ponto de torná-la favorável.

Ao se analisar a presença de cobalto como átomo promotor, no sistema Co-MgO-MoS_2 -nx2x1, temos que a presença de cobalto, com $n = 2$ e $n = 3$, torna a energia de formação de vacância mais favorável em relação ao sistema não promovido. Com isso podemos concluir que a presença do átomo de cobalto influencia a etapa de formação de vacância, diminuindo a energia global da reação. Para o sistemas $\text{MgO-MoO}_x\text{S}_y$ -nx2x1, é possível afirmar, assim como no outro sistema, que o cobalto influencia a etapa de formação de vacâncias, tornando-a energeticamente mais favorável na maioria das proporções e valores de n .

Existem outras possibilidades de interação do sulfeto com o suporte e o mais importante, existe a possibilidade de se trabalhar com defeitos e vacâncias superficiais a fim de se aproximar ainda mais de um modelo real. Cabe ressaltar também que o suporte de MgO é um modelo primitivo para o estudo de suportes calcinados de estruturas de Mg e Al tipo-hidrotalcita, óxidos mistos.

Além desses estudos é interessante também realizar em trabalhos seguintes estudos termodinâmicos nesses sistemas. Os estudos dessa tese também deixam margem para investir em outras etapas da HDS, bem como o estudo de caminho de reação de formação de CUS, estudo da adsorção de sulfurados, estudo da dessorção de subprodutos e etc. Enfim, espera-se com os resultados obtidos nesse projeto contribuir para abrir novas oportunidades para várias outras novas linhas de pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÁCER, L.; **Textos de Física do Estado Sólido**; 2009;

http://www.lx.it.pt/~alcacer/FES_2009.pdf; Acessado em 18 de fevereiro de 2015.

ALVIM, R. S.; BORGES Jr, I.; COSTA, D. G.; LEITÃO, A. A. Density-Functional Theory Simulation of the Dissociative Chemisorption of Water Molecules on the MgO(001) Surface; **J. Phys. Chem. C**, v.116, p.738, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) Annual Book of ASTM Standards: section 05 – Petroleum products, lubricants, and fossil fuels. Pennsylvania: **ASTM**, 2011.

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

BADER, R. F. W. Atoms in molecules: a quantum theory. **Oxford: Clarendon Press**, 458, 1990.

BOLDYREV, A. I.; SIMONS, J.; Why Are (MgO)_n Clusters and Crystalline MgO So Reactive; **J. Phys. Chem.**, 100, 8023-8030, 1996.

BORN, M.; OPPENHEIMER, **J. R. Ann. Phys. Leipzig**, v. 84, p. 457, 1927.

BRUNET, S., MEY, D., PÉROT, G., BOUCHY, C., DIEHL, F., “On the Hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review”, **Applied Catalysis A: General**, v. 278, pp.143-172, 2005.

CEPERLEY D. M.; ALDER B. J.; Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, **Phys. Rev. Lett.** 45, 566,1980.

CESANO, F.; S. Bertarione, A. Piovano, G. Agostini, M.M. Rahman, E. Groppo, F. Bonino, D. Scarano, C. Lamberti, S. Bordiga, L. Montanari, L. Bonoldi, R. Millini, A. Zecchina, Model supported MoS₂ HDS : structure and surface properties; **Catal. Sci. Technol.** 1, 123, 2011.

CHENG, W.C., KIM, G., PETERS, A. W., AHAO, X, Rajagopalan, K. Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology; **Catalysis Review Science Engineering**, 40(1-2), 39-79, 1998.

CHORKENDORFF I., NIEMANTSYERDRIET J. W., **Concepts Of Modern Catalysis and Kinetics**. Ed. John Wiley Professional, Weinheim, 2003.

COULIER L., De BEER V. H. J., VAN VEEN J. A. R., NIEMANTSYERDRIET J. W., On the formation of cobalt–molybdenum sulfides in silica-supported hydrotreating model catalysts; **Top. Catal.**13, 99, 2000.

CRISTOL S., J.-F. PAUL, E. PAYEN, D. BOUGEARD, S. CLEMENDOT, F. HUTSCHKA, Theoretical Study of the MoS₂ (100) Surface: A Chemical Potential Analysis of Sulfur and Hydrogen Coverage; **J. Phys. Chem. B** 104, 11220, 2000.

DATYE, A. K., SRINIVASAN, S., ALLARD, L. F., PEDEN, C. H. F., BRENNER, J. R., THOMPSON, L. T., oxide-supported MoS₂ catalysts of unusual morphology; **J. Catal.** 158, 204, 1996.

DELMON B., A new hypothesis explaining synergy between two phases in heterogeneous catalysis. The case of hydrodesulfurization catalysts; **Bull. Soc. Chim. Belg.**, 88, 279, 1979.

DION, M.; RYDBERG, H.; SCHRÖDER, E.; LANGRETH, D. C.; LUNDQVIST, B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. **Phys. Rev. Lett.**, 92, 246401, 2004.

EIJSBOUTS, S., “On the Flexibility of the Active Phase in Hydrotreating Catalysts”, **Applied Catalysis A: General**, 158, 53-92, 1997.

FERREIRA, A. R.; KÜÇÜKBENLİ, E.; 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**, 423, 62-72, 2013.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., **CATÁLISE HETEROGÊNEA**. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.

FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC; **Journal of Power Sources**, 108(1-2), 53-57, 2002.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; SPADARO, L.; CHIODO, V.; BONURA, G.; DONATO, S.; CAVALLARO, S. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. **Catalysis Communications**, 5(10), 611-615, 2004.

FIOLHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M.; (Eds.), A Primer in Density Functional Theory; **Springer Lecture Notes in Physics**; 620, 2003.

GIANNOZZI, P. *et al.*; QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 21, 395502, 2009.

GILLAN, M. J.; KANTOROVICH, L. N.; LINDAN, P.J. D. Modelling of oxide surfaces; **Current Opinion in Solid State & Materials Science**. 1, 820, 1996.

GRIMME S.; Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction . **J Comput Chem** 27: 1787–1799, 2006

HENKELMAN, G.; AENALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. **Comput. Mater. Sci**; 36, 254-260, 2006.

HENRICH, V. E.; COX, P. A.; **The Surface Science of Metal Oxides**, Cambridge University Press (1994).

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**, 109, 22452253, 2005.

IONESCU A., a. ALLOUCHE, J.-P. Aycard, M. RAJZMANN, Study of γ -Alumina-Supported Hydrotreating Catalyst: I. Adsorption of Bare MoS₂ Sheets on γ -Alumina Surfaces; **J. Phys. Chem. B** 107, 8490, 2003.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, 8a Edição, Editora John Wiley, 2004, 704 páginas.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D.M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, 48, 20, 1425-1428, 1982.

KOHN W., SHAM J. L., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects; **Phys. Rev. B**, 140, 1133, 1965.

LAURITSEN J V., KIBSGAARD J., HELVEG S., TOPSØE H., CLAUSEN B. S., LÆGSGAARD E., BESENBACHER F.; Size-dependent structure of MoS₂ nanocrystals. **Nature Nanotechnology**, 2, 53 – 58, 2007.

MICHALKOVA, A.; PAUKKU, Y.; MAJUMDAR, D.; LESZCZYNSKI, J. Theoretical study of adsorption of tabun on calcium oxide clusters; **Chem. Phys. Lett.**, 438, 72, 2007.

NEUROCK, M., Reaction Coordinate Analyses of Transition Metal Catalyzed C-H and C-S Activation Steps; **Applied Catalysis A: General**, 160, 169- 184, 1997.

NINH T.K.T, L. Massin, D. Laurent, M. Vrinat, A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts **Appl. Catal. A: Gen.** 407, 29, 2011.

OKAMOTO, Y., OCHIAI, K., KAWANO, M., KOBAYASHI, K., KUBOTA, T., Effects of support on the activity of CoMo sulfide model catalysts, **Applied Catalysis A: General**, 226, 115-127, 2002.

OLIVEIRA B. G;. de ARAÚJO R. C. M. U.; Relação entre transferência de carga e as interações intermoleculares em complexos de hidrogênio heterocíclicos; **Quím. Nova**, 30, 4, 2007.

PAYNE, M.C.; TETER, M.P.; ALLAN, D.C.; ARIAS, T.A.; JOANNOPOULOS, J.D. Iterative

minimization techniques for abinitio total-energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients. **Rev. Mod. Phys.**, 64, 4, 1045-1097, 1992.

PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOUHAIS, C.; Atoms, molecules, solids and surfaces: applications of the generalized gradient approximations for exchange and correlation. **Physical Review B**, 46, 6671-6687, 1992.

PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, 23, 10, 5048-5079, 1981.

PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, 45, 23, 13244-13249, 1992.

PRINS, R., de BEER, V. H. J., SOMORJAI, G. A., Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in Co-Mo Hydrodesulphurization Catalysts; **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, 31, 1-41, 1989.

PRINS R., EGOROVA M., RÖTHLISBERGER A., ZHAO Y., SIVASANKAR N., KUKULA P.; Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. **Catalysis Today** 111, 84-93, 2006.

RAMIREZ J., F. SANCHEZ-MINERO, Support effects in the hydrotreatment of model molecules **Catal. Today**, 130, 267, 2008.

RAYBAUD, P.; DIGNE, M.; IFTIMIE, R.; WELLENS, W.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Ab initio study of the H₂-H₂S/MoS₂ Gas-Solid Interface: The nature of the catalytically active sites . **J. Catal.**; 189, 129-146, 2000.

ROELOFS, J. C. A. A., LENSVELD, D. J., VAN DILLEN, A. J., DE JONG, K. P., On the Structure of Activated Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Liquid-Phase Aldol Condensation; **J. Catal.**, 203,184, 2001.

SAKASHITA Y., ARAKI Y., HONNA K., SHIMADA H.; Orientation and morphology of molybdenum sulfide catalysts supported on titania particles, observed by using high-resolution electron microscopy. **Applied Catalysis A: General** ,197, 247-253, 2000.

SANVILLE, E.; KENNY, S. D.; SMITH R.; HENKELMAN, G. An improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. **J. Comp. Chem**; 28, 899-908, 2007.

SCALISE E., HOUSSA M., POURTOIS G., AFANAS'EV V., STESMANS A.; Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of MoS₂. **Nano Res.** 5(1), 43-48, 2012.

SHIMADA, H.; Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance, **Catalysis Today**, 86, 1729, 2003.

SOLIS D., J. RAMREZ, R. CUEVAS, R. CONTRERAS, T. CORTZ, M. AGUILAR, Synthesis and characterization of CoMo/AlO₃-MgO-(X) catalysts doped with alkalines (K, Li) **Superficies y Vaco**, 20, 19, 2007.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. New York: Marcel Dekker, 1991.

TICHIT, D.; LHOUTY, M.H.; ALAIN, G.; CHICHE, B.H.; FIGUERAS, F.; AUROUX, A.; BARTALINI, D., GARRONE, E., **J. Catal.**, 151, 50; 1995.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration**. New York: Berlim-Heidelberg, 1978.

TOPSOE H., BESENBACHER F., BRORSON M., CLAUSEN B.S., HELVEG S., HINNEMANN B., KIBSGAARD J., LAURITSEN J.V., MOSES P.G., NORSKOV J.K.; Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysis: Insight into mechanistic, structural and particle size effects; **Catalysis Today**, 30, 1, 86-96, 2008.

TOPSØE, H., CLAUSEN, B. S., MASSOTH, F. E., **Hydrotreating Catalysis**, Springer- Verlag Berlin Heidelberg, New York, USA, 1996.

TOPSØE, H. & CLAUSEN, B. S, Active Sites and Support Effects in Hydrodesulfurization Catalysts, **Applied Catalysis**, 25, 273-293, 1986.

TOPSOE N. Y., TOPSOE H., SORENSEN O., CLAUSEN B. S., CANDIA R.; **Bull. Soc. Chim. Belg.**, 93, 727, 1984.

TOPSOE, H., HINNEMANN, B., NORSKOV, J. K., LAURITSEN, J. V., BESENBACHER, F., HANSEN, P. L., HYTOFT, G., EGEBERG, R. G., KNUDSEN, K. G., The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts; **Catal. Today**. 107–108 12–22, 2005.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L.; Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations; **Phys. Rev. B**, 43, 3, 1993-2006, 1991.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism; **Phys. Rev B**, 41, 11, 7892-7895, 1990.

VIT Z., D. Gulková, L. Kalüza, M. Zdrázil, Effect of support on the synergy in HDS of thiophene and HDN of pyridine over Mo sulfide catalysts promoted by Rh React; **Kinet. Catal. Lett.** 83, 237, 2004.

WAGNER, G.W.; BARTRAM, P.W.; KOPER, O.; KLABUNDE, K.J. Reactions of VX, GD, and HD with Nanosize MgO; **J. Phys. Chem. B**, 103, 16, 3225-3228, 1999.

TESE DE DOUTORADO – FLORENCE PEREIRA NOVAIS ANTUNES

WANG, A., WANG, Y., KABE, T., CHEN, Y., ISHIHARA, A., QIAN, W., Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts; **Journal of Catalysis**, 199, 19–29, 2001

WYPYCH, F.; Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. **Quím. Nova**, 25, 1, 2002.

ZDRAZIL, M. MgO-supported Mo, CoMo and NiMo sulfide hydrotreating catalysts. **Catal. Today**, 86, 151-171,2003.

APÊNDICE – Artigo gerado com parte dos resultados obtidos nesta presente tese.