

Universidade Federal de Juiz de Fora  
Pós Graduação em Química  
Mestrado em Química

Mateus José Fernandes Martins

Estudo da adsorção do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
por cálculos *ab initio*

Juiz de Fora  
2010

UFJF	Matheus José Fernandes Martins	ESTUDO DA ADSORÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO [BMIM] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> SOBRE $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> POR CÁLCULOS <i>AB INITIO</i>	2010
------	--------------------------------	---	------

Mateus José Fernandes Martins

**Estudo da adsorção do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
por cálculos *ab initio***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Co-orientador: Heitor Avelino de Abreu

Juiz de Fora  
2010

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Moacir e Sarita.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão, pela orientação, estímulo, compreensão, amizade e *esporros* que contribuíram para o meu amadurecimento e o amadurecimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu, pelas inestimáveis contribuições a este trabalho e as ótimas e oportunas correções de texto.

Aos amigos do Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces, Alvim, Ary, Berg, Carla, Carol, Deyse, Florence e Viviane.

À Universidade Federal de Juiz de Fora pelo espaço e oportunidade.

Ao CENPES pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Sarita e Moacir, pela estrutura dada a mim desde os primórdios e por me mostrar que quanto mais difícil, mais interessante é o caminho.

Aos amigos de faculdade que continuaram amigos depois da faculdade, Clara, Harlem, Léo e Lippy.

E à todos os demais não citados que direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

## RESUMO

Líquidos iônicos são, por definição, sais compostos por um cátion orgânico e um ânion inorgânico, com baixo ponto de fusão. Uma importante aplicação dos líquidos iônicos é que eles podem substituir os solventes convencionais. Recentemente, foram usados também como solventes co-catalisadores para aglomerados metálicos catalisadores no processo de retirada de compostos aromáticos do petróleo. O líquido iônico prepara e estabiliza as nanopartículas de irídio que catalisam as reações de hidrogenação dos compostos aromáticos.

Os líquidos iônicos possuem diversas aplicações, porém possuem um custo muito elevado. Por isso, a ideia de suportá-los em compostos já utilizados para esse fim é interessante, pois suportados, a quantidade necessária nas reações será menor.

Dentre vários tipos de suportes catalíticos existentes, um dos mais importantes industrialmente é o óxido de alumínio, também conhecido como alumina, que possui a fórmula molecular  $Al_2O_3$ . A alumina possui uma grande variedade de estruturas de transição, dentre as quais se destaca a forma  $\gamma$ . A gama-alumina ( $\gamma-Al_2O_3$ ) é um material de imensa importância industrial e é usada como suporte catalítico automotivo e industrial, por exemplo, na catálise do refinamento do petróleo.

Nesse trabalho foi realizado um estudo de simulação da adsorção do líquido iônico  $[BMIM]^+[BF_4]^-$  sobre a superfície (100) de gama-alumina visando uma compreensão a nível atômico da interação entre as espécies citadas. Para esse melhor entendimento foram obtidos resultados geométricos e energéticos de várias conformações do líquido iônico sobre a superfície do óxido para depois serem realizados cálculos de pós-processamento tais como, análise de Bader, análise da densidade de cargas e a obtenção das frequências vibracionais.

Os resultados energéticos mostraram que a conformação do líquido iônico sobre a superfície altera significativamente a energia do sistema, inspirando uma busca global dos sítios superficiais. A análise de Bader forneceu a localização das cargas do sistema enquanto o estudo da densidade de cargas mostrou detalhes das interações presentes na adsorção. Com a obtenção das frequências vibracionais foi possível simular espectros vibracionais na região de IV.

Palavras-chave: Simulação computacional. Adsorção. Gama-alumina. Líquidos iônicos.

## ABSTRACT

Ionic liquids are, by definition, salts formed by an organic cation and an inorganic anion, with a low melting point. An important application of ionic liquids is that they can replace conventional solvents. Recently, they were also used as co-catalysts (in the form of solvents) for metallic clusters, in the process of removal of aromatics from petroleum. The ionic liquid prepares and stabilizes the iridium nanoparticles that catalyze the reactions of hydrogenation of aromatic compounds.

Ionic liquids have several applications, however they have a very high cost. Therefore, the idea of supporting them in compounds already used for this purpose is interesting because when they are supported, the required amount in the reactions will be less.

Among several types of catalyst supports existing, one of the most important industrially are aluminum oxide, also known as alumina, which has the molecular formula  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Alumina has a variety of transitional structures, among which stands out the form  $\gamma$ . The gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) is a material of great industrial importance and is used as catalytic support automotive and industrial, for example in the petroleum refining catalysis.

In this present work we present a simulation study of adsorption of the ionic liquid known like  $[\text{bmim}]^+ [\text{BF}_4]^-$  on the (100) surface of gamma-alumina looking for an understanding at the atomic level about the interaction between the species cited. For a better understanding, the results have been obtained from geometries and the energies of several conformations of the ionic liquid on the surface oxide for after realize calculations post-processing such as analysis of Bader, charge density analysis and obtaining the vibrational frequencies.

The energetic results, showed that the conformation of the ionic liquid on the surface significantly changes the system power, suggesting a global search of surface sites. The Bader's analysis, provides the location of system load while the study of the charge density shows the details of the interactions present in the adsorption. With the vibrational frequencies was possible to simulate vibrational spectra in the IR region.

Keywords: Computer simulation. Adsorption. Gamma-alumina. Ionic liquids.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b>	Representação dos íons constituintes de líquidos iônicos.....	01
<b>Figura 3.1</b>	Modelo proposto da célula unitária de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	21
<b>Figura 3.2</b>	Resultado do teste para a energia de corte.....	25
<b>Figura 3.3</b>	Modelo proposto para o líquido iônico.....	27
<b>Figura 4.1</b>	Modelo proposto da célula unitária de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	31
<b>Figura 4.2</b>	Comparação da densidade de estados.....	32
<b>Figura 4.3</b>	Comparação de XRD.....	34
<b>Figura 4.4</b>	Superfície (100) desidratada otimizada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	35
<b>Figura 4.5</b>	Superfície (100) hidratada ( $8,8 \text{ OH.nm}^{-2}$ ) otimizada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	36
<b>Figura 4.6</b>	Superfície (110) desidratada otimizada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	36
<b>Figura 4.7</b>	Superfície (110) hidratada ( $8,9 \text{ OH.nm}^{-2}$ ) otimizada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	37
<b>Figura 4.8</b>	Superfície (110) hidratada ( $11,8 \text{ OH.nm}^{-2}$ ) otimizada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	37
<b>Figura 4.9</b>	Esquema da adsorção do líquido iônico na superfície.....	38
<b>Figura 4.10</b>	Líquido iônico sobre a superfície propagada em $2 \times 1 \times 1$ .....	39
<b>Figura 4.11</b>	Líquido iônico sobre a superfície propagada em $1 \times 2 \times 1$ .....	39
<b>Figura 4.12</b>	Sistema Dy, (a) antes da otimização e (b) depois de otimizada.....	41
<b>Figura 4.13</b>	Estrutura Dx, (a) antes da otimização e (b) depois de otimizada.....	41
<b>Figura 4.14</b>	Estrutura Hy, (a) antes da otimização e (b) depois de otimizada.....	42
<b>Figura 4.15</b>	Estrutura Hx, (a) antes da otimização e (b) depois de otimizada.....	42
<b>Figura 4.16</b>	Comparação entre as conformações das unidades do líquido iônico.....	44

<b>Figura 4.17</b> Representação da estrutura otimizada do sistema Dx-135.....	46
<b>Figura 4.18</b> Representação da estrutura otimizada do sistema Hx-90.....	47
<b>Figura 4.19</b> Estrutura otimizada Hx-90-D.....	49
<b>Figura 4.20</b> Estrutura otimizada Dx-135-D.....	49
<b>Figura 4.21</b> Vista superior dos sistemas estudados.....	50
<b>Figura 4.22</b> Comparação entre as distribuições dos anéis aromáticos.....	52
<b>Figura 4.23</b> Estudo da diferença da densidade de cargas.....	53
<b>Figura 4.24</b> Espectro vibracional simulado para a superfície (100) desidratada.....	55
<b>Figura 4.25</b> Espectro vibracional simulado para a superfície (100) hidratada.....	56
<b>Figura 4.26</b> Representação do modo vibracional situado em $2264\text{cm}^{-1}$ .....	57
<b>Figura 4.27</b> Comparação dos espectros simulados vibracionais.....	58
<b>Figura 4.28</b> Espectro vibracional simulado para o sistema com a superfície desidratada.....	61
<b>Figura 4.29</b> Espectro vibracional simulado para o sistema com a superfície hidratada.....	62
<b>Figura 4.30</b> Representação vetorial dos modos vibracionais dos sistemas.....	64
<b>Figura 4.31</b> Comparação de espectros vibracionais simulados.....	65
<b>Figura 4.32</b> Comparação de espectros simulados.....	67
<b>Figura 4.33</b> Comparação de espectros simulados.....	68

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b>	Correspondência da orientação cristalográfica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	22
<b>Tabela 3.1</b>	Teoria utilizada por cada pacote de softwares.....	22
<b>Tabela 3.2</b>	Resultados obtidos com três pacotes de software diferentes.....	23
<b>Tabela 4.1</b>	Parâmetros cristalográficos da célula unitária otimizada.....	32
<b>Tabela 4.2</b>	Distâncias mais importantes dos sistemas, antes da otimização.....	40
<b>Tabela 4.3</b>	Distâncias mais importantes dos sistemas, após a otimização.....	40
<b>Tabela 4.4</b>	Valores da energia de adsorção para todos os sistemas propostos.....	43
<b>Tabela 4.5</b>	Valores da energia de adsorção para os sistemas propostos.....	45
<b>Tabela 4.6</b>	Valores da energia de adsorção para os sistemas propostos.....	46
<b>Tabela 4.7</b>	Valores da energia de adsorção para os sistemas propostos.....	48
<b>Tabela 4.8</b>	Distâncias relevantes dos sistemas otimizados.....	48
<b>Tabela 4.9</b>	Cargas totais e líquidas das regiões que compõem o cátion.....	51
<b>Tabela 4.10</b>	Valores e atribuições dos modos vibracionais obtidos.....	59
<b>Tabela 4.11</b>	Comparação entre bandas.....	60
<b>Tabela 4.12</b>	Valores e atribuições dos modos vibracionais obtidos.....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do funcional da densidade
DOS	Densidade de estados
GFQSI	Grupo de físico-química de sólidos e interfaces
GGA	Aproximação do gradiente generalizado
IV	Infra-vermelho
LDA	Aproximação de densidade local
LI	Líquidos iônicos
OPW	Ondas planas ortogonalizadas
PBE	Perdew, Burke e Ernzenhof
Ry	Rydberg
SST	Conjunto de ferramentas do estado sólido
XRD	Difratograma de raios X

## SUMÁRIO

### 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

1.1 LÍQUIDOS IÔNICOS.....	01
1.2 $\gamma$ - $Al_2O_3$ .....	03
1.3 JUSTIFICATIVA.....	05
1.4 OBJETIVOS.....	06

### 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MÉTODO DE HARTREE-FOCK (HF).....	07
2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	10
2.3 EQUAÇÃO DE KOHN SHAM.....	11
2.4 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO.....	14
2.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	15
2.6 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA PARA SÓLIDOS.....	18
2.7 DENSIDADE DE ESTADOS E ANÁLISE DE BADER.....	19

### 3 METODOLOGIA

3.1 ESCOLHA DA CÉLULA UNITÁRIA DE $\gamma$ - $Al_2O_3$ .....	23
3.2 PROGRAMAS E MÉTODOS EMPREGADOS.....	24
3.3 DEFINIÇÃO DA BASE E AMOSTRAGEM ON ESPAÇO RECÍPROCO.....	27
3.4 CONSTRUÇÃO DOS MODELOS DE SUPERFÍCIE.....	29
3.5 ESCOLHA DO LÍQUIDO IÔNICO E DA SUPERFÍCIE DE $\gamma$ - $Al_2O_3$ A SEREM ESTUDADOS.....	29
3.6 ANÁLISE DA DENSIDADE DE CARGAS.....	31
3.7 OBTENÇÃO DE FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS.....	31

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

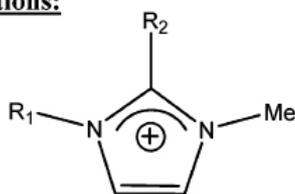
4.1 CÉLULA UNITÁRIA DE $\gamma$ - $Al_2O_3$ .....	35
4.2 MODELOS DE SUPERFÍCIES.....	38
4.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO SOBRE A SUPERFÍCIE DE $\gamma$ - $Al_2O_3$ .....	42
4.4 FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS.....	58

5 CONCLUSÕES.....	74
-------------------	----

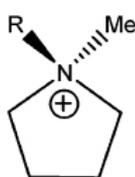
6 REFERÊNCIAS.....	76
--------------------	----

## 1 INTRODUÇÃO

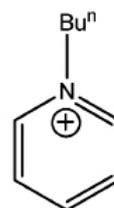
**Líquidos iônicos (LI)** são, por definição, sais compostos por um cátion orgânico e um ânion inorgânico, com baixo ponto de fusão, e muitos são líquidos à temperatura ambiente (SOWMIAH, 2009). Por serem sais líquidos a baixas temperaturas, são também chamados de sais fundidos. Pode-se combinar as diferentes propriedades de um ânion com as propriedades de um cátion, obtendo assim uma gama muito grande de compostos com propriedades distintas (FONTANALS, 2009). Alguns dos íons constituintes dos líquidos iônicos mais importantes são mostrados na figura 1.1. Pode-se observar que os íons são bastante volumosos, o que faz com que eles sejam líquidos à temperatura ambiente, pois quanto menor a razão carga/volume menor o ponto de liquefação (DUPONT, 2002).

**Cátions:**

Cátions derivados do imidazólio:

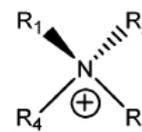
 $R_1 = \text{Et}, R_2 = \text{H}$  (EMIM) $R_1 = \text{Pr}^n, R_2 = \text{H}$  (C<sub>3</sub>MIM) $R_1 = \text{Bu}^n, R_2 = \text{H}$  (BMIM) $R_1 = \text{Pen}^n, R_2 = \text{H}$  (C<sub>5</sub>MIM) $R_1 = \text{Bu}^n, R_2 = \text{Me}$  (BMMIM)

Cátions derivados da pirrolidina:

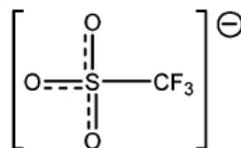
 $R = \text{Bu}^n$  (BMPyr) $R = \text{Pen}^n$  (C<sub>5</sub>MPyr)

Cátions derivados da piridina:

(BPy)



Cátions amônicos:

 $R^1 = \text{Pen}^n, R^2 - R^4 = \text{Et}$   
(C<sub>5</sub>NEt<sub>3</sub>)**Ânions:**Fluoretados:  
[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

Ânion triflato: (TfO)

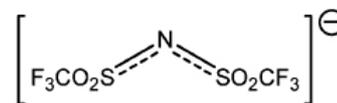
Ânion bis-trifluorometilsulfonilimida:  
(Tf<sub>2</sub>N)

Figura 1.1: Representação dos íons constituintes de líquidos iônicos mais importantes (KROSSING, 2006).

Apesar de serem citados há bastante tempo por Faraday, os líquidos iônicos eram considerados compostos raros. No entanto, com o avanço da “Química verde” o estudo dos líquidos iônicos tem crescido bastante, pois os solventes convencionais, em geral, são inflamáveis, voláteis, tóxicos e instáveis a altas temperaturas, além de provirem de fontes não renováveis, pois a maioria é derivada do petróleo. Por sua vez, os líquidos iônicos, entre as suas inúmeras aplicações, podem ser utilizados como solventes, os chamados *solventes verdes*. Eles possuem essa denominação por serem pouco voláteis, pouco inflamáveis e, devido às suas características peculiares, possibilitam a reciclagem quase que total de catalisadores quando usados em catálise bifásica (DUPONT, 2002).

Um dos primeiros líquidos iônicos conhecidos foi o  $[EtNH_3]^+[NO_3]^-$ , cuja síntese foi publicada em 1914 (WALDEN, 1914). Muito mais tarde, uma série de líquidos iônicos foi baseada em misturas de 1,3-dialquilimidazólio ou haleto de 1-alkilpiridina, inicialmente desenvolvido para utilização como eletrólitos.

A solubilidade de diferentes espécies de líquidos iônicos depende principalmente de sua polaridade e das ligações de hidrogênio presentes, ou não, em sua estrutura. Compostos alifáticos simples são, geralmente, apenas moderadamente solúveis em líquidos iônicos, enquanto olefinas mostram uma solubilidade um pouco maior, e aldeídos podem ser completamente miscíveis. Esta possibilidade pode ser explorada em catálise heterogênea, tais como em processos de hidrogenação e hidrocarbonilação, permitindo uma separação relativamente fácil dos produtos (FONSECA, 2002).

Os líquidos iônicos podem substituir os solventes convencionais e são capazes de suportar altas temperaturas, superiores a 300° C. Já estão sendo realizados testes substituindo os óleos lubrificantes usados em motores por líquidos iônicos, o que significa economia devido ao maior tempo entre as trocas do lubrificante. Também são usados na preparação de derivados de celulose. Outra aplicação em potencial de líquidos iônicos é a obtenção de detergentes à base de açúcares, usados nas indústrias farmacêuticas e de alimentos. Neste caso, especificamente, proporciona maior economia, pois se dissolve muito mais açúcar que os álcoois, por exemplo.

Recentemente, eles foram usados também como solventes co-catalisadores em um sistema que continha aglomerados metálicos catalisadores no processo de retirada de

compostos aromáticos do petróleo (FONSECA, 2002). O líquido iônico prepara e estabiliza as nanopartículas de irídio que catalisam as reações de hidrogenação de compostos aromáticos.

Os líquidos iônicos, como mencionado, possuem diversas aplicações, porém possuem um custo muito elevado. Por isso, a ideia de suportá-los em compostos já utilizados para esse fim é interessante, pois quando suportados, a quantidade necessária nas reações será menor.

Dentre vários tipos de suportes catalíticos existentes, um dos mais importantes industrialmente é o óxido de alumínio, também conhecido como alumina, que possui a fórmula molecular  $Al_2O_3$ . Aluminas, ou mais precisamente, materiais que possuem alumínio apresentam significante relevância tecnológica. Essa importância vem desde a pré-história, onde em 5.000 A.C. argilas aluminosas eram usadas na Mesopotâmia para a fabricação de vasos finos. Mais tarde, em 3.000 A.C., os babilônios e os egípcios utilizaram compostos contendo alumínio em vários produtos químicos como perfumes e remédios. Os romanos fizeram uso de materiais com alumínio para produção de cosméticos. Esmeralda, safira e rubi são formas cristalinas de alumina coloridas por várias impurezas, usadas como pedras preciosas desde os tempos do Império Romano.

A alumina possui uma grande variedade de estruturas de transição, e é importante ressaltar que são formas de transição porém não são meta-estáveis. Esses óxidos são relativamente estáveis, tanto que são utilizadas industrialmente em diversas aplicações. Essas estruturas podem ser obtidas de diversas maneiras, uma delas, com o aumento da temperatura no processo de desidratação da boemita ( $AlOOH$ , oxihidróxido de alumínio). O aquecimento gradual converte a boemita em estruturas de transição até que, finalmente, obtém-se a estrutura termodinamicamente estável de alumina, conhecida como alfa-alumina ( $\alpha-Al_2O_3$ ), ou *coríndon*. O esquema abaixo mostra as fases em que a alumina passa durante a calcinação citada.



onde as letras  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\theta$  representam as aluminas de transição.

Dentre as aluminas de transição, a que mais se destaca é a forma  $\gamma$ . A  $\gamma-Al_2O_3$  é um

material de imensa importância industrial, é usada como suporte catalítico automotivo e industrial, por exemplo, na catálise do refinamento do petróleo (TUNG, 1964; KNÖZINGER, 1978).

A explicação para a  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  ser tão importante na indústria se baseia no fato dela ser um produto que apresenta grande grau de porosidade. Essa propriedade faz com que a  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  seja um excelente suporte para catalisadores. Além dessa propriedade, a  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  também apresenta uma grande superfície de contato, e que combinada com a presença de íons  $\text{Al}^{3+}$  expostos em sua superfície, garantem uma boa eficácia para a  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  ser utilizada como suporte catalítico.

Apesar de toda a sua importância industrial, a  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  ainda não possui um único modelo estrutural aceito por todos os pesquisadores, talvez por ser uma alumina de transição, o que dificultaria uma estrutura bem definida. O primeiro modelo de sua estrutura foi publicado em 1935 (VERWEY, 1935), como uma célula cúbica do tipo espinélio contendo 56 sítios iônicos arranjados da mesma maneira que estariam num espinélio perfeito, 32 átomos de oxigênio disposto numa sub-rede fcc, (21 + 1/3) de cátions e (2 + 2/3) de posições de vacância. Durante muito tempo se convencionou que a estrutura fosse mesmo do tipo espinélio, um espinélio defeituoso (uma estrutura do tipo espinélio que apresenta vacâncias catiônicas) e até um modelo teórico baseado nessa convenção foi sugerido (GUTIÉRREZ, 2001). Porém, um trabalho contemporâneo à esse apresenta um modelo teórico para a  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  em uma estrutura monoclinica de grupo espacial  $P2_1/m$ , com 40 átomos e uma sub-rede fcc de oxigênios (KROKIDIS, 2001). Esse trabalho simula a calcinação da boemita, levando esse oxihidróxido até a alumina mais estável termodinamicamente passando pelas estruturas de transição. A boemita apresenta uma sub-rede fcc de oxigênios (RAYBAUD, 2001). A calcinação citada é topotática em relação à essa sub-rede, isso é, durante esse o processo a sub-rede permanece inalterada. Essa propriedade da calcinação, faz com que as posições catiônicas da  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  possam ter duas geometrias, tetraédricas e octaédricas, devido à formação de vacâncias ocasionadas pela saída de água conforme acontece a calcinação. No mesmo trabalho, o autor faz um estudo sobre qual seria a razão das posições tetraédricas em relação às posições octaédricas e então chega a um modelo teórico com essa proporção no

valor de um quarto. A análise dessa transformação topotática é muito importante, pois para fazer uma orientação cristalográfica baseada na indexação do tipo espinélio, deve-se alterar os planos cristalográficos. Isso torna a orientação cristalográfica dos planos do cristal diferentes. Para a célula de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , a nova orientação é baseada na orientação do cristal de boemita e se dá a forma como mostrada na tabela 1.1 (RAYBAUD, 2001).

Tabela 1.1: Correspondência da orientação cristalográfica da  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  com a orientação cristalográfica da boemita (RAYBAUD, 2001).

Orientação cristalográfica da boemita	Correspondência da orientação na $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$
001	100
100	110
101	111

As superfícies de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  podem ter diferentes graus de hidratação quando se varia a temperatura (DIGNE, 2002). A superfície (100) é totalmente desidratada acima de 600K e tem 8,8 OH nm<sup>-2</sup> entre 450 e 600K. A superfície (110) sem nenhuma água adsorvida ocorre somente a altas temperaturas (acima de 1100K). Abaixo dessa temperatura, os graus de hidratação na faixa da temperatura mais usual são 8,9 e 11,8 OH nm<sup>-2</sup>. A superfície (111) não apresenta hidratação acima de 1100K. Abaixo dessa temperatura, o grau de hidratação na faixa da temperatura mais usual é 14,7 OH nm<sup>-2</sup>.

A **justificativa** desse trabalho está na crescente importância dos líquidos iônicos e suas aplicações em diversas áreas de pesquisa e tecnologia. Unindo-se a isso, a gama-alumina é um dos mais importantes suportes catalíticos industriais. A pesquisa sobre o sistema  $\text{LI}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  pode trazer vários resultados interessantes, mas o mais promissor deles é a obtenção de um novo sistema catalisador para as reações de refino, ou mesmo um sistema para servir como suporte para outros catalisadores. Já há uma expectativa por parte do setor produtivo que a adsorção de líquidos iônicos sobre a superfície de gama-alumina poder ser usada para que se evite a sinterização, processo indesejado em catálise que consiste na aglomeração de partículas catalíticas sobre o suporte, fazendo com que elas se adsorvam de maneira mais dispersa sobre o suporte e assim, a superfície de contato do suporte e a massa do catalisador

sejam melhor aproveitadas. Há ainda uma outra questão importante a ser abordada, a descoberta de que se o líquido iônico adsorvido (quimissorvido ou fisissorvido) protege ou favorece a desidratação superficial.

Para todas as diversas possíveis aplicações citadas, é de suma importância que se compreenda em um nível atômico como se dá a interação das espécies citadas, os íons do líquido iônico com a gama-alumina e quais são os potenciais termodinâmicos envolvidos.

O **objetivo** principal desse trabalho é investigar as formas de adsorção do líquido iônico  $[BMIM]^+[BF_4]^-$  sobre a superfície de gama-alumina por meio da simulação de estrutura eletrônica. Para isso, serão realizados estudos da energia total, distribuição de densidade eletrônica e serão determinadas as frequências vibracionais.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Método de Hartree-Fock (HF)

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma equação para descrever o caráter ondulatório das partículas (KOHN, 1999):

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_t \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $E_t$  é a energia total do sistema,  $\vec{R}$  e  $\vec{r}$  simbolizam todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

A expressão do operador hamiltoniano, em unidades atômicas, é:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \\ &= \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (2.2) \end{aligned}$$

com,  $\hat{T}_N$  operador da energia cinética nuclear,  $M_A$  a massa do núcleo A,  $\hat{T}_e$  o operador da energia cinética eletrônica,  $\hat{V}_{Ne}$  o operador referente a atração elétrons-núcleo,  $Z_A$  a carga do núcleo A,  $\hat{V}_e$  o operador da energia potencial elétron-elétron e  $\hat{V}_N$  o operador da energia potencial núcleo-núcleo.

No entanto, a equação 2.1 só possui solução analítica conhecida para alguns poucos casos, todos relacionados a sistemas com um único elétron. Esta restrição advém da dificuldade, ou impossibilidade, de separar as coordenadas dos diversos termos de potencial. Assim, para resolvê-la é preciso, na prática, recorrer a aproximações.

A primeira dessas aproximações diz respeito a uma proposta de separação das

coordenadas de núcleos e elétrons. Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e as forças aplicadas nas partículas são as mesmas, pode-se dizer que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos. Em outras palavras, isso quer dizer que o núcleo pode ser tratado adiabaticamente, separando as coordenadas eletrônicas e nucleares da função de onda de muitos corpos – a chamada *aproximação de Born-Oppenheimer*, que simplifica o problema de muitos-corpos ao de elétrons dinâmicos em alguma configuração congelada dos núcleos (PAYNE, 1992).

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema ao tornar as coordenadas  $\vec{R}$  das equações 2.1 e 2.2 constantes, ainda há o problema de separar as coordenadas do termo da interação entre os elétrons,  $\hat{V}_e$ . Dessa maneira, para resolver a equação (1) ainda é necessário recorrer a outras aproximações.

O problema causado pela não separação das coordenadas em  $\hat{V}_e$  faz com que a função de onda do sistema seja um problema em  $3N$  variáveis, onde  $N$  é o número de elétrons do sistema. Em 1928, Hartree propôs escrever a função de onda polieletrônica como um produto de  $N$  funções de um elétron:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (2.3)$$

As repulsões entre os elétrons são tratadas como um campo médio, ou seja, o potencial efetivo agindo em um elétron qualquer é produzido pelo campo médio dos outros  $(N-1)$  elétrons.

Assim, escrever a função de onda como proposto por Hartree (equação 2.3) e encontrar as diversas funções de um elétron que a compõe implica em resolver  $N$  equações de Schrödinger de sistemas com um elétron. Em outras palavras, o método troca um problema em  $3N$  variáveis por  $N$  problemas de três variáveis. Para resolvê-lo, deve-se recorrer a um método de cálculo conhecido como “campo auto-consistente” (do inglês, *self-consistent field*, SCF), que permite determinar a melhor função  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  que minimize a energia total do sistema (JONES, 1989).

Há, no entanto, um problema com a função de onda proposta por Hartree: embora seja um produto de funções orbitais, ela não contempla o fato de que os elétrons são férmions. A função de onda de um sistema de férmions deve ser anti-simétrica com relação a troca de elétrons entre orbitais. Isso tem duas consequências. A primeira é que não é suficiente utilizar funções orbitais para construir a função de onda. Deve-se substituí-las por funções spin-orbitais,  $\psi_i(r_i) = \phi_i \sigma$ , onde  $\phi_i$  é uma função orbital e  $\sigma$  é uma função de spin. Além disso, a função de onda não pode mais ser escrita como um produto simples, mas como um produto anti-simetrizado. Estas observações foram feitas em 1930, de forma independente, por Fock e Slater. Assim, o *método de Hartree-Fock* (HF) é aquele que faz cálculos de campo auto-consistente utilizando funções spin-orbitais em uma função de onda anti-simetrizada (SAHNI, 1997).

A função de onda do método de Hartree-Fock é escrita como um determinante cujos elementos são funções spin-orbitais. Tal determinante é conhecido como *determinante de Slater*.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

onde  $1/\sqrt{N!}$  é a constante de normalização.

A energia para a função de onda descrita em (2.4) será:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N J_{ij} - K_{ij} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \quad (2.5)$$

onde  $h_i = \langle \psi_i(\vec{r}_i) | \hat{h}_i | \psi_i(\vec{r}_i) \rangle$  se refere a energia de um átomo hidrogenóide;

$J_{ij} = \left\langle \psi_i(\vec{r}_i) \left| \left\langle \psi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_i(\vec{r}_i) \right\rangle \right| \psi_j(\vec{r}_j) \right\rangle$  fornece a energia de repulsão colombiana entre

os pares de elétrons;  $K_{ij} = \left\langle \psi_i(\vec{r}_i) \left| \left\langle \psi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_i(\vec{r}_i) \right\rangle \right| \psi_j(\vec{r}_i) \right\rangle$  é chamada de integral de

troca, que não possui análogo clássico, e aparece como consequência da antissimetização da função de onda e contribui para a diminuição da energia do sistema; e  $\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$  é a função delta de Kronecker, que compara os valores dos números quânticos  $m_s$  dos elétrons  $i$  e  $j$ , assumindo valor 0, caso  $m_{s_i} \neq m_{s_j}$ , ou 1, caso  $m_{s_i} = m_{s_j}$ .

É importante ressaltar que as integrais de troca,  $K_{ij}$ , só não são nulas entre elétrons de mesmo spin. As integrais de Coulomb,  $J_{ij}$ , mostram que é energeticamente desfavorável um elétron ficar próximo ao outro. Já as integrais de troca vão além: é energeticamente desfavorável elétrons de mesmo spin ficarem próximos.

Porém, trocar os orbitais por spin-orbitais e escrever a função de onda como um produto anti-simetrizado não elimina a aproximação do campo-médio. E a principal consequência disso é que não se evidencia o movimento correlacionado dos elétrons. A diferença entre a energia eletrônica exata de um sistema de muitos corpos e a obtida pelo método de Hartree-Fock é chamada de energia de correlação (VIANNA, 2004).

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.6)$$

Para calcular a energia de correlação deve-se recorrer a outros métodos: os chamados *pós Hartree-Fock*.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Outra abordagem possível é escrever os componentes da equação (2.2) em termos da

densidade de partículas,  $n(\vec{r})$ , ou seja (JONES, 1989):

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + \int d^3r n(\vec{r})v(\vec{r}) = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (2.7)$$

onde,  $T[n(\vec{r})]$  é o funcional da energia cinética,  $U[n(\vec{r})]$  é o funcional da energia de interação coulombiana,  $V[n(\vec{r})]$  é o funcional da energia potencial devida ao potencial externo,  $v(\vec{r})$ .

Embora a proposta de escrever a energia em termos da densidade de partículas seja conhecida desde os trabalhos de Thomas (THOMAS, 1927) e Fermi (FERMI, 1928), foi somente em 1964 que veio a demonstração de que as propriedades do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes são funcionais de  $n(\vec{r})$ . Isso foi feito por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964), que propuseram os dois teoremas básicos da Teoria do Funcional da Densidade:

Teorema 1: o potencial externo sentido pelos elétrons ( $v(\vec{r})$  na equação 2.7) é funcional unívoco da densidade de partículas  $n(\vec{r})$ ;

Teorema 2: a função de onda do estado fundamental é funcional da densidade de partículas. E assim, todas as propriedades deste estado também o são.

Dessa maneira, escrevendo a energia total como um funcional de  $n(\vec{r})$  e minimizando este funcional, obter-se-á a densidade de partículas do estado fundamental do sistema. Feito isto, pode-se calcular qualquer outra propriedade do sistema a partir desta densidade.

### 2.3 Equação de Kohn-Sham

A minimização explícita do funcional da energia, na prática, não é trivial. O termo  $T[n(\vec{r})]$  pode ser escrito como (KOHN, 1999):

$$T[n(\vec{r})]=T_s[n(\vec{r})]+T_c[n(\vec{r})] \quad (2.8)$$

onde  $T_s[n(\vec{r})]$  representa a energia cinética de partículas não-interagentes e  $T_c[n(\vec{r})]$  trata da correlação eletrônica.

Embora não se conheça a forma explícita de  $T_s[n(\vec{r})]$  como um funcional de  $n(\vec{r})$ , essa entidade pode ser facilmente expressa em termos de orbitais  $\phi_i(\vec{r}_i)$  de um sistema não-interagente com densidade  $n(\vec{r})$ . Como todos os  $\phi_i(\vec{r}_i)$  são funcionais de  $n(\vec{r})$ , então pode-se reescrever a equação (2.7) como (CAPELLE, 2006):

$$E[n(\vec{r})]=T_s[\{\phi_i[n(\vec{r})\}] + U_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + V[n(\vec{r})] \quad (2.9)$$

onde  $U_H$  é a energia de Hartree, e o termo  $E_{xc}$  contém  $T_c$  e a diferença  $U-U_H$  – ou seja, tudo que se refere a troca e correlação –, sendo chamado de *energia de troca e correlação*.

A equação 2.9 é formalmente exata. Sua condição de minimização é:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \\ &= \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.10) \end{aligned}$$

Não se conhece a forma de  $E_{xc}$ , mas o teorema de Hohenberg-Kohn garante que é um funcional da densidade. Além disso, com  $T_s$  escrito como funcional dos orbitais  $\phi_i$ , não é possível fazer a minimização direta de (2.9) com relação a  $n$ . Assim, faz-se necessário recorrer a um esquema proposto em 1965, por Kohn e Sham (KOHN, 1965).

Considerando um sistema de partículas não-interagentes movendo-se sob um potencial externo  $v_s(\vec{r})$ , a condição de minimização será simplesmente:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta n_s} = \frac{\delta T_s}{\delta n_s} + v_s(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Escolhendo  $v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ , a solução da equação (2.11) será  $n_s(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})$  e esta se torna equivalente a equação (2.10). Assim, é possível calcular a energia do sistema através de:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.12)$$

que é conhecida como equação de Kohn-Sham.

A exemplo do que acontece no método de Hartree-Fock, a soma dos autovalores da equação de Kohn-Sham não é a energia total do sistema. O significado de tais autovalores ainda é assunto de pesquisa atual, embora se saiba que, para qualquer sistema finito (átomos ou moléculas), o último autovalor ocupado é igual à energia de ionização exata (ALMBLADH, 1985).

A solução da equação de Kohn-Sham passa pela diagonalização da matriz hamiltoniana. O tamanho da matriz é determinado pela escolha da energia de corte, podendo ser intratavelmente grande para sistemas que contam tanto com elétrons de caroço quanto elétrons de valência. Assim, o procedimento de diagonalização convencional apresenta deficiências como tempo computacional e a necessidade de calcular todos os auto-estados, apesar da densidade eletrônica ser construída apenas pelas funções de onda dos estados ocupados.

Um método alternativo para resolver o problema de auto-valores é a “Minimização por Gradientes Conjugados”. Este é um procedimento iterativo baseado no *princípio variacional* e realiza a minimização direta de  $\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H} | \psi(\vec{r}) \rangle$  no espaço de muitas variáveis definido pelos coeficientes  $\{c_i\}$  da expansão de  $\psi(\vec{r})$  em ondas planas (PAYNE, 1992).

## 2.4 Potencial de troca e correlação

Como pode ser visto pela equação 2.11, a solução da equação de Kohn-Sham depende do conhecimento do potencial de troca e correlação,  $v_{xc}(\vec{r})$ . E conforme já discutido, embora o teorema de Hohenberg-Kohn garanta sua existência como um funcional da densidade de partículas, sua forma explícita não é conhecida. Assim, é necessário recorrer a aproximações.

Uma aproximação possível é a chamada LDA (Aproximação de Densidade Local, do inglês *Local Density Approximation*). Nesta, o sistema eletrônico é construído assumindo que a energia de troca e correlação por elétron no ponto  $\vec{r}$  se iguala àquela de um gás de elétrons.  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ , é igual, portanto, à energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade (VIANNA, 2004).

No entanto, quando a densidade eletrônica é fortemente não-uniforme, a aproximação LDA tende a não ser suficiente para uma boa descrição do sistema. Uma alternativa, então, é expressar  $E_{xc}$  não apenas em função da densidade de partículas, mas também do gradiente desta,  $\nabla n(\vec{r})$ . Tal aproximação é conhecida como GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3 r \quad (2.13)$$

Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam na escolha da função  $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$ . Atualmente, os GGAs mais populares são o PBE (PERDEW, 1996) e BLYP, que é uma combinação do funcional de troca Becke (BECKE, 1988) com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LEE, 1988).

## 2.5 Aproximação do Pseudopotencial

Um grande número de funções de ondas planas são necessárias para expandir os orbitais de caroço, por conta de serem muito localizados e de oscilarem muito rapidamente. Além disso, as funções de ondas dos elétrons de valência devem oscilar rapidamente na região do caroço. Porém, como as propriedades dos sólidos dependem principalmente dos elétrons de valência, é aceitável substituir os elétrons de caroço por um pseudopotencial e utilizar as ondas planas apenas na descrição da camada mais externa (PAYNE, 1992).

Existem diversas maneiras de se construir um pseudopotencial, mas alguns aspectos básicos devem ser observados: a natureza do átomo em questão, o potencial de troca e correlação a ser empregado, a carga do sistema – a “pseudocarga” pode ou não ser igual a carga real do sistema, sendo essa condição conhecida como *conservação da norma* – e a transferabilidade do pseudopotencial.

Para ilustrar o formalismo dos pseudopotenciais, será utilizada a construção de Philips-Kleinman (PHILIPS, 1959). O método utiliza ondas planas ortogonalizadas (OPW, do inglês, *Orthogonalized Plane Waves*) na expansão das funções de valência, que pode ser representada por:

$$|\psi_k^v\rangle = |\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle \langle \psi_k^c | \phi_k^v \rangle \quad (2.14)$$

onde:  $|\phi_k^v\rangle$  é a parte suave de  $|\psi_k^v\rangle$  e pode ser bem descrita por uma expansão de poucas ondas planas, e o segundo termo da equação 2.14 é a parte “de caroço” de  $|\psi_k^v\rangle$ , sendo escrita como uma combinação de estados de caroço  $|\psi_k^c\rangle$ .

Definido  $|\psi_k^v\rangle$ , o problema é encontrar a equação da onda satisfeita por  $|\phi_k^v\rangle$ .

Para isso, supõem-se que  $|\psi_k^v\rangle$  e  $|\psi_k^c\rangle$  são auto-funções do hamiltoniano a ser estudado, obedecendo à equação de Schrödinger de uma partícula:

$$H|\psi_k^v\rangle = E_k^v|\psi_k^v\rangle \quad (2.15),$$

$$H|\psi_k^c\rangle = E_k^c|\psi_k^c\rangle \quad (2.16).$$

Substituindo-se (2.14) em (2.15), obtém-se:

$$H\left(|\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\phi_k^v\rangle\right) = E_k^v\left(|\phi_k^v\rangle - \sum_c |\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\phi_k^v\rangle\right) \quad (2.17)$$

e utilizando a equação 2.16,

$$\left(H + \sum_c (E_k^v - E_k^c)|\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\right)|\phi_k^v\rangle = H'|\phi_k^v\rangle = E_k^v|\phi_k^v\rangle \quad (2.18).$$

Escrevendo

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\vec{r}) \quad (2.19)$$

obtém-se,

$$H' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(U(\vec{r}) + \sum_c (E_k^v - E_k^c)|\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\right) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{PS} \quad , \quad (2.20)$$

onde  $U(\vec{r})$  é o potencial original,  $V^{PS}$  é o pseudopotencial e  $|\phi_k^v\rangle$  é a pseudofunção da onda de valência.

Pode-se notar que:

$$\langle\phi_k^v|U(\vec{r})|\phi_k^v\rangle < 0 \quad \text{e} \quad \langle\phi_k^v|\sum_c (E_k^v - E_k^c)|\psi_k^c\rangle\langle\psi_k^c|\phi_k^v\rangle = \sum_c (E_k^v - E_k^c)|\langle\phi_k^v|\phi_k^v\rangle|^2 > 0 \quad , \quad (2.21)$$

pois  $U(\vec{r})$  tem caráter atrativo e os auto-valores de energia dos elétrons de valência são maiores que os dos de caroço. Assim, o potencial repulsivo cancela parcialmente o potencial atrativo e na maioria dos casos o pseudopotencial deve ser fraco o suficiente para que a pseudofunção seja descrita facilmente por uma base de ondas planas.

O grande problema na utilização deste método está justamente na construção do pseudopotencial. Pode-se dizer até que a maior complexidade de se resolver o problema de muitos corpos é transferida do cálculo em si, para a geração do pseudopotencial. Outro problema, é que alguns elementos têm estados de caroço bastante estendidos, o que dificulta bastante a aplicação do método.

No uso da abordagem dos pseudopotenciais, a imposição da conservação da norma representou um grande avanço no sentido de superar as dificuldades iniciais na utilização deste método. Esta condição estabelece que, a densidade de carga da pseudofunção e a densidade da real função de onda sejam idênticas, para dentro de uma esfera centrada no átomo, definida por um raio de corte  $r_c$  (CHEN, 1993).

Além dos pseudopotenciais de norma conservada, existem ainda os pseudopotenciais ultrasuaves, *ultrasoft*, que podem ser usados quando a conservação da norma não é necessária. Essa aproximação atinge a meta de um cálculo preciso pela transformação que re-expressa o problema em termos de uma função suave e uma função auxiliar ao redor do núcleo de cada íon que representa uma parte da densidade variando rapidamente. Dessa forma, utilizando pseudopotenciais *ultrasuaves* suaviza-se as pseudo-funções de onda, fazendo com que se necessite de menos funções de onda para descrever o sistema de estudo.

Entre os pseudopotenciais, geralmente, a classe dos pseudopotenciais de norma conservada é a melhor, porque eles são gerados de maneira que as pseudofunções de onda se igualam a função real. Mas na física do estado sólido, é comum fazer uso de bases em ondas planas, assim o interesse em se usar pseudopotenciais cuja transformada de Fourier caia rapidamente com o número de onda (pseudopotenciais ultrasuaves). Em cálculos moleculares as bases Gaussianas são preferidas e o tamanho das expansões em funções de onda praticamente não depende da suavidade do pseudopotencial, contanto que seja de norma conservada. Neste caso a precisão dos cálculos é o foco principal.

## 2.6 Cálculos de estrutura eletrônica para sólidos

Um cristal é um sistema de infinitos pontos com um arranjo regular em todo o espaço, constituindo a chamada *rede de Bravais*. Nesses pontos, é possível separar um conjunto mínimo de átomos, uma *célula unitária*, cuja repetição periódica gera todo o sólido. Uma consequência disso é que a energia potencial de um sistema assim tem a propriedade de ser periódica com a periodicidade da rede em questão.

O teorema de Bloch afirma que, para um sólido periódico, cada função de onda pode ser escrita como o produto de duas funções, uma com a forma de uma onda plana e outra com a mesma periodicidade da rede, ou seja (PAYNE, 1992):

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (2.22)$$

A função com a mesma periodicidade da rede pode ser expandida usando um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal. Dessa maneira, é possível escrever as funções de onda eletrônicas do cristal como uma soma de ondas planas:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]} \quad (2.23)$$

No entanto, a cada estado eletrônico só é permitido conjuntos de pontos  $\vec{k}$  determinados pela condição de contorno aplicada para o interior do sólido. Em outras palavras, um número infinito de elétrons em um sólido conta com um número infinito de pontos  $\vec{k}$ , mas apenas um número finito de estados eletrônicos são ocupados para cada ponto  $\vec{k}$ . Assim, o teorema de Bloch troca o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas por um número infinito de pontos  $\vec{k}$ . Mas as funções de onda para pontos  $\vec{k}$  muito próximos são quase idênticas. Isso permite uma representação com número finito de pontos  $\vec{k}$ , ou seja, uma *amostragem*, para calcular o potencial eletrônico

e, conseqüentemente, a energia do sólido.

Além disso, a princípio seria necessário um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica. No entanto, os coeficientes  $c_{i,k+G}$  para as ondas planas com energia cinética menor que  $(\hbar^2/2m)|\vec{k}+\vec{G}|^2$  são, tipicamente, mais importantes que aqueles relacionados com energias cinéticas mais elevadas. Então, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que alguma 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. A expansão da função de onda eletrônica em um conjunto de base de ondas planas apresenta vantagens como: (i) fácil passagem do espaço real para o espaço recíproco e vice-versa, (ii) eficiência computacional devido a sua simplicidade, (iii) completa no limite  $E_{\text{cut}} \rightarrow \infty$ , podendo ser sistematicamente melhorada e (iv) ausência de “Forças de Pulay” (PAYNE, 1992). No entanto, como as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço, elas podem ser desvantajosas na descrição de estados muito localizados.

## 2.7 Densidade de estados e análise de Bader

Na estatística e na física da matéria condensada, a densidade de estados (DOS) de um sistema descreve o número de estados de cada nível de energia que estão disponíveis para serem ocupados. Uma alta DOS em um nível de energia específico significa que há muitos estados disponíveis para ocupação. Um DOS nulo remete a um sistema que não possui estados para serem ocupados naquele nível de energia (KITTEL, 2004).

A DOS é dependente dos limites dimensionais do objeto em si. O papel desempenhado pelas dimensões fica evidente a partir das unidades da DOS ( $\text{energia}^{-1}\text{volume}^{-1}$ ). Se o limite de um sistema é de 2 dimensões, um volume torna-se uma área e, no limite de 1 dimensão, torna-se um comprimento. É importante notar que o volume referenciado é o volume do espaço recíproco, o espaço fechado pela superfície de energia do sistema derivado por meio de uma relação de dispersão que relaciona a energia a  $k$ .

O cálculo da DOS começa pela contagem dos  $N$  estados permitidos em um determinado  $k$  que estão contidos no intervalo  $[k, k+dk]$  dentro do volume do sistema. Isso é feito dividindo todo o volume do espaço recíproco em um  $k$  arbitrário, por um incremento de volume  $d\Omega$  (área para 2D e comprimento para 1D) no espaço recíproco que contém um estado. Um estado é grande o suficiente para conter partículas que possuem comprimento de onda,  $\lambda$ . O comprimento de onda é relacionado a  $k$  pela relação:

$$k = \frac{(2\pi)}{\lambda} \quad (2.24)$$

Em sistemas quânticos a magnitude de  $\lambda$  vai depender do espaçamento característico,  $L$ , do sistema. Por exemplo, um cristal 3D de tamanho  $L$  tem um comprimento no espaço recíproco de  $dk_i = 2\pi / L$  que dá um  $d\Omega = (2\pi / L)^3$ . Note que  $L^3$  é o volume,  $V$ , do cristal. Finalmente,  $N$  é dado pela expressão:

$$N = \frac{sV_k}{d\Omega} \quad (2.25)$$

Aqui  $S$  é o fator de degenerescência que responde por graus de liberdade internos devido a fenômenos físicos, tais como o spin ou a polarização. Se tais fenômenos estiverem presentes, então,  $s = 1$ .  $V_k$  é o volume no espaço recíproco. E finalmente, o cálculo de DOS encontra o número de estados por unidade de volume numa certa energia,  $E$ , dentro de um intervalo  $[E, E+dE]$ . A fórmula geral da DOS de um sistema com volume  $V$  é (KITTEL, 2004):

$$g(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} \quad (2.26)$$

Há alguns anos, Richard Bader desenvolveu uma maneira intuitiva de dividir moléculas em átomos (BADER, 1990). Sua definição de um átomo é baseada puramente na densidade de carga eletrônica. Bader usa o que são chamadas de superfícies de fluxo zero para dividir átomos. Uma superfície de fluxo zero é uma superfície 2D em que a densidade de carga mínima é perpendicular à superfície. Tipicamente, em sistemas moleculares, a densidade de carga atinge um mínimo entre os átomos e este é um lugar natural para átomos separados uns dos outros.

Além de ser um sistema intuitivo para visualização de átomos em moléculas, a definição de Bader é frequentemente útil para a análise de carga. Por exemplo, a carga fechada dentro do volume de Bader é uma boa aproximação para a carga eletrônica total de um átomo. A distribuição de carga pode ser usado para determinar momentos de multipolos de átomos ou moléculas interagentes. A análise de Bader também pode ser utilizada para definir a dureza de átomos, que podem ser usados para quantificar o custo de remoção de carga de um átomo.

O software utilizado para a realização da análise de Bader consiste em um algoritmo rápido para fazer tal análise sobre uma amostragem de densidade de carga (HENKELMAN, 2006; SANVILLE, 2007; TANG, 2009). O programa exibe a carga total associada a cada átomo, e as superfícies de fluxo zero definem os volumes de Bader. O método utilizado para a obtenção do volume do Bader é o método da grade próximo sem corrente de rede. Esse algoritmo consiste num aprimoramento do método em grade (HENKELMAN, 2006). Esse método é de fácil implementação e robusto, porém, apresenta erros sistemáticos (SANVILLE, 2007). O método utilizado no software usado calcula a densidade de cargas para cada átomo levando em consideração os seis átomos mais próximos, dois em cada direção do sistema. De acordo com as equações abaixo:

$$\nabla \rho_x = \frac{\rho(i+1, j, k) - \rho(i-1, j, k)}{|\vec{r}(i+1, j, k) - \vec{r}(i-1, j, k)|} \quad (2.27)$$

$$\nabla \rho_y = \frac{\rho(i, j+1, k) - \rho(i, j-1, k)}{|\vec{r}(i, j+1, k) - \vec{r}(i, j-1, k)|} \quad (2.28)$$

$$\nabla \rho_z = \frac{\rho(i, j, k+1) - \rho(i, j, k-1)}{|\vec{r}(i, j, k+1) - \vec{r}(i, j, k-1)|} \quad (2.29)$$

O gradiente é dado por:

$$\vec{r}_{grad} = c(\nabla \rho_x, \nabla \rho_y, \nabla \rho_z) \quad (2.30)$$

onde a constante  $c$  é dada por:

$$c = \min(dx/|\nabla \rho_x|, dy/|\nabla \rho_y|, dz/|\nabla \rho_z|) \quad (2.31)$$

onde  $dx$ ,  $dy$  e  $dz$  são espaçamentos da grade ao longo dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  respectivamente. O passo  $\vec{r}_{grad}$  toma o caminho da trajetória da grade.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Escolha da célula unitária de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para iniciar o desenvolvimento deste trabalho, precisava-se optar, dentre todos os diversos modelos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  existentes na literatura, por um modelo de célula unitária. Assim, o modelo teórico escolhido foi o da célula monoclinica de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , proposto por Krokidis (2001), por ser este o modelo mais utilizado atualmente na literatura.

A relevância desse modelo é devida à sua simplicidade e aos bons resultados, quando comparado com dados experimentais (KROKIDIS, 2001), mesmo que um dos próprios autores do artigo citado diga, em outro trabalho publicado, que este não seja um modelo perfeito e que precisa ser melhorado (DIGNE, 2004). O modelo citado apresenta uma sub-rede fcc de átomos de oxigênio. Nessa sub-rede, os cátions podem estar coordenados de duas formas: (i) tetraédrica e (ii) octaédrica. Segundo o estudo de Krokidis, um quarto dos átomos de alumínio estão em posições tetraédricas. No mesmo estudo, o autor cita que o novo modelo proposto é, significativamente, mais estável que o modelo usual, que diz que a célula unitária de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é um espinélio defeituoso.

Para a reconstrução do modelo de Krokidis, as posições atômicas dos átomos não equivalentes foram usadas e os parâmetros de rede da célula unitária (DIGNE, 2004). Com essas informações foram obtidos todos os quarenta átomos da célula unitária.

Esse passo foi feito através do simetrizador implementado dentro do pacote de softwares SST (*Solid State Toolkit*), desenvolvidos pelo próprio GFQSI (Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces) da Universidade Federal de Juiz de Fora. A proposta inicial do modelo adotado de célula unitária é mostrada na figura 3.1. Nessa figura pode-se observar o modelo inicial proposto por Krokidis (2001) e que foi utilizado como referência.

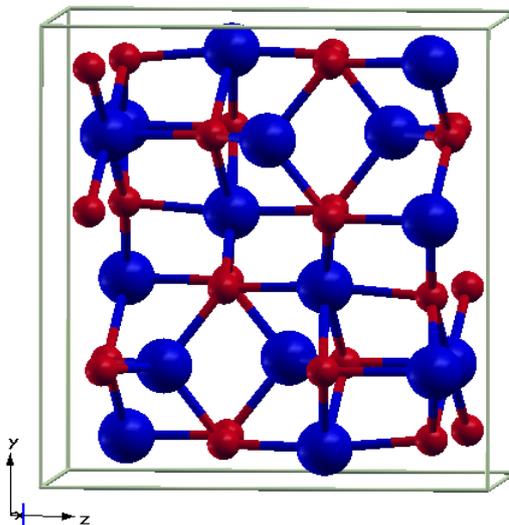


Figura 3.1: Modelo proposto da célula unitária de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Al são os átomos azuis e O são os átomos vermelhos.

O passo seguinte foi o de otimização da célula unitária. Para isso, escolhemos três pacotes de programas de código aberto e livres, disponíveis na rede, e que utilizam diferentes teorias aplicadas para cálculos no estado sólido. A fim de escolher um pacote de softwares para cálculos de estrutura eletrônica que poderiam otimizar a célula unitária, realizamos testes, que serão detalhados na seção a seguir.

### 3.2 Programas e métodos empregados

Conforme apresentado, nessa etapa do trabalho, três opções de pacotes de *softwares* para os cálculos de estrutura eletrônica estavam disponíveis. Cada um dos três pacotes apresentava diferenças na teoria utilizada em relação aos outros dois, sendo que esta residia, basicamente, no tipo de funções da base e no tipo dos pseudopotenciais utilizados por cada um deles. A tabela 3.1 esquematiza a teoria utilizada por cada pacote de programas.

Tabela 3.1: Teoria utilizada por cada pacote de softwares.

Pacote de Softwares	pseudopotenciais	Funções de base
<i>ABINIT</i>	Norma conservada	Ondas planas
<i>SIESTA</i>	Norma conservada	Funções localizadas pseudoatômicas
<i>PWscf</i>	Ultrasuaves	Ondas planas

Os pacotes, ao todo, usavam dois tipos de base de funções de ondas: (i) a base de ondas localizadas, mais adequada quando se faz cálculo para moléculas e (ii) a base de ondas planas, mais comumente, utilizada para cálculos no estado sólido, que utilizam condições periódicas de contorno.

Quando se faz cálculo de estrutura eletrônica no estado sólido, é recomendável o uso da base formada por ondas planas, pois, com ela, pode-se implementar a condição periódica de contorno, posto que esse tipo de função já é naturalmente periódico.

A base formada por ondas planas já é uma base ortogonalizada e também independente das posições atômicas. Porém, quando se quer estudar átomos pequenos, como é o caso, ou, ainda, fazer cálculos com camada de vácuo, é necessário um grande número de ondas planas para descrever a localização atômica e o vácuo. Nesse cenário, o custo computacional aumentaria. Para o trabalho em questão, seria melhor fazer uso da base de funções localizadas, que representa melhor os orbitais contraídos e as funções de onda no vácuo tendem a zero quanto maior a distância dos núcleos. Entretanto, uma base de ondas localizadas perdem por não apresentarem as vantagens de periodicidade das ondas planas.

Quanto aos tipos de pseudopotenciais, dois são verificáveis, a saber: os de norma conservada e os ultrasuaves. Os pseudopotenciais de norma conservada ganham em transferabilidade, em contrapartida, os ultrasuaves permitem um comportamento mais suave das pseudo-funções de onda e isso faz com que sejam necessárias menos ondas planas para descrever o sistema.

Diante desses tipos de pseudopotenciais, precisava-se testar a metodologia implementada para decidir qual seria a melhor opção para o sistema a ser desenvolvido. Assim, para escolher dentre os pacotes de programas citados, realizou-se um cálculo de otimização da célula unitária do suporte escolhido para esse estudo.

O pacote de softwares *ABINIT* (GONZE, 2002), por apresentar as características já citadas, foi o que apresentou os melhores resultados (dispostos na tabela 3.2), porém, teve o processo de otimização muito demorado e os cálculos que viriam a ser feitos posteriormente não seriam viáveis, uma vez que são, computacionalmente, mais dispendiosos e mais demorados, como, por exemplo, a otimização da superfície ou a simulação da adsorção do líquido iônico sobre o suporte. O pacote *Siesta* (SOLER, 2002) realizou o mesmo processo com uma velocidade bem superior ao do *ABINIT*, isso era esperado, pois, apesar de também utilizar pseudopotenciais de norma conservada, ele utiliza base de ondas localizadas. Essa vantagem do *Siesta* tornou-se um problema, à medida que ele não dispunha - em seu banco de dados - das bases nem dos pseudopotenciais para todos os átomos que se pretendia utilizar no decorrer do trabalho, o que acarretaria a construção das bases e dos pseudopotenciais. A construção dos pseudopotenciais e das bases se configuraria como um esforço não previsto anteriormente, uma vez que exigiria um tempo razoável de estudo para se conseguir bases e pseudopotenciais confiáveis para os resultados esperados.

No que tange ao pacote de softwares *PWscf* (BARONI, 2001), este apresentou erros maiores em relação aos três pacotes testados e aos valores experimentais, porém, estes foram muito pequenos, dentro do que era esperado na utilização dessa metodologia. No entanto, o *PWscf* foi o pacote que realizou o processo com o menor tempo dentre os três pacotes testados (tabela 3.2).

Tabela 3.2: Resultados obtidos com três pacotes de software diferentes na otimização da célula proposta por Krokidis. \*(DIGNE, 2004)

	a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Tempo de cálculo (/horas)
Experimental*	5,587	8,413	8,068	90,00	90,59	90,00	-
<i>ABINIT</i>	5,584	8,410	8,069	90,00	90,51	90,00	32,4
<i>Siesta</i>	5,574	8,399	8,074	89,99	90,59	90,00	9,3
<i>PWscf</i>	5,685	8,352	7,894	90,01	90,54	89,99	6,2

Por meio dos resultados mostrados na tabela 3.2, optou-se por utilizar o pacote *PWscf* com a base de ondas planas, já que, como citado, esta é mais recomendada para o estudo de

sólidos, mesmo sendo a mais custosa computacionalmente em termos de ocupação de memória. Convém destacar que esse custo é diminuído com a utilização dos pseudopotenciais ultrasuaves, implementados no pacote escolhido.

Ainda, o pacote PWscf não apresenta só a vantagem de um tempo de cálculo reduzido, ele também possui uma série de programas auxiliares implementada para cálculos de pós-processamento e, também, uma interface gráfica bastante amigável. Quanto ao programa de visualização em 3D, o mais indicado para o desenvolvimento desse trabalho é o *XcrysDen* (KOKALJ, 1999), posto que este apresenta uma interface com o pacote *PWscf*, e, para além, apresenta ferramentas como a visualização de propriedades de pós-processamento e a visualização de sistemas periódicos indicadas aos cálculos realizados no estado sólido. Ainda, para contribuir com a simulação de difratogramas de raios X, utilizou-se o programa *Mercury* (BRUNO, 2002).

### 3.3 Definição da base e amostragem no espaço recíproco

Em cálculos feitos para o estado sólido, é possível escrever as funções de onda eletrônicas do cristal como uma soma de ondas planas (seção 2.7). Porém, para um cálculo ideal, seriam necessárias infinitas ondas planas para o estudo de um sistema qualquer, e isso é impossível computacionalmente. Normalmente, o que se realiza é o truncamento da base de funções. Isto é feito da seguinte forma: faz-se um cálculo de energia total com diversos valores limite para a energia cinética das ondas planas da base. Quanto maior esse limite, maior a base, como mostrado na seção 2.6. Depois, se constrói um gráfico da energia eletrônica do sistema para cada valor de *ecut* testado. A curva obtida nesse resultado irá convergir em um dado valor de energia eletrônica, o valor da energia da função de onda relacionada a essa energia é o valor em que a base de funções de onda deve ser truncada. Esse valor é denominado de *energia de corte (ecut)*.

Na figura 3.2, está o gráfico da energia do sistema em função da energia de corte para a célula unitária do suporte escolhido.

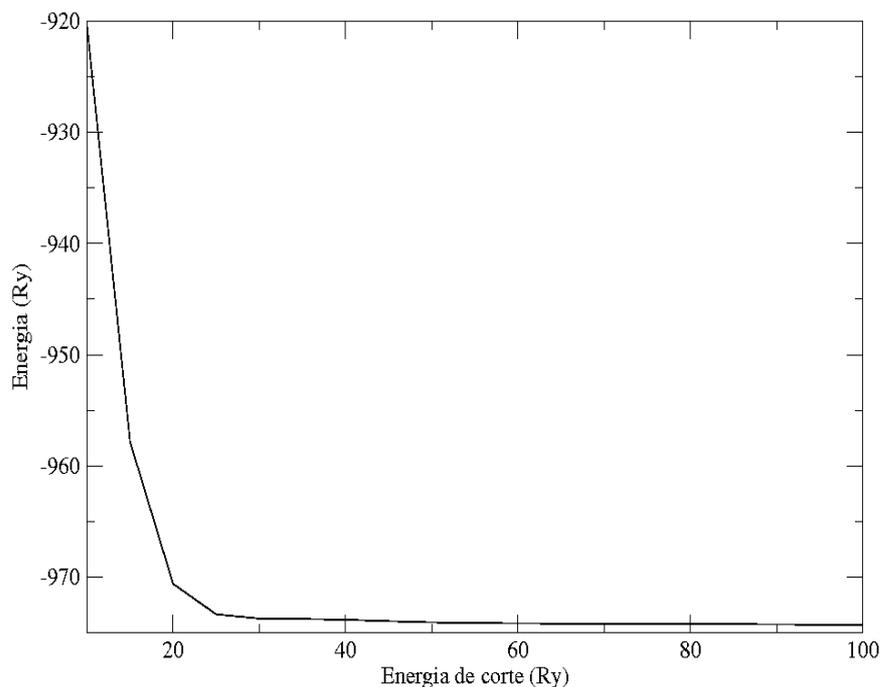


Figura 3.2: Resultado do teste para a energia de corte em Rydberg (Ry).

Ao se analisar o gráfico acima, que a curva atinge uma convergência com a energia de corte em 30 Ry. Porém, o valor que foi escolhido para dar prosseguimento aos estudos foi de 40 Ry, já que esse valor apresentaria um aumento do rigor para os cálculos e não causaria um grande aumento de custo computacional.

Para a definição da amostragem de pontos no espaço recíproco, foi escolhido o ponto gama. A justificativa para essa escolha se deve ao tamanho da célula unitária, pois os três parâmetros de rede da célula unitária são relativamente grandes. O espaço recíproco é definido como o inverso do espaço real, ou seja, quanto maior o vetor da célula, menor deve ser o número de pontos-k naquele eixo, então, para os três eixos um ponto apenas bastaria. Foi escolhido o ponto gama porque é mais barato computacionalmente, uma vez que possui simetrias que os outros pontos do espaço recíproco não possuem.

Outra justificativa para a escolha do ponto gama reside no fato de que, para um cálculo de estrutura eletrônica de uma célula unitária, o aumento da amostragem não ocasiona um grande problema, porém, salienta-se que um cálculo de adsorção em um suporte propagado e

com vácuo seria inviável para uma amostragem muito grande.

### 3.4 Construção dos modelos de superfície

Para atender ao requisito de adsorção do líquido iônico na gama-alumina, tornou-se necessário construir os modelos de superfície da gama-alumina. As superfícies de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mais relevantes são a (100), a (110) e a (111) (DIGNE, 2002). Para esse trabalho, então, foram construídas as superfícies (100) e a (110), já que a construção da superfície (111) exigiria um estudo de como fazê-la e isso demandaria bastante tempo, não previsto, anteriormente, no planejamento.

As superfícies podem ter diferentes graus de hidratação de acordo com a temperatura. A fim de testar esses graus, foram construídos os dois modelos para a superfície (100): a desidratada e a com grau de hidratação de 8,8 OH nm<sup>-2</sup>. E, no que tange à superfície (110) e seus graus de hidratação, foram criados os três modelos citados, a desidratada, as com grau de hidratação de 8,9 e as com 11,8 OH nm<sup>-2</sup>.

Todas as superfícies foram criadas adicionando uma camada de vácuo de 12 Å no eixo z e no eixo x para as estruturas (100) e (110), respectivamente. Esse valor da camada de vácuo foi escolhido de acordo com a literatura consultada (VALERO, 2006; VALERO, 2007). Depois de inserida a camada de vácuo, essas estruturas foram otimizadas com a metade dos átomos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fixada, sendo estes átomos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  posicionados mais distantes da superfície a ser estudada. A outra metade dos átomos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , juntamente com as águas de hidratação, foi completamente relaxada.

### 3.5 Escolha do líquido iônico e da superfície de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a serem estudados

A escolha do líquido iônico estudado nesse trabalho foi feita com base inicialmente no cátion [BMIM]<sup>+</sup>. Esse cátion vem sendo preparado por um grupo de pesquisa no Brasil, que é

um dos líderes mundiais na área, e sintetiza diversos LI contendo esse cátion (SUÁREZ, 1996). Tais líquidos iônicos vem sendo testados em suportes de gama-alumina de forma preliminar pela Petrobrás. Dentre os ânions, optou-se por utilizar inicialmente o  $[\text{BF}_4]^-$ , pois apresenta uma menor quantidade de átomos e um menor tamanho. Essas características foram determinantes por ser um estudo inicial e pelo tempo reduzido em que se deveria realizar o trabalho.

Como consequência da escolha do ânion, o líquido iônico escolhido foi o  $[\text{BMIM}]^+$   $[\text{BF}_4]^-$ , cujo nome é 1-butil-3-metilimidazólio. O cátion  $[\text{BMIM}]^+$  é derivado do imidazólio. A classe dos líquidos iônicos que possuem cátions com essa característica é a mais importante historicamente e a mais estudada (SUÁREZ, 1996). A Figura 3.3 mostra a estrutura do líquido iônico escolhido.

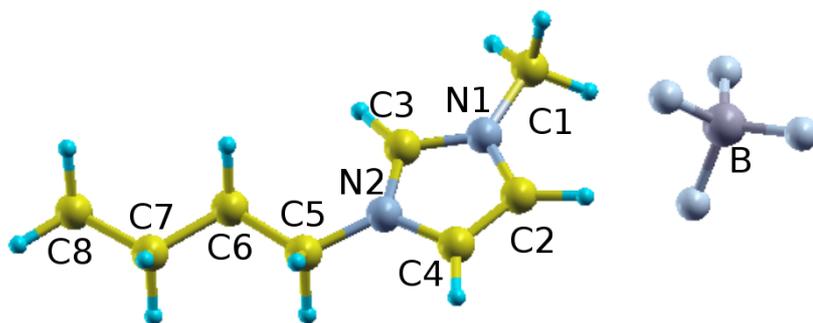


Figura 3.3: Modelo proposto para o líquido iônico ( $\text{C}_8\text{N}_2\text{H}_{15}\text{BF}_4$ ).

Dentre os dois modelos de superfícies disponíveis, (100) e (110), optamos por estudar a simulação da adsorção do líquido iônico na superfície (100), à medida que essa superfície se apresenta na forma desidratada em uma temperatura mais usual (cerca de 600 K) (DIGNE, 2002). Esse argumento foi decisivo, pois espera-se com esse trabalho fornecer dados para uma futura comparação com trabalhos experimentais, sendo assim, a obtenção de uma superfície totalmente desidratada é mais palpável para a superfície (100).

### 3.6 Análise da densidade de cargas

Posteriormente à simulação da adsorção do líquido iônico sobre a superfície do óxido de alumínio, mostrou-se necessário realizar uma análise da diferença da densidade de carga.

Com esse estudo, é possível averiguar, sem ambiguidade, o tipo de interação existente entre as espécies envolvidas no estudo. De maneira subjetiva e qualitativa, uma adsorção química, quimissorção, ocorrerá quando houver a interpenetração das nuvens eletrônicas, do contrário, quando não há essa interpenetração, estará acontecendo uma adsorção física, fisissorção. Essa análise é feita calculando a densidade total de cargas do sistema como um todo, a densidade de cargas da superfície pura e da espécie livre a ser adsorvida. Com esses resultados em mãos, subtrai-se da densidade de cargas total do sistema a magnitude da densidade de cargas da superfície pura e a densidade de cargas da substância que se deseja adsorver à ela, equação 3.1. O resultado é a densidade de cargas resultante da interação das espécies envolvidas no estudo, que pode ser utilizada para verificar a interpenetração das nuvens eletrônicas de todos os átomos envolvidos, observando-se se há ou não essa interpenetração e com qual intensidade esta ocorre.

$$\rho_{diff}(\vec{r}) = \rho_{LI|surf}(\vec{r}) - \rho_{surf}(\vec{r}) - \rho_{LI}(\vec{r}) \quad (3.1)$$

### 3.7 – Obtenção de frequências vibracionais

Um sólido apresenta vibrações atômicas. Essas vibrações ocorrem até mesmo no zero absoluto (0 Kelvin), e acontecem liberando pacotes de energia chamados de *fônons*. Fônons são *quasi-partículas* que possuem muito momento e pouca energia cinética, são partículas quânticas liberadas pelas vibrações ocorridas na rede cristalina.

Na física do estado sólido, o estudo dos fônons é muito importante, pois facilitam a compreensão de muitas propriedades dos sólidos, como por exemplo o calor específico, a condução térmica, a condutividade elétrica e a propagação do som. Esse estudo é feito através

da aproximação harmônica, onde a energia potencial interatômica é expandida para a segunda ordem. O resultado dessa expansão é que o Hamiltoniano do sistema se transforma numa soma de osciladores independentes.

Dessa forma, as frequências dos modos normais,  $\omega$ , os padrões de deslocamento,  $U_I^\alpha$ , para a componente cartesiana  $\alpha$  de um átomo  $I$ , na posição  $R_I$ , são determinadas pela equação secular:

$$\sum_{J,\beta} (C_{IJ}^{\alpha\beta} - M_I \omega^2 \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta}) U_J^\beta = 0 \quad (3.2)$$

onde  $C_{IJ}^{\alpha\beta}$  é a matriz das constantes de força interatômicas, ou seja, a segunda derivada da energia em relação às posições atômicas.

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} \quad (3.3)$$

Em sólidos cristalinos, os modos normais são classificados por um vetor de onda  $\mathbf{q}$ . As frequências dos fônons,  $\omega(\mathbf{q})$ , os padrões de deslocamento,  $U_s^\alpha(\mathbf{q})$ , são determinadas pela equação secular que se segue:

$$\sum_{t,\beta} (C_{st}^{\alpha\beta}(q) - M_s \omega^2(q) \delta_{st} \delta_{\alpha\beta}) U_t^\beta(q) = 0 \quad (3.4)$$

Ao se introduzir uma perturbação monocromática  $\mathbf{u}$  para as posições atômicas  $R_I = R_I + \tau_s$ .

$$R_I[\mathbf{u}_s(\mathbf{q})] = R_I + \tau_s + \mathbf{u}_s(\mathbf{q}) e^{iq \cdot R_I} \quad (3.5)$$

onde  $R_I$  significa o vetor da rede e  $\tau_s$  é a posição de equilíbrio de um átomo na célula unitária.

A transformada de Fourier das constantes de força em  $\mathbf{q}$  são derivadas segundas da energia em relação as perturbações monocromáticas.

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta} \equiv \sum_R e^{-iq.R} C_{st}^{\alpha\beta} = \frac{1}{N_C} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^\alpha(q) \partial u_t^\beta(q)} \quad (3.6)$$

$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}$  pode ser calculada com o conhecimento da resposta linear  $\frac{\partial n(r)}{\partial u_s^\alpha(q)}$  e diagonalizada para que se obtenha os modos vibracionais da rede cristalina em  $\mathbf{q}$ .  $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}$  deve ser calculada em uma faixa adequada de vetores  $\mathbf{q}$ .

Em materiais polares, quando  $\mathbf{q}$  tende a ser nulo, um campo elétrico macroscópico aparece como consequência das interações Coulombianas de longo alcance. Esse campo elétrico não pode ser computado quando se utiliza as condições de contorno periódicas. Um termo não analítico pode ser adicionado para as forças quando  $\mathbf{q} = 0$ . A nova matriz de forças terá então a forma:

$${}_{na} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta} = \frac{4\pi}{\Omega} \frac{4\pi (q \cdot Z_s^*)_a (q \cdot Z_t^*)_\beta}{q \cdot \epsilon^\infty \cdot q}$$

As cargas efetivas,  $Z$ , são relacionadas à polarização induzida  $P$  pela distorção da rede:

$$Z_s^{*\alpha\beta} = \Omega \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_s^\beta(q=0)}$$

O tensor dielétrico  $\epsilon_\infty^{\alpha\beta}$  é relacionado à polarização induzida por um campo elétrico  $E$ :

$$\epsilon_\infty^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \Big|_{uS(q=0)=0}$$

Todos os termos mostrados acima podem ser calculados pela derivada segunda da energia e a partir das cargas efetivas ( $Z$ ) e dos padrões de deslocamento ( $U$ ), pode-se obter as intensidades do espectro de IV (equação 3.7).

$$I_{IV}(v) = \sum_{\alpha} \left[ \sum_{s\beta} Z_s^{\alpha\beta} U_s^{\beta}(v) \right]^2 \quad (3.7)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 – Célula unitária de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A célula unitária de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi escolhida, construída e otimizada (detalhes mostrados no capítulo 3). A célula unitária otimizada está mostrada na figura 4.1. Nessa figura, pode-se ver os átomos de alumínio em posição tetraédrica (um quarto de todos os átomos metálicos estão com essa geometria) que é uma das principais características da célula de referência (KROKIDIS, 2001).

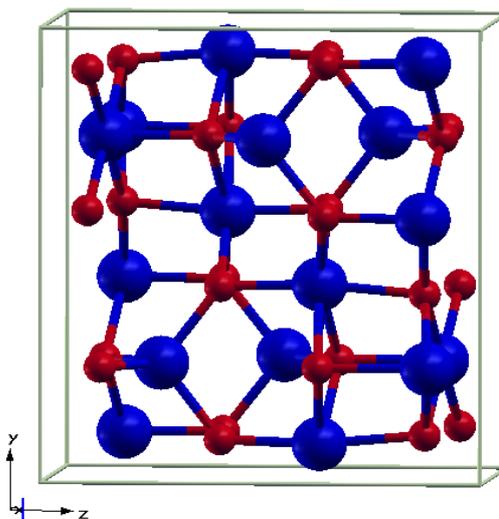


Figura 4.1: Modelo proposto da célula unitária de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Al são os átomos azuis e O são os átomos vermelhos.

Os valores obtidos com a otimização dessa célula (tabela 4.1) concordam satisfatoriamente com os valores do nosso modelo de referência (DIGNE, 2004). O eixo c da caixa apresenta o maior erro em relação à referência (2,2%) e ainda assim é um erro aceitável, pois está dentro da margem de erro do método.

Tabela 4.1: Parâmetros cristalográficos da célula unitária otimizada.

Parâmetros cristalográficos	
$a / \text{Å}$	5,69
$b / \text{Å}$	8,35
$c / \text{Å}$	7,894
$\alpha / ^\circ$	90,01
$\beta / ^\circ$	90,54
$\gamma / ^\circ$	89,99

A fim de se ter uma comparação mais específica do modelo obtido com o modelo de referência, foi simulado a densidade de estados (do inglês, *density of states*, DOS).

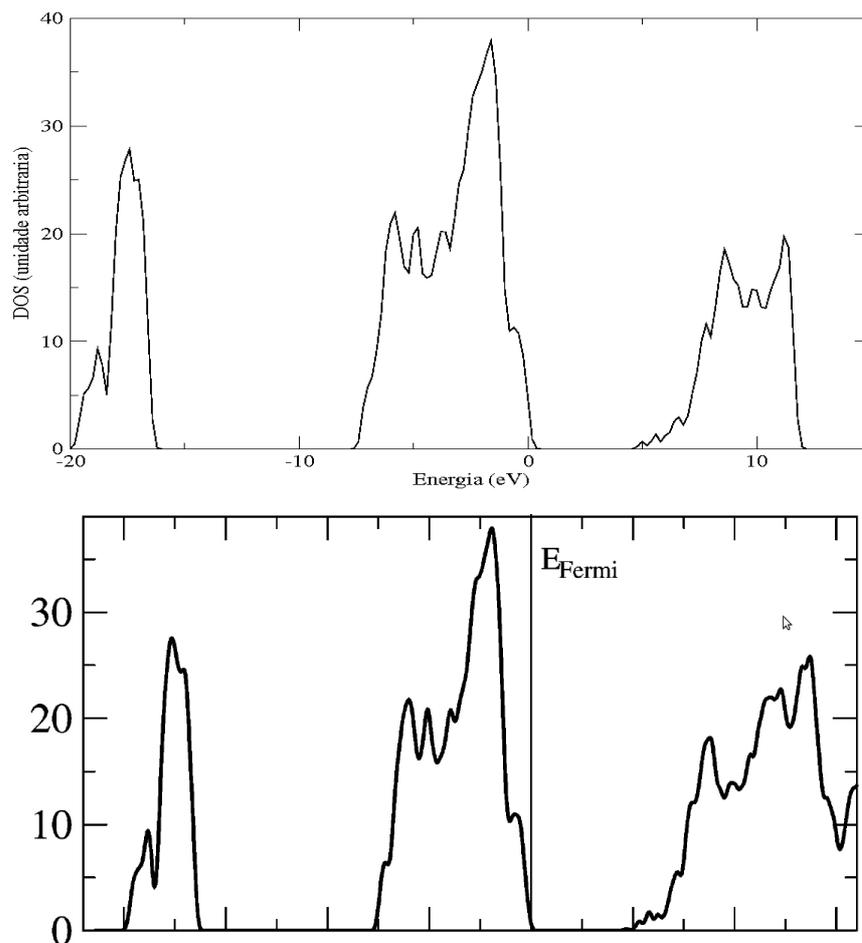


Figura 4.2: Comparação da densidade de estados do modelo obtido (acima) com o de referência (abaixo) (DIGNE, 2004).

A análise desse resultado deixa claro que a reconstrução foi bem sucedida, pois a comparação apresentada na figura 4.2 indica que nossa simulação é bastante semelhante ao resultado da simulação da célula de referência (DIGNE, 2004). O resultado também demonstra, o que já era esperado, que o óxido em estudo possui características isolantes, pois o *gap* de energia é de 5,2 eV (acima de 2,0 eV é considerado isolante). O *gap* de energia mostrado no trabalho citado como referência é de 4,8 eV. O valor do *gap* de energia para a  $\gamma$ - $Al_2O_3$  é de 8,7 eV (EALET, 1994), mas essa grande diferença era esperada, pois é sabido que o método DFT subestima os valores de *gap* de energia. Ainda sobre o trabalho de referência (DIGNE, 2004), o autor cita um trabalho que apresenta um modelo que possui a estrutura eletrônica bastante verossímil ao modelo utilizado, e que a diferenciação dos dois modelos é muito difícil. A estrutura citada no trabalho de Digne é baseada numa célula do tipo espinélio (GUTIÉRREZ, 2001).

A célula unitária de gama-alumina proposta é condizente com a célula de referência. No entanto, a fim de se comparar esta com uma célula real, foi simulado o difratograma de raios X (XRD, em inglês) para a comparação com um resultado experimental (SONGBO, 2008). Essa comparação está explicitada na Figura 4.3 e tem como objetivo principal fornecer a segurança necessária para se afirmar que a célula obtida é um bom modelo também quando comparado à experiência.

Essa simulação coincide razoavelmente com o do trabalho experimental citado, entretanto, a região de baixo ângulo (abaixo de 30°) não coincide com o difratograma de referência, apesar de ambos os difratogramas mostrarem um pico perto de 20°, ainda que com intensidades bem diferentes. A explicação para as diferenças na região de baixo ângulo é que a célula unitária proposta não apresenta uma estrutura monoclinica. Seus parâmetros cristalográficos foram ligeiramente alterados da célula real, devido aos erros esperados do método durante o cálculo de otimização.

Com os resultados mostrados anteriormente, DOS e XRD simulados, pode-se afirmar que o modelo obtido está condizente com o modelo de referência, pois a simulação da densidade de estados mostra essa similaridade, e coerente com resultados experimentais, a comparação entre o XRD simulado com o XRD experimental mostra coerência na posição dos picos. Com isso, essa etapa do trabalho foi concluída. O próximo passo viria a ser a

construção dos modelos de superfícies.

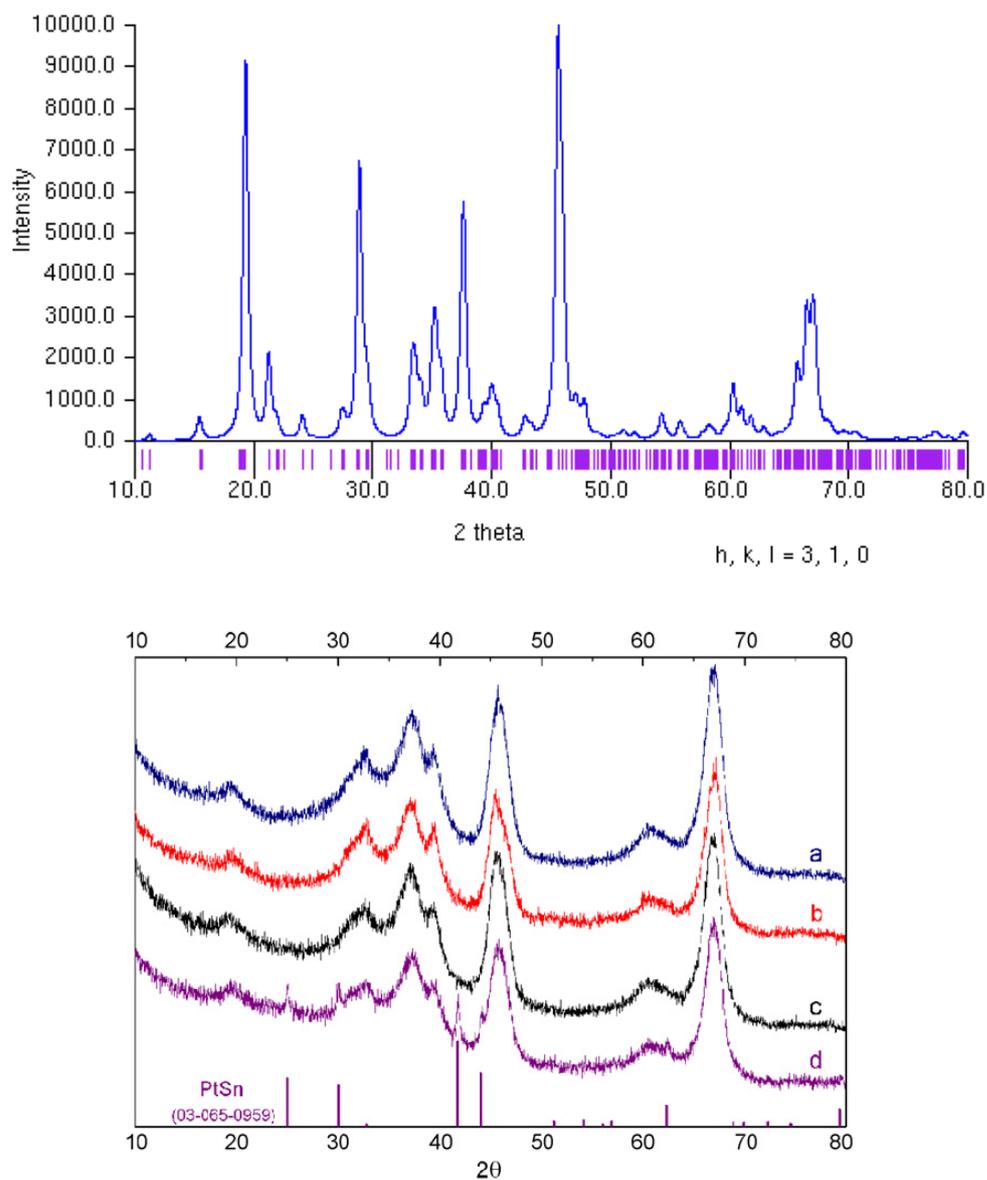


Figura 4.3: Comparação do XRD simulado (superior) com um resultado experimental (inferior, linha azul) (SONGBO, 2008).

## 4.2 – Modelos de superfícies

As superfícies podem ter diferentes graus de hidratação de acordo com a temperatura

(detalhes dispostos na introdução). Foram construídos os dois modelos para a superfície (100) citados na introdução, a desidratada e a com grau de hidratação de  $8,8 \text{ OH nm}^{-2}$ . E para a superfície (110) foram criados os três modelos citados, a desidratada e as com grau de hidratação de  $8,9$  e  $11,8 \text{ OH nm}^{-2}$ .

Depois de inserida a camada de vácuo, essas estruturas foram otimizadas com a metade dos átomos de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  fixada. A outra metade dos átomos de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , juntamente com as águas de hidratação, foi completamente relaxada.

As Figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 representam todas as cinco superfícies já mencionadas, com suas estruturas já otimizadas.

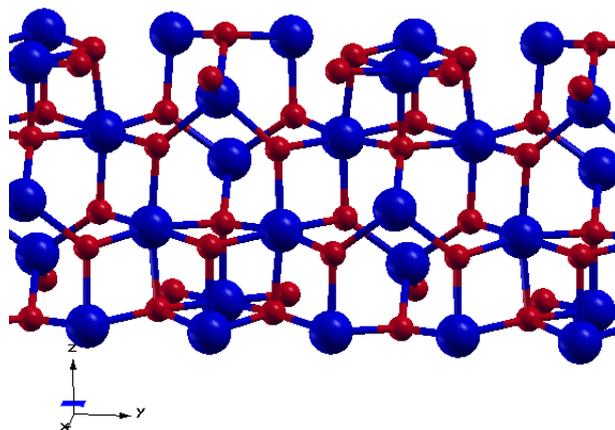


Figura 4.4: Superfície (100) desidratada otimizada de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A superfície (100) desidratada de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta apenas átomos de alumínio pentacoordenados. Essa característica se deve ao fato de que o corte nessa orientação, atinja apenas os alumínios de geometria octaédrica, quebrando suas ligações ao longo desse eixo cristalográfico. Essa propriedade faz com que essa superfície seja muito reativa, pois os átomos de alumínio presentes na superfície possuem um caráter ácido.

A superfície hidratada de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta moléculas de água e águas dissociadas coordenadas aos átomos de alumínio pentacoordenados. Essa superfície é estável acima de  $600\text{K}$ , a partir dessa temperatura é esperado que a superfície se desidrate completamente. Essa superfície é mais estável do que a desidratada, pois metade dos átomos de alumínio

superficiais foram saturados com moléculas de água ou hidroxila, diminuindo assim a sua reatividade.

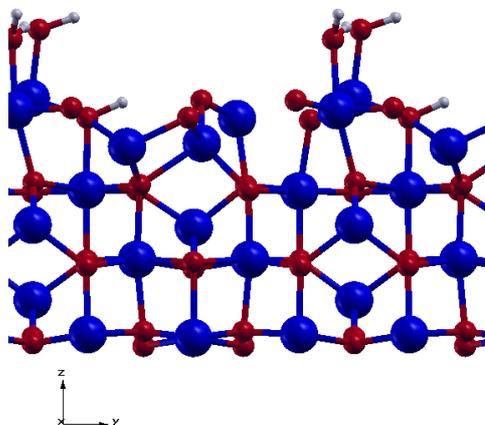


Figura 4.5: Superfície (100) hidratada ( $8,8 \text{ OH.nm}^{-2}$ ) otimizada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

A superfície (110) desidratada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  possui, como a superfície (100), átomos de alumínio pentacoordenados, pois esse corte também quebra as ligações dos átomos em posição octaédricas, porém nessa orientação, os átomos de alumínio com geometria tetraédrica também ficam expostos, podendo fazer parte de reações que aconteçam na superfície ou ainda serem saturados com moléculas de água ou hidroxilas. As superfícies desidratadas são muito reativas, pois possuem os átomos com as ligações quebradas, isso torna a superfície mais ácida.

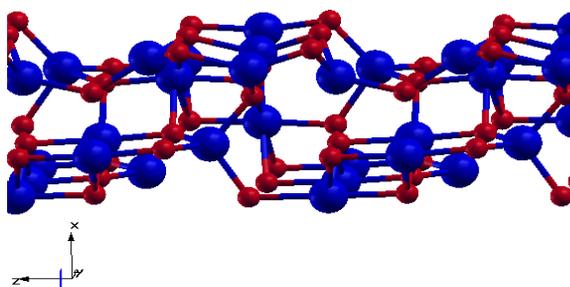


Figura 4.6: Superfície (110) desidratada otimizada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

As superfícies (110) hidratadas não apresentam muitas diferenças entre elas, além da diferença nos graus de hidratação. A superfície com grau de hidratação de  $11,8 \text{ OH.nm}^{-2}$  é mais saturada que a com grau de hidratação de  $8,9 \text{ OH.nm}^{-2}$ . Pelos mesmos motivos que faz a superfície (100) hidratada ser menos reativa do que a desidratada, as superfícies (110) hidratadas também são menos reativas do que a sua respectiva desidratada. As superfícies (110) hidratadas são mais estáveis que a (100) hidratada, pois elas se desidratam apenas acima de 1000 K. Depois dessa temperatura, a superfície (110) não apresenta nenhuma molécula de água e nem águas dissociadas.

Para todas as superfícies hidratadas, os sítios de hidratação foram baseados em modelos existentes (DIGNE, 2004).

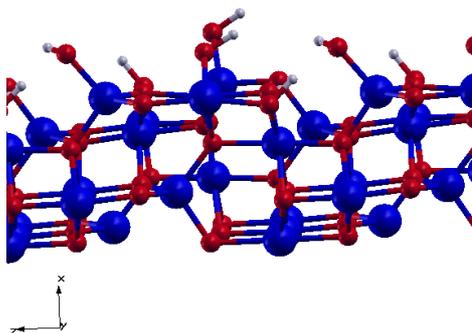


Figura 4.7: Superfície (110) hidratada (8,9

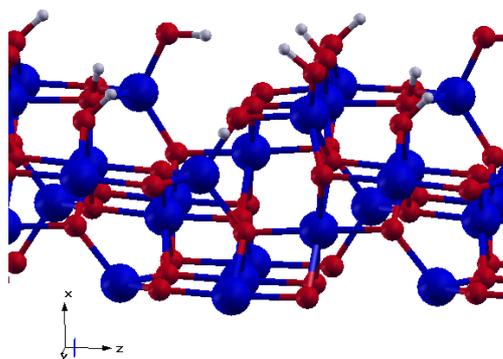


Figura 4.8: Superfície (110) hidratada ( $11,8 \text{ OH.nm}^{-2}$ ) otimizada de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 4.3 – Estudo da adsorção do líquido iônico sobre a superfície de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

O líquido iônico escolhido possui o comprimento de sua estrutura, a nível molecular, maior que o maior parâmetro de rede perpendicular à orientação da superfície. Por esse motivo, foi necessária a propagação da célula unitária de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , criando assim uma super-célula. A ideia inicial era propagar nos dois eixos perpendiculares à superfície, como mostrado na figura 4.9, porém o cálculo para simular a adsorção do líquido iônico sobre essa super-célula alcançou um enorme custo computacional, oito gigabites de memória RAM. Um cálculo com esse custo não seria possível, pois além do tempo demandado em sua execução ser muito alto, o pós-processamento seria impraticável num sistema dessa magnitude.

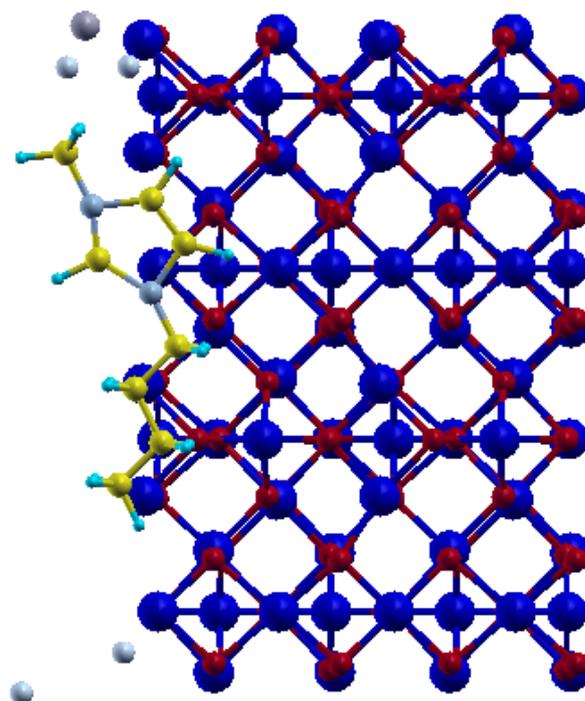
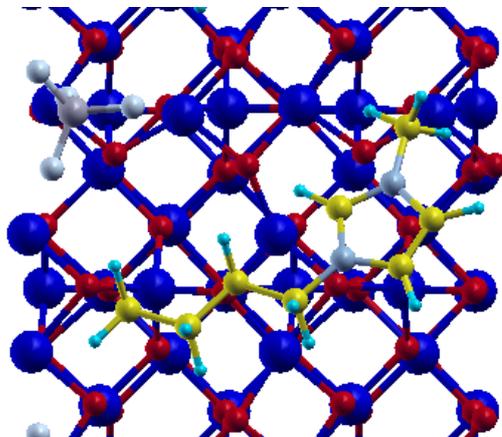


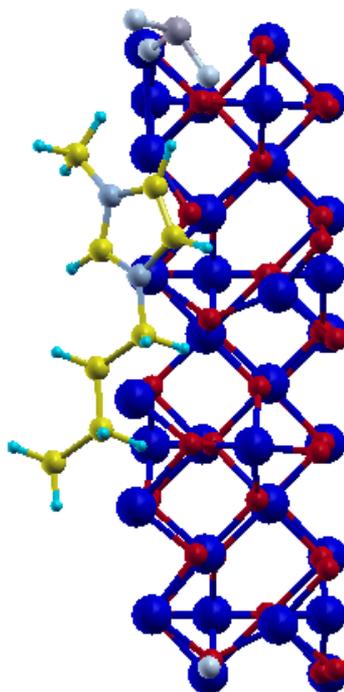
Figura 4.9: Esquema da adsorção do líquido iônico na superfície (100) com propagação 2x2x1.

Excluindo a hipótese de se utilizar essa super-célula, restavam apenas duas alternativas, propagar a célula somente em cada um dos eixos perpendiculares, como

separadamente, mostrado nas figuras 4.10 e 4.11.



*Figura 4.10: Líquido iônico sobre a superfície propagada em 2x1x1.*



*Figura 4.11: Líquido iônico sobre a superfície propagada em 1x2x1.*

A propagação 1x2x1 fornece uma superfície mais alongada em uma direção

perpendicular à direção da superfície e é paralelo a esse eixo que o líquido iônico foi colocado para ser otimizado. Já a propagação 2x1x1 resulta numa superfície na qual nenhuma das duas direções consegue abrigar uma unidade do líquido iônico. Esse, então, foi colocado na diagonal do plano perpendicular à orientação do eixo superfície.

Foram então otimizados os quatro sistemas, um sistema com o líquido iônico sobre a superfície (100) desidratada com propagação em 1x2x1, Dy, um sistema com o líquido iônico sobre a superfície (100) hidratada com propagação em 1x2x1, Hy, um sistema com o líquido iônico sobre a superfície (100) desidratada com propagação em 2x1x1, Dx, e por fim, um sistema com o líquido iônico sobre a superfície (100) hidratada com propagação em 2x1x1, Hx.

As distâncias mais importantes do sistema, antes da otimização e posteriores à otimização, estão dispostos nas tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente.

*Tabela 4.2: Distâncias mais importantes dos sistemas, antes da otimização.*

Superfície	B – Sup / Å	N1 – Sup / Å	C8 – Sup / Å	N1 – B / Å
Dy	3,65	2,97	3,32	3,98
Dx	4,28	3,73	3,98	3,98
Hy	2,52	1,96	4,07	3,98
Hx	3,49	2,93	3,18	3,98

*Tabela 4.3: Distâncias mais importantes dos sistemas, após a otimização.*

Superfície	B – Sup / Å	N1 – Sup / Å	C8 – Sup / Å	N1 – B / Å
Dy	2,99	4,33	4,44	4,26
Dx	3,86	4,07	4,04	4,41
Hy	2,31	2,67	2,26	4,06
Hx	3,84	3,65	2,57	4,13

Os valores das distâncias dos sistemas otimizados podem ser vistos nas tabelas 4.2 e 4.3, que mostram que o ânion tende a se aproximar da superfície, isso se deve à, já

mencionada, acidez da superfície de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A extremidade da cadeia mais próxima ao ânion tende a se afastar da superfície. A outra extremidade tende a se afastar das superfícies desidratadas e a se aproximar das superfícies hidratadas. E os íons tendem a se afastar, quando colocados sobre um suporte.

Apenas a título de representação, serão mostradas as imagens dos quatro sistemas antes e depois do processo de otimização nas figuras 4.12 a 4.15.

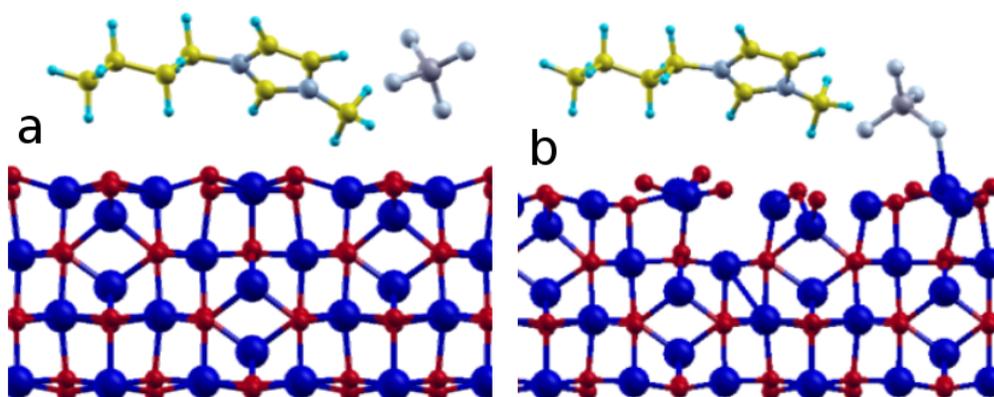


Figura 4.12: Sistema Dy, (a) antes da otimização e (b) depois de otimizada.

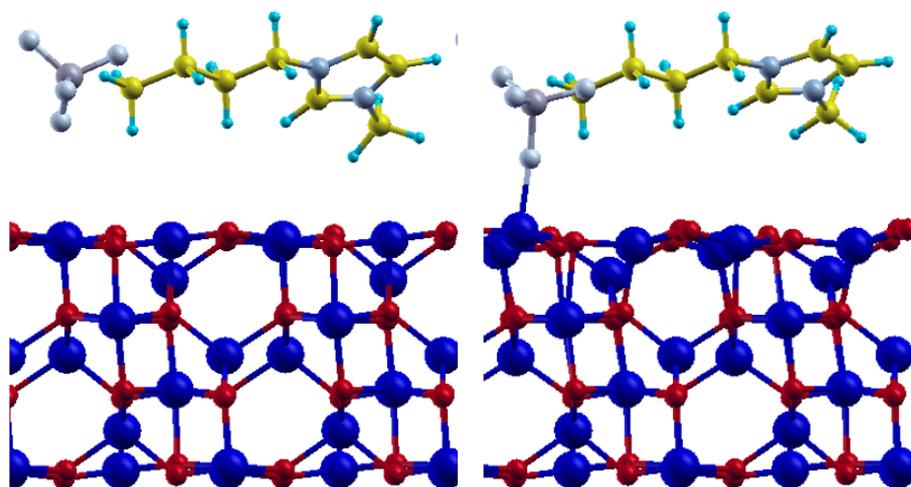


Figura 4.13: Estrutura Dx, (a) antes da otimização e (b) depois de otimizada.

Observa-se nas figuras 4.12 e 4.13 que o ânion se liga à superfície, porém essa ligação é apenas visual, uma vez que o software de visualização liga os átomos se os mesmos estiverem a uma distância menor do que o padrão estabelecido previamente. Para que uma

ligação química seja confirmada, é necessário um estudo da densidade de cargas do sistema. Se a diferença da densidade de cargas total com a densidade do adsorbato e do adsorbente gerar uma densidade entre os átomos, dessa forma pode-se afirmar que há uma ligação química entre eles.

Nas figuras 4.14 e 4.15 pode-se observar o contrário do que foi dito em relação às duas figuras acima, nelas não há a formação de ligação entre o líquido iônico, porém para se afirmar com propriedade, deve-se realizar um estudo como mencionado acima, da densidade de cargas do sistema.

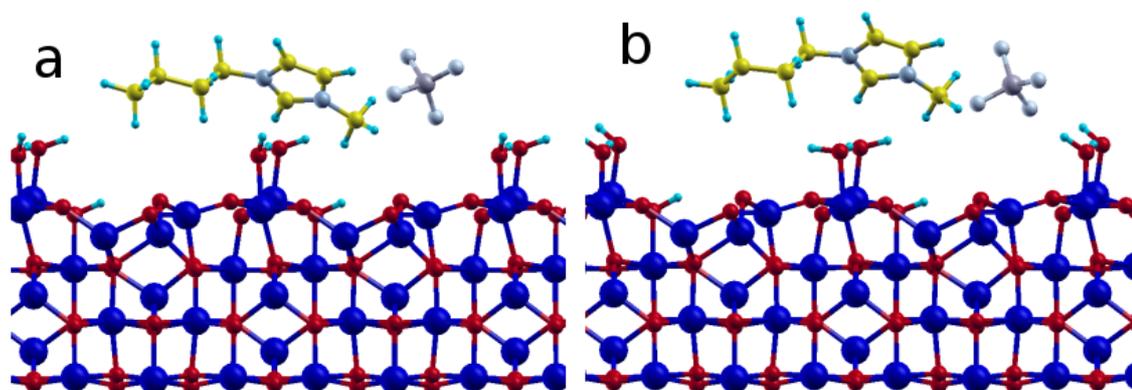


Figura 4.14: Estrutura Hy, (a) antes da otimização e (b) depois de otimizada.

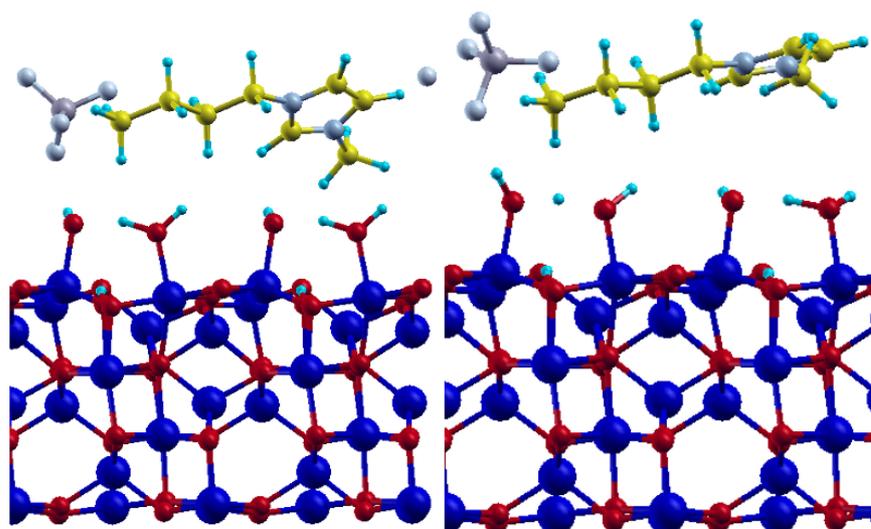


Figura 4.15: Estrutura Hx, (a) antes da otimização e (b) depois de otimizada.

As energias de adsorção de todas as propostas estruturais são mostradas na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores da energia de adsorção para todos os sistemas propostos.

Estrutura	$E_{ad} / (\text{kcal mol}^{-1})$
DyI	-69,99
DxI	-174,26
HyI	-42,53
HxI	-182,16

A expressão usada para o cálculo da energia foi:

$$E_{ad} = E_t - E_{sup} - E_{LI} \quad (4.1)$$

Onde,

$E_{ad}$  = Energia da adsorção do líquido iônico sobre a superfície.

$E_t$  = Energia eletrônica total do sistema  $LI/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

$E_{sup}$  = Energia eletrônica da superfície propagada sem LI.

$E_{LI}$  = Energia eletrônica do líquido iônico.

Como pode-se notar, a adsorção do líquido iônico sobre as superfícies propagadas  $2 \times 1 \times 1$  possuem valores muito menores de energia do que as adsorções feitas sobre uma superfície propagada  $1 \times 2 \times 1$ . Essa discrepância nos valores energéticos deve-se ao fato de que sobre a super-célula  $2 \times 1 \times 1$  os ânions das unidades do  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  estão mais afastados uns dos outros, o mesmo acontece com os cátions. Esse maior afastamento dos íons equivalentes, espécies com as mesmas carga, acarreta em uma maior distribuição da interação coulombiana. Essa redistribuição estabiliza o sistema minimizando a energia envolvida. A figura 4.16 ilustra o que foi mencionado anteriormente.

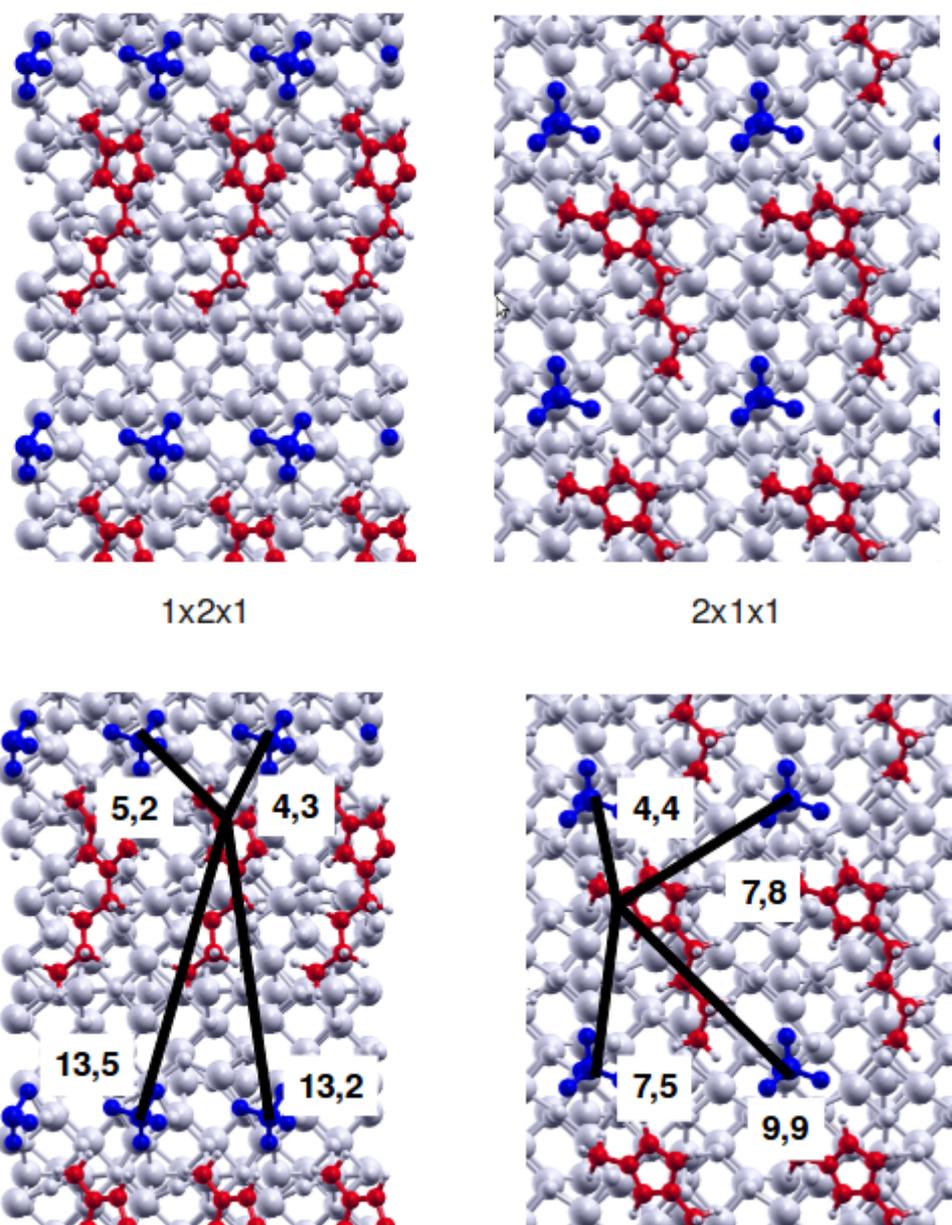


Figura 4.16: Comparação entre as conformações das unidades do líquido iônico adsorvidas nas duas propagações distintas com algumas medidas em angstroms (abaixo).

Como foi observado que a conformação do líquido iônico sobre a superfície altera drasticamente a energia do sistema. Tal alteração pode ser explicada principalmente pela interação Coulombiana entre os íons constituintes do sistema. Tais interações são afetadas pelo arranjo da rede bidimensional formada pela monocamada de LI, que é o responsável pelas posições relativas das cargas. Foi realizada então uma busca global para se encontrar

uma conformação ótima para se chegar ao menor valor de energia possível para o sistema em estudo.

O primeiro tipo de varredura foi angular, rotacionou-se o cátion em relação ao ânion com intervalos de 45° até que se completasse um mapeamento angular completo. Os pontos de partida foram os sistemas Dx e Hx otimizados, os ânions foram mantidos no mesmo sítio e se fez uma rotação no cátion. Após cada rotação a geometria foi reotimizada.

Os nomes dos sistemas foram dados com base no ângulo em que o cátion foi rotacionado, da seguinte forma, D-0, para o sistema com a superfície desidratada e ainda sem a rotação, D-45, para o sistema com a superfície desidratada com o cátion rotacionado em 45° em relação ao ânion, e assim por diante. Para a superfície hidratada, a nomeação foi feita de maneira análoga, alterando apenas a letra “D” pela letra “H”.

Os valores de energia do cálculo de otimização de cada uma estrutura gerada pelo mapeamento angular estão dispostos nas duas tabelas que se seguem (tabelas 4.5 e 4.6).

*Tabela 4.5: Valores da energia de adsorção para os sistemas propostos do mapeamento angular com a superfície desidratada.*

Estrutura	Energia de adsorção /(kcal/mol)
Dx-0	-174,72
Dx-45	-165,39
Dx-90	-173,64
Dx-135	-180,87
Dx-180	-173,04
Dx-225	-179,68
Dx-270	-178,33
Dx-315	-169,55

Tabela 4.6: Valores da energia de adsorção para os sistemas propostos do mapeamento angular com a superfície hidratada.

Estrutura	Energia de adsorção (/kcal/mol)
Hx-0	-189,08
Hx-45	-192,19
Hx-90	-194,24
Hx-135	192,19
Hx-180	-193,83
Hx-225	-190,64
Hx-270	-189,46
Hx-315	-182,39

As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram que as estruturas mais estáveis são a Dx-135 e a Hx-90. Elas estão representadas nas Figuras 4.17 e 4.18. Apenas essas duas configurações viriam a ser selecionadas para o passo posterior dessa pesquisa.

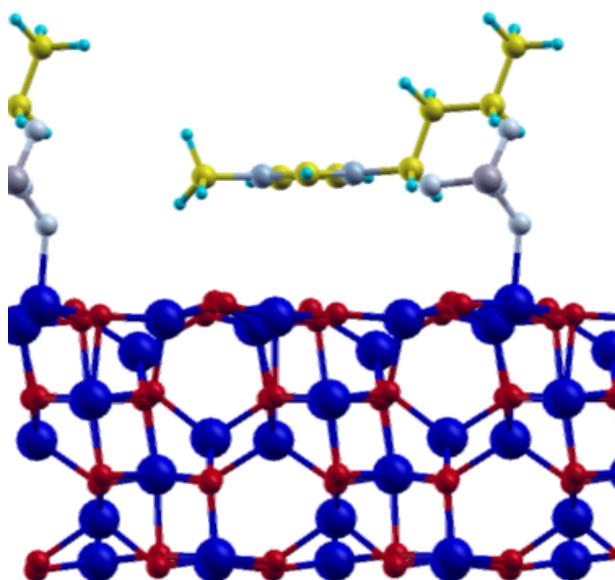
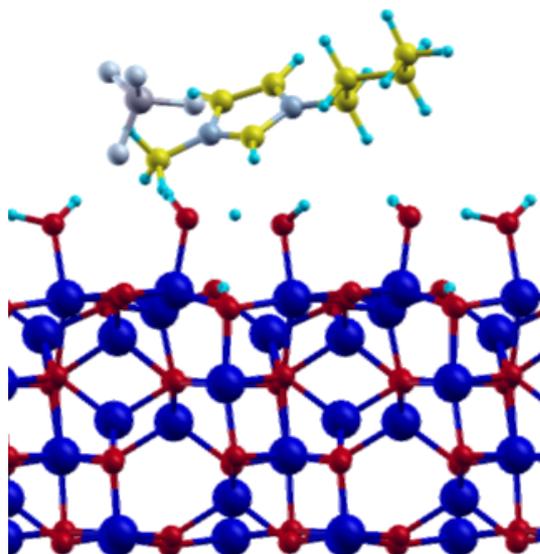


Figura 4.17: Representação da estrutura otimizada do sistema Dx-135.



*Figura 4.18: Representação da estrutura otimizada do sistema Hx-90.*

O segundo passo da busca global pela conformação menos energética foi o mapeamento dos sítios superficiais. A estrutura inteira do líquido iônico foi movida pelos sítios de alumínio buscando-se assim varrer a superfície completamente. Para a superfície desidratada, o líquido iônico foi movido de forma que o ânion fosse posicionado acima de cada um dos quatro átomos de alumínio não-equivalentes presentes na superfície. Para a superfície hidratada, o mesmo procedimento foi adotado, porém como os átomos de alumínio presentes na superfície hidratada estão saturados, o líquido iônico foi movido de forma que o ânion fosse colocado nos quatro sítios entre as hidroxilas, onde os átomos superficiais não estão saturados. A nomeação dessas estruturas foi feita aleatoriamente, apenas foi associado a cada uma delas uma letra para diferenciar uma das outras. Em todas as conformações testadas foram feitos cálculos de otimização de geometria. Os valores da energia de adsorção para cada estrutura proposta nesse novo mapeamento estão dispostos na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores da energia de adsorção para os sistemas propostos com o mapeamento de posição com a superfície desidratada (D) e com a superfície hidratada (H).

Estrutura	Energia de adsorção /(kcal/mol)
Dx-135-A	-179,62
Dx-135-B	-173,21
Dx-135-C	-166,79
Dx-135-D	-189,24
Hx-90-A	-192,45
Hx-90-B	-182,83
Hx-90-C	-192,45
Hx-90-D	-195,66

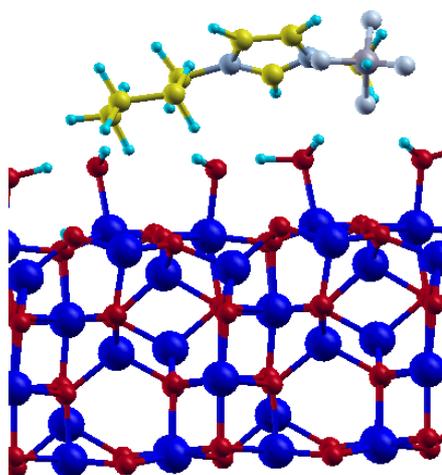
Depois de uma busca global pela conformação menos energética do líquido iônico [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> sobre a superfície de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteve-se as estruturas mais estáveis para o sistema. A Tabela 4.8 fornece as distâncias relevantes do sistema e as propostas já otimizadas são mostradas nas figuras 4.19 e 4.20.

Tabela 4.8: Distâncias relevantes dos sistemas otimizados.

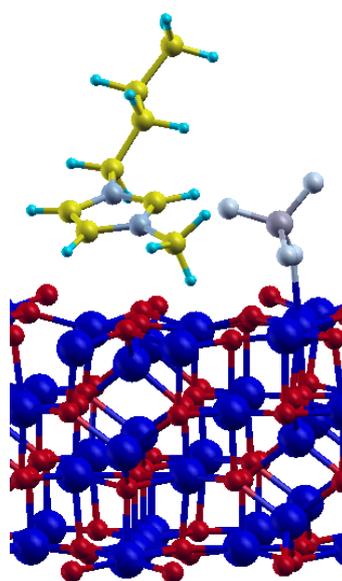
Sistema	B – Sup / Å	N1 – Sup / Å	C8 – Sup / Å	N1 – B / Å
Dx-135-D	2,86	3,08	7,44	5,16
Hx-90-D	2,62	2,82	1,41	4,36

Ao se analisar as distâncias das propostas menos energéticas, observa-se que as distâncias dos átomos de boro e de nitrogênio não variam muito com relação às distâncias das outras configurações mostradas na tabela 4.3. Em compensação o átomo de carbono mais afastado do anel (C8) apresentou uma distância muito discrepante sobre a superfície desidratada, muito maior que nos outros sistemas. Em contrapartida, sobre a superfície hidratada a distância foi menor. Em ambas as propostas, a distância do anel ao ânion

aumentou.

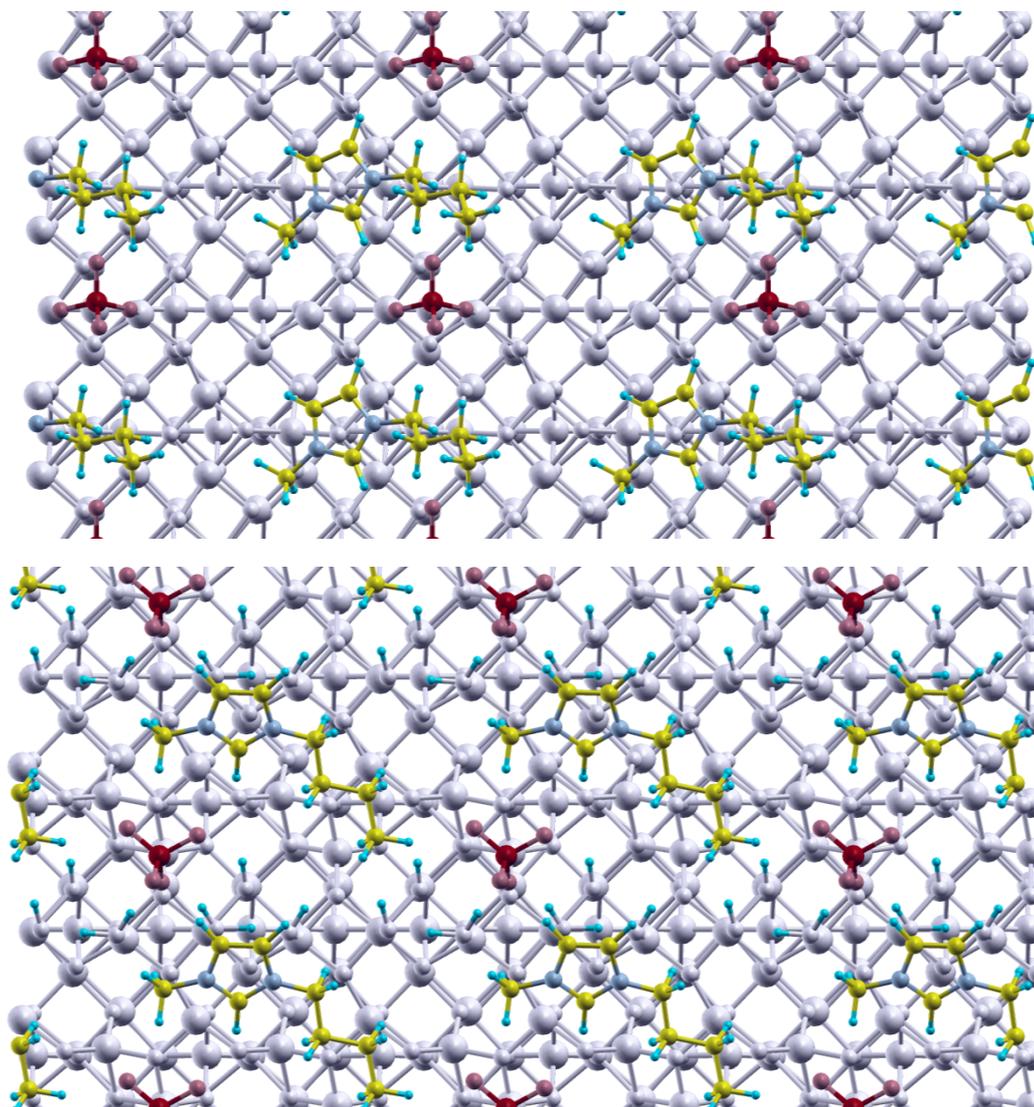


*Figura 4.19: Estrutura otimizada Hx-90-D.*



*Figura 4.20: Estrutura otimizada Dx-135-D.*

Para que se possa analisar melhor a distribuição dos íons sobre a superfície de gama-alumina, uma visão superior de cada um dos sistemas propostos é mostrada na figura 4.21.



*Figura 4.21: Vista superior dos sistemas estudados, desidratado (superior) e hidratado (inferior).*

No sistema com a superfície hidratada os íons se distribuem de forma a ficarem com a razão citada na literatura como a melhor distribuição entre os íons de um líquido iônico para um cristal, sendo três cátions circundando um ânion e três ânions ao redor de um cátion (CONSORTI, 2001). Após a busca global da estrutura de menor energia, o sistema com a superfície desidratada não mostra essa mesma distribuição. Para um melhor entendimento das conformações, foi realizada a análise de Bader para distribuição de cargas (HENKELMAN, 2006; SANVILLE, 2007; TANG, 2009) nos dois sistemas. Os resultados dessa análise são

explicitados na tabela 4.9.

*Tabela 4.9: Cargas totais e líquidas das regiões que compõem o cátion para o sistema desidratado e hidratado. A indexação dos átomos foi feita com base na figura 3.3.*

Sistema desidratado	
Grupamento	Carga
Anel	-0,61
C1H <sub>3</sub>	0,74
C5H <sub>2</sub>	0,71
C6H <sub>2</sub>	0
C7H <sub>2</sub>	0,1
C8H <sub>3</sub>	0
Soma	0,94
Sistema hidratado	
Regiões	Carga
Anel	-0,63
C1H <sub>3</sub>	0,78
C5H <sub>2</sub>	0,69
C6H <sub>2</sub>	-0,02
C7H <sub>2</sub>	0,14
C8H <sub>3</sub>	-0,02
Soma	0,94

O resultado da análise de Bader mostra que a carga positiva do cátion é majoritariamente localizada nos átomos de carbono C1H<sub>3</sub> e C5H<sub>2</sub>. Isso explica a diferença de distribuição mostrada da figura 4.21. A explicação na verdade é que a distribuição dos íons é bastante semelhante quando se consideram apenas os grupamentos que contribuem com a carga do cátion de maneira efetiva, essa distribuição é mostrada na figura 4.22, onde foram retirados os átomos de hidrogênio do cátion e os átomos de carbono C6, C7 e C8 (de acordo com a indexação da figura 3.3).

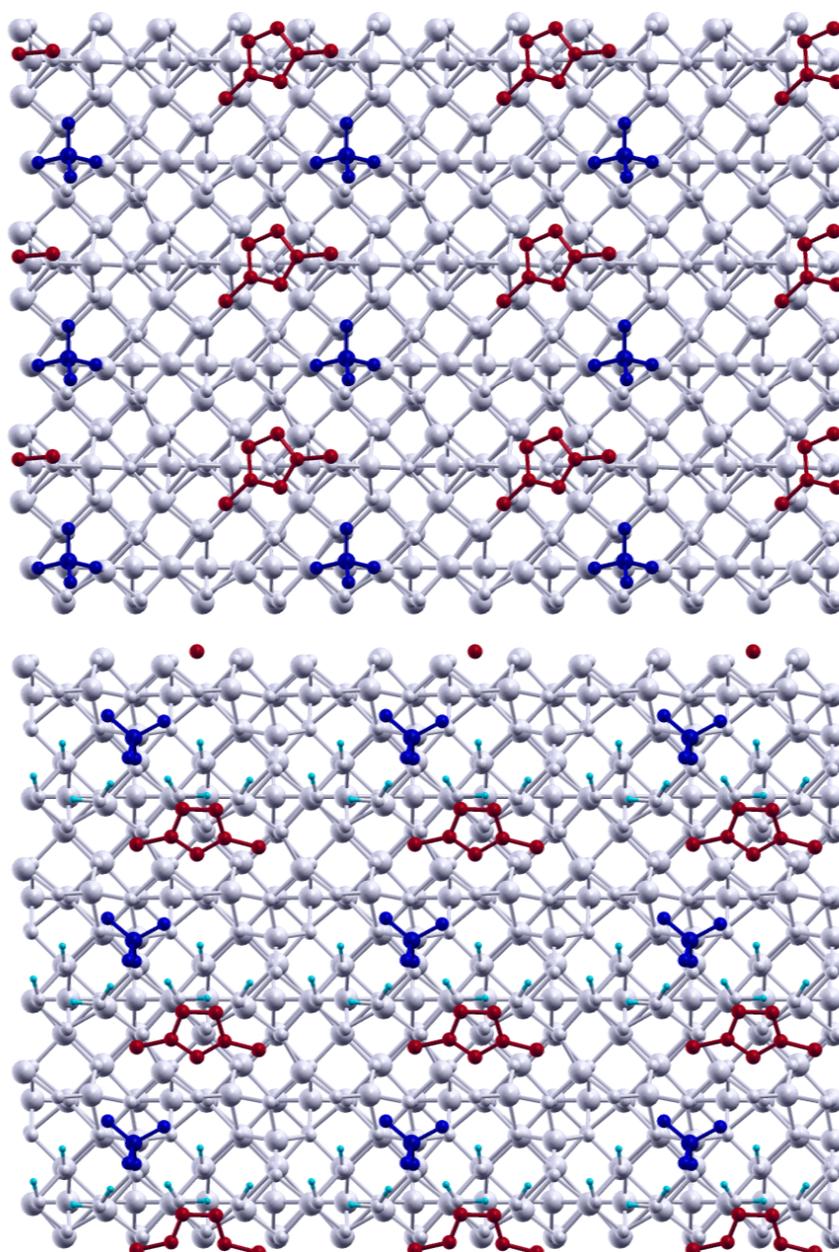


Figura 4.22: Comparação entre as distribuições dos anéis aromáticos dos cátions em relação aos ânions do sistema desidratado (superior) e hidratado (inferior).

Percebe-se ao comparar os íons dos dois sistemas, que em ambos o ânion forma quadrados, disposição necessária devido às condições periódicas de contorno, e os grupamentos metila ligados imediatamente ao anel, os grupamentos que possuem a carga positiva do cátion, ficam dispostos no centro desse quadrado e exatamente entre os ânions

dispostos verticalmente.

Como os sistemas Hx-90-D e Dx-135-D são os mais estáveis de todos os sistemas propostos, os cálculos de pós-tratamento foram feitos apenas para estas duas propostas. O primeiro resultado de pós-tratamento realizado foi o estudo da densidade de cargas. O resultado das diferenças de densidade de cargas para cada uma das duas estruturas mais estáveis estão representados na Figura 4.23.

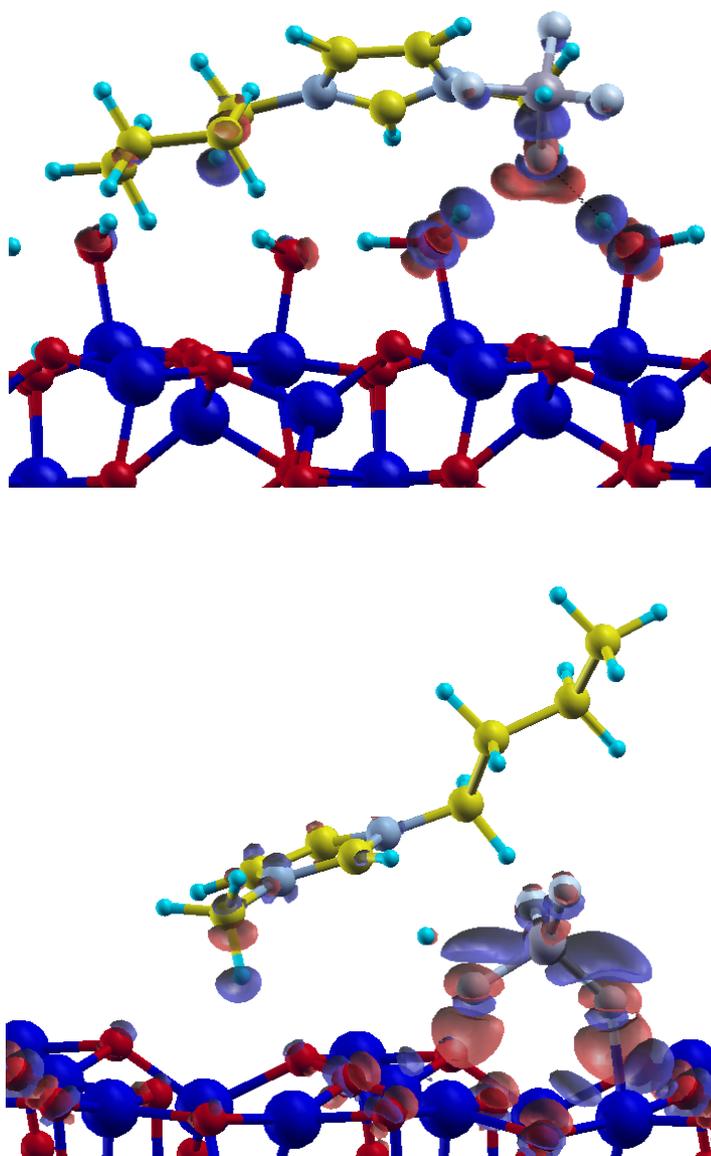


Figura 4.23: Estudo da diferença da densidade de cargas para o modelo Hx-90-D (superior) e Dx-135-D (inferior).

Observa-se na Figura 4.23 que o líquido iônico estudado interage fortemente com as superfícies de gama-alumina, desidratada e hidratada. Com a superfície desidratada, devido à presença de cátions expostos nessa superfície, o ânion se liga fortemente a esses sítios ácidos superficiais através de uma ligação covalente. A interação que ocorre entre a superfície desidratada e a estrutura molecular do líquido iônico é uma quimissorção entre um fluoreto do ânion com um sítio ácido da superfície. Ainda com a superfície desidratada, o grupo metila ligado ao anel aromático apresenta também uma interação com um átomo de oxigênio da superfície, percebe-se ao observar a figura que essa interação é uma fisissorção, pois não há interpenetração das nuvens eletrônicas.

A interação do líquido iônico com a superfície hidratada (Figura 4.23), ainda que não ocorra a interpenetração das nuvens eletrônicas, é uma quimissorção. Um fluoreto presente no ânion interage com duas águas de hidratação formando duas ligações de hidrogênio. Essa interação, ainda que mais fraca do que a ocorrida com a superfície desidratada, é forte, uma vez que ocorre com grande transferência de cargas.

#### 4.4 – Frequências vibracionais

As frequências vibracionais para as duas superfícies de gama-alumina e para as duas propostas de adsorção do líquidos iônicos sobre gama-alumina foram obtidas.

Os cálculos das frequências vibracionais para os sistemas apresentavam como um dos objetivos a possibilidade de se afirmar que os sistemas otimizados eram realmente pontos de mínimos locais na hipersuperfície de energia potencial. Para que se possa realizar essa afirmação sobre um sistema estudado, o mesmo não pode apresentar frequências vibracionais imaginárias. Sendo assim, pode-se afirmar que todos os sistemas eram assim mínimos locais, pois eles não apresentaram frequências de vibração imaginárias.

Uma outra motivação do estudo citado era a obtenção dos espectros vibracionais simulados na região de infravermelho (IV). Esses resultados possuem um caráter comparativo, pois podem vir a serem utilizados quando um trabalho experimental for feito e nele for obtido um espectro dessa natureza. Infelizmente, os espectros obtidos experimentalmente por

pesquisadores da Petrobras ainda não foram liberados para a comparação. O espectro vibracional na região de IV simulado para a superfície desidratada de gama-alumina está mostrado na figura 4.24.

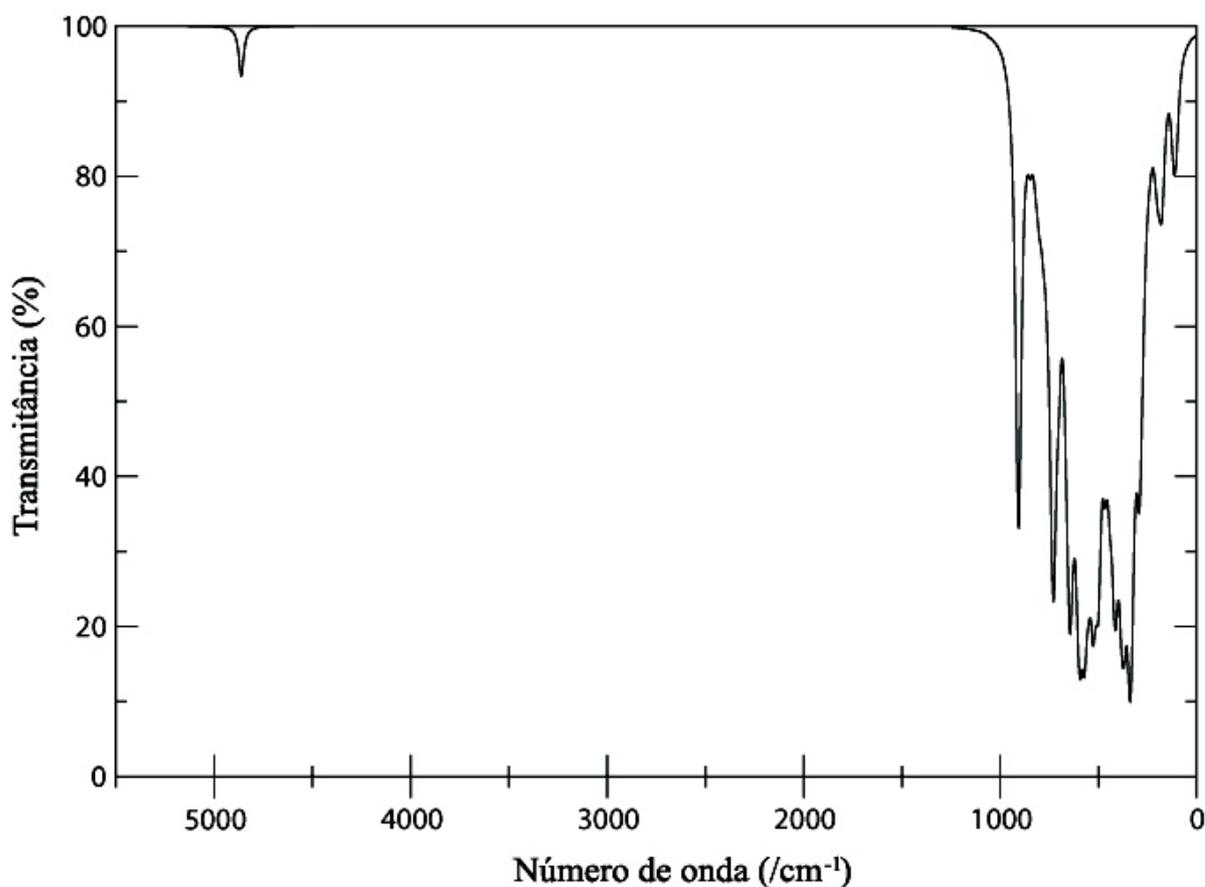


Figura 4.24: Espectro simulado vibracional para a superfície (100) desidratada de gama-alumina.

O espectro mostrado na figura acima apresenta uma região (abaixo de  $1000\text{cm}^{-1}$ ) composta de modos vibracionais da rede cristalina e também de modos vibracionais acoplados de vários átomos da rede. Todos os modos que formam as diversas bandas da região citada possuem a mesma natureza com exceção do pico de grande intensidade localizado em  $906\text{cm}^{-1}$  que é associado ao estiramento simétrico da ligação Al-O. Acima de  $1000\text{cm}^{-1}$ , o espectro mostra apenas uma banda de pequena intensidade localizada em  $4862\text{cm}^{-1}$  referente à uma deformação angular de uma das várias ligações Al-O presentes na estrutura.

Foi simulado também o espectro para a superfície hidratada de gama-alumina, o mesmo está mostrado na figura 4.25.

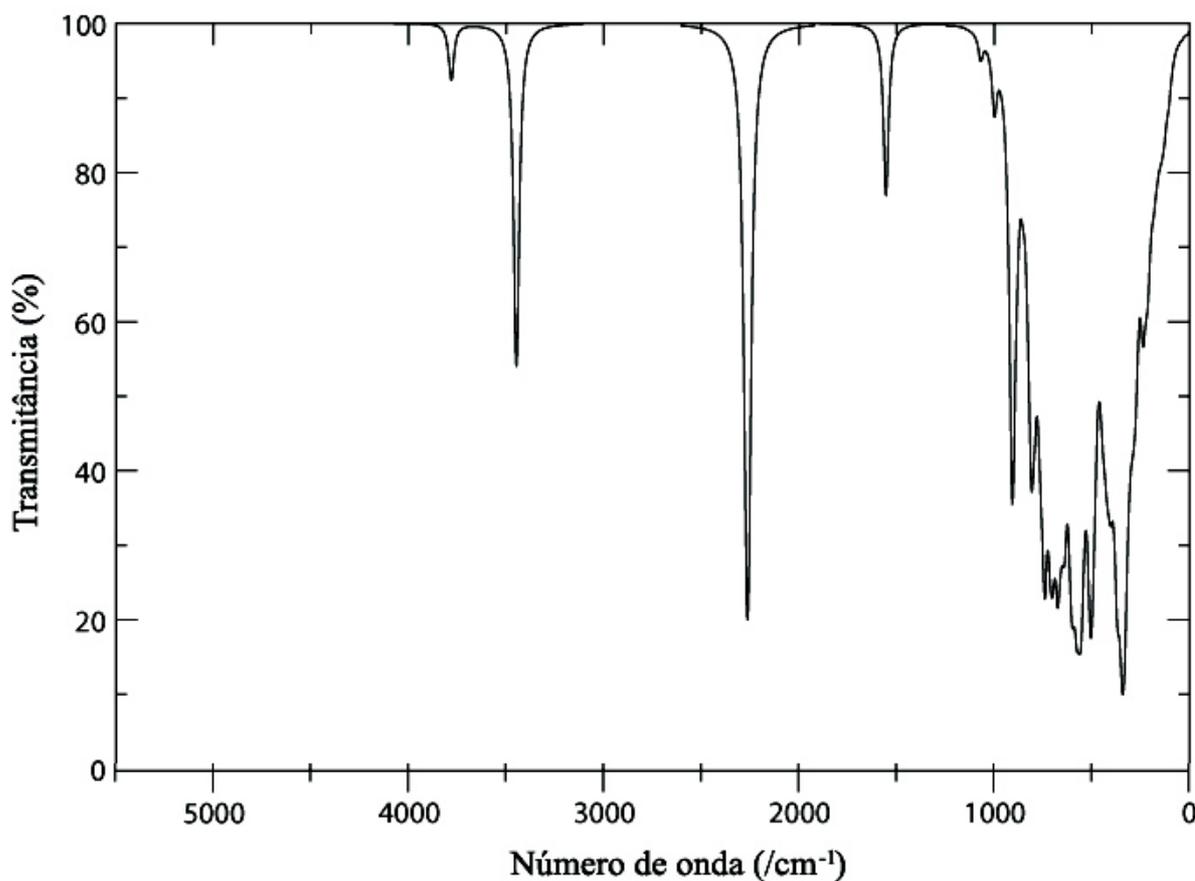
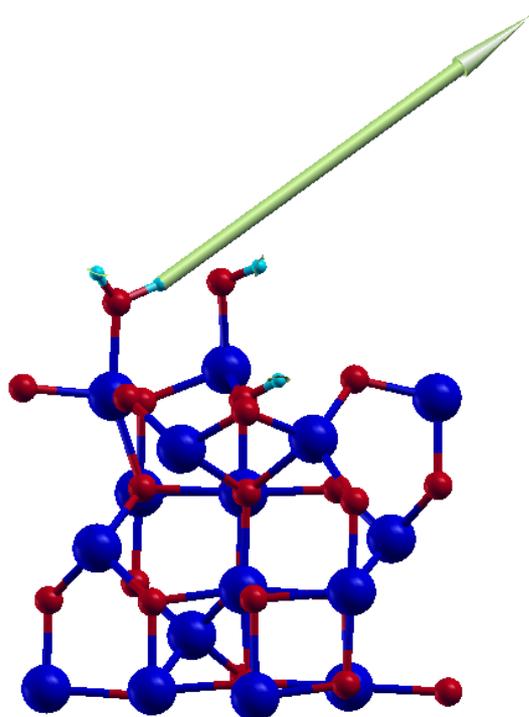


Figura 4.25: Espectro vibracional simulado para a superfície (100) hidratada de gama-alumina.

Assim como foi observado no espectro para a superfície desidratada de gama-alumina, o espectro para a superfície hidratada também apresenta uma região bastante intensa de bandas abaixo de  $1000\text{cm}^{-1}$ . Novamente, grande parte dos modos vibracionais presentes nessa região são modos de vibração da rede cristalina e modos acoplados dos átomos da célula do sólido. Apenas dois desses modos não possuem a descrição acima, são os que estão situados em  $999$  e  $1069\text{cm}^{-1}$  e suas atribuições são deformações angulares de uma hidroxila superficial e da água superficial, respectivamente. O pico de baixa intensidade após essa região (em  $1554\text{cm}^{-1}$ ) é referente à uma deformação angular da água de hidratação superficial da gama-

alumina. Essa mesma molécula de água apresenta um estiramento em apenas uma de suas ligações O-H que resulta num pico de intensidade forte localizado em  $2264\text{cm}^{-1}$ . Essas duas últimas atribuições não são usuais para uma ligação O-H, pois esse tipo de ligação é observada em regiões mais altas do espectro e nem foram reportadas nos artigos de referência (DIGNE, 2002 e KNÖZINGER, 1978), porém foram observadas nos cálculos realizados, como pode ser visto na figura 4.26 que mostra a representação do estiramento da ligação O-H da água que ocasiona em um pico localizado em  $2264\text{cm}^{-1}$ .



*Figura 4.26: Representação do modo vibracional situado em  $2264\text{cm}^{-1}$ .*

Embora essas bandas citadas não tenham sido reportadas na literatura de referência (DIGNE, 2002 e KNÖZINGER, 1978), não se pode afirmar que elas não existam, pois os autores não mencionam a região em que elas aparecem. Outros trabalhos sobre a obtenção de espectros vibracionais não são encontrados na literatura, pois esse experimento não é de fácil obtenção, uma vez que precisa ser realizado sobre baixa pressão de vapor. Há ainda a possibilidade dessas bandas serem artefatos do modelo utilizado. A molécula de água está

estabilizando uma hidroxila superficial participando de uma ligação de hidrogênio. Essa característica não discutida anteriormente e, embora consistente, pode não estar de acordo com a realidade.

Acima dessa banda, aparecem duas bandas no espectro, uma de média intensidade, e outra de baixa intensidade. O pico de média intensidade localizada em  $3447\text{cm}^{-1}$  é correspondente ao estiramento da ligação O-H formada pelo átomo de hidrogênio com um átomo de oxigênio presente na superfície de gama-alumina. A banda de baixa intensidade ( $3780\text{cm}^{-1}$ ) corresponde ao estiramento da outra ligação O-H da molécula de água (88%) e ao estiramento da ligação O-H da hidroxila superficial (12%, em  $3793\text{cm}^{-1}$ ).

A diferença entre os dois espectro está mostrada na figura 4.27.

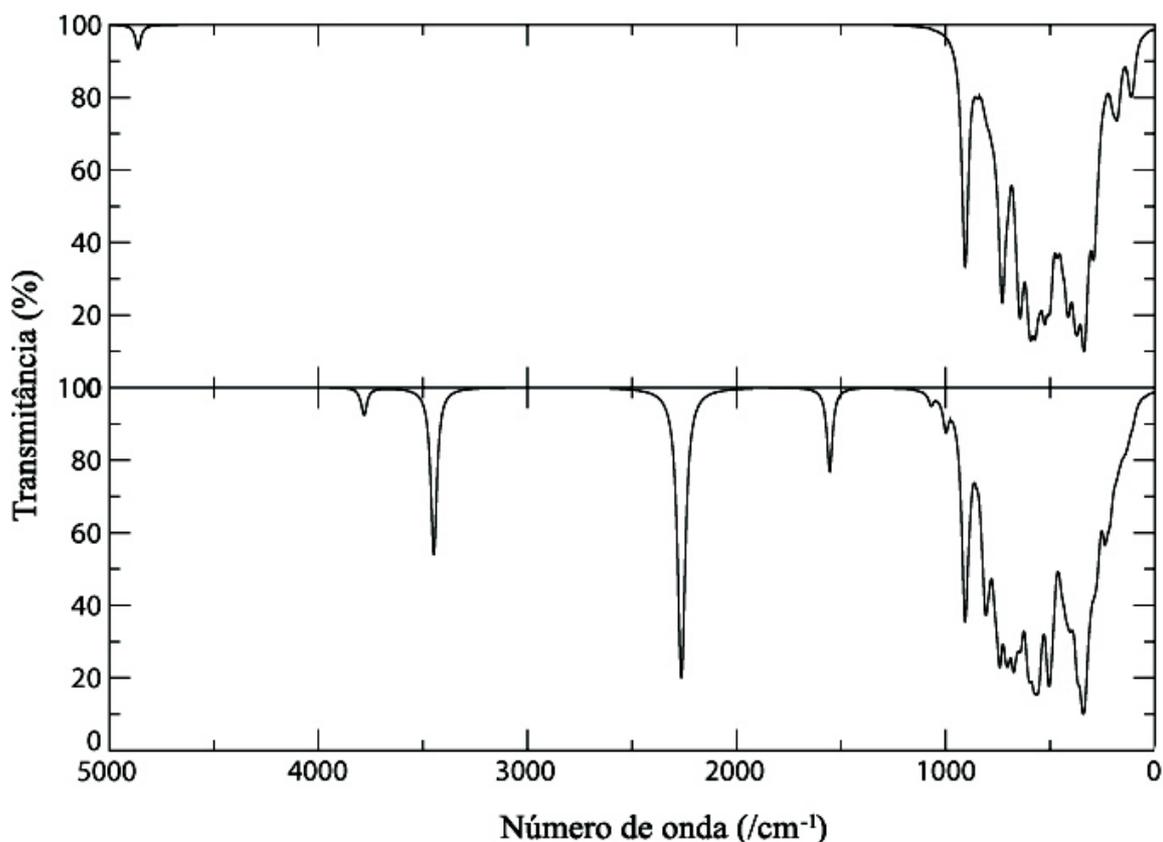


Figura 4.27: Comparação do espectro simulado vibracional para a superfície desidratada (acima) com a superfície hidratada (abaixo).

Comparando os dois espectros simulados para as superfícies de gama-alumina pode-se notar que a região com muitas bandas intensas referentes aos modos de rede (abaixo de  $1000\text{cm}^{-1}$ ) é basicamente idêntica em ambos os espectros, a pouca diferença é devido ao fato de que as moléculas de água superficiais também vibram com a rede cristalina alterando um pouco essa região do espectro. A banda em  $4862\text{cm}^{-1}$  presente no espectro da superfície desidratada desaparece no espectro da superfície hidratada, porém, nota-se o aparecimento de seis bandas no espectro da superfície hidratada, todas referentes a modos vibracionais provenientes das águas de hidratação (associadas ou dissociadas) da superfície.

Os modos de vibração mais importantes para as simulações de espectros na região de IV das superfícies (100) de gama-alumina estão mostrados na tabela 4.10, onde mf, f, m, F e mF significam muito fraca, fraca, média, forte e muito forte, respectivamente.

*Tabela 4.10: Valores e atribuições dos modos vibracionais obtidos na simulação dos espectros vibracionais para as superfícies desidratada e hidratadas de gama-alumina.*

Vibrações calculadas / $\text{cm}^{-1}$	Atribuições
Superfície desidratada	
906 F	$\nu(\text{O-Al-O})$
4862 mf	$\delta(\text{Al-O})$
Superfície hidratada	
999 f	$\delta(\text{O-H})$
1069 f	$\delta(\text{O-H})$
1554 m	$\delta(\text{O-H})$
2264 mF	$\nu(\text{O-H})$
3447 m	$\nu(\text{O-H})$
3780 mf	$\nu(\text{O-H})$

Um estudo mostrando as frequências vibracionais calculadas para a superfície (100) hidratada de gama-alumina foi publicado por Digne (DIGNE, 2002). Nesse trabalho, o autor também relata as atribuições das vibrações de um trabalho experimental (KNÖZINGER, 1978) fazendo uma comparação entre os dois trabalhos. A tabela 4.11 mostra as frequências

vibracionais obtidas e suas atribuições no corrente trabalho, as frequências obtidas e suas respectivas atribuições relatadas no trabalho de Digne e as frequências observadas por Knözinger e as atribuições para cada uma delas publicadas no trabalho de referência. Nos trabalhos citados, não há a informação sobre a intensidade das bandas e nem se a banda se trata de um estiramento ou de uma deformação angular.

As atribuições das bandas publicadas por Digne também foram encontradas no trabalho corrente. No trabalho de referência, é dito que a banda referente a hidroxila quimissorvida na superfície está localizada em  $3589\text{cm}^{-1}$ . Esse vibração foi verificada, porém, devido à sua baixa intensidade, nem é observada no espectro (figura 4.25). A localização da mesma também difere, de  $3589\text{ cm}^{-1}$  (Digne) para  $3793\text{cm}^{-1}$ . A banda que se refere ao estiramento da ligação O-H formada pelo próton ligado à um átomo de oxigênio presente na superfície de gama-alumina é observada em ambos os estudos, diferindo também na localização. Enquanto nesta dissertação ela foi localizada em  $3447\text{cm}^{-1}$ , no trabalho de referência foi encontrada em  $3717\text{cm}^{-1}$ . Por fim, a banda referente ao estiramento de uma ligação O-H da água de hidratação superficial foi encontrada em  $3780\text{cm}^{-1}$ , enquanto no trabalho de Digne ela é localizada em  $3777\text{ cm}^{-1}$ .

Os resultados experimentais publicados por Knözinger sugerem que a banda localizada na faixa de  $3590\text{-}3650\text{cm}^{-1}$  é proveniente de uma ligação de hidrogênio. Nenhuma banda foi encontrada nessa região e nenhuma das bandas encontradas foram atribuídas como sendo provenientes de uma ligação de hidrogênio. A outra banda publicada no trabalho de Knözinger está localizada na região correspondente à faixa de  $3760\text{-}3780\text{cm}^{-1}$ . O autor atribui a essa banda um estiramento da ligação O-H da hidroxila superficial, diferentemente da atribuição observada na banda localizada nessa região, que foi de uma ligação O-H da água superficial.

Tabela 4.11: Comparação entre as bandas calculadas com bandas de trabalhos de referência.

Vibrações calculadas /cm <sup>-1</sup>	Atribuições
3447 m	v(O-H)
3780 mf	v(O-H)
Vibrações calculadas /cm <sup>-1</sup> (DIGNE, 2002)	
3589	HO-μ <sub>1</sub> -Al <sub>VI</sub>
3717	HO-μ <sub>3</sub> -Al <sub>VI</sub>
3777	H <sub>2</sub> O-μ <sub>1</sub> -Al <sub>VI</sub>
Vibrações observadas /cm <sup>-1</sup> (KNÖZINGER, 1978)	
3590-3650	Ligação de Hidrogênio
3760-3780	OH-Al <sub>VI</sub>

Os espectros para as propostas de adsorção do líquido iônico  $[BMIM]^+[BF_4]^-$  sobre as superfícies (100) de  $\gamma-Al_2O_3$  foram simulados e o espectro vibracional na região de infravermelho do líquido iônico sobre a superfície desidratada pode ser visto na figura 4.28.

O espectro simulado para o sistema  $[BMIM]^+[BF_4]^-/\gamma-Al_2O_3$  Dx-135-D mostra, assim como o espectro da superfície pura, uma região de muitas bandas de grande intensidade provenientes dos modos de vibração do retículo cristalino e de modos acoplados de vários átomos da rede. Esses modos são característicos da gama-alumina. Acima dessa região de modos vibracionais de rede ( $> 1000\text{cm}^{-1}$ ) aparecem duas bandas de baixa intensidade no espectro, uma em  $1053\text{cm}^{-1}$  e outra em  $1147\text{cm}^{-1}$ . As bandas citadas são provenientes do estiramento de várias ligações da estrutura molecular do líquido iônico (a representação vetorial desses modos de vibração está mostrada na figura 4.30). A última região do espectro que apresenta bandas está localizada por volta de  $3000\text{cm}^{-1}$  e apresenta três banda de baixíssima intensidade ( $2937, 3011$  e  $3189\text{cm}^{-1}$ ). A primeira banda é formada pelo estiramento simétrico de todas as ligações C-H presentes na cadeia carbônica que constitui a estrutura molecular do líquido iônico, a segunda é derivada pelos estiramentos assimétricos das mesmas ligações da primeira e a última banda é formada pelo estiramento das ligações C-H presentes no anel aromático.

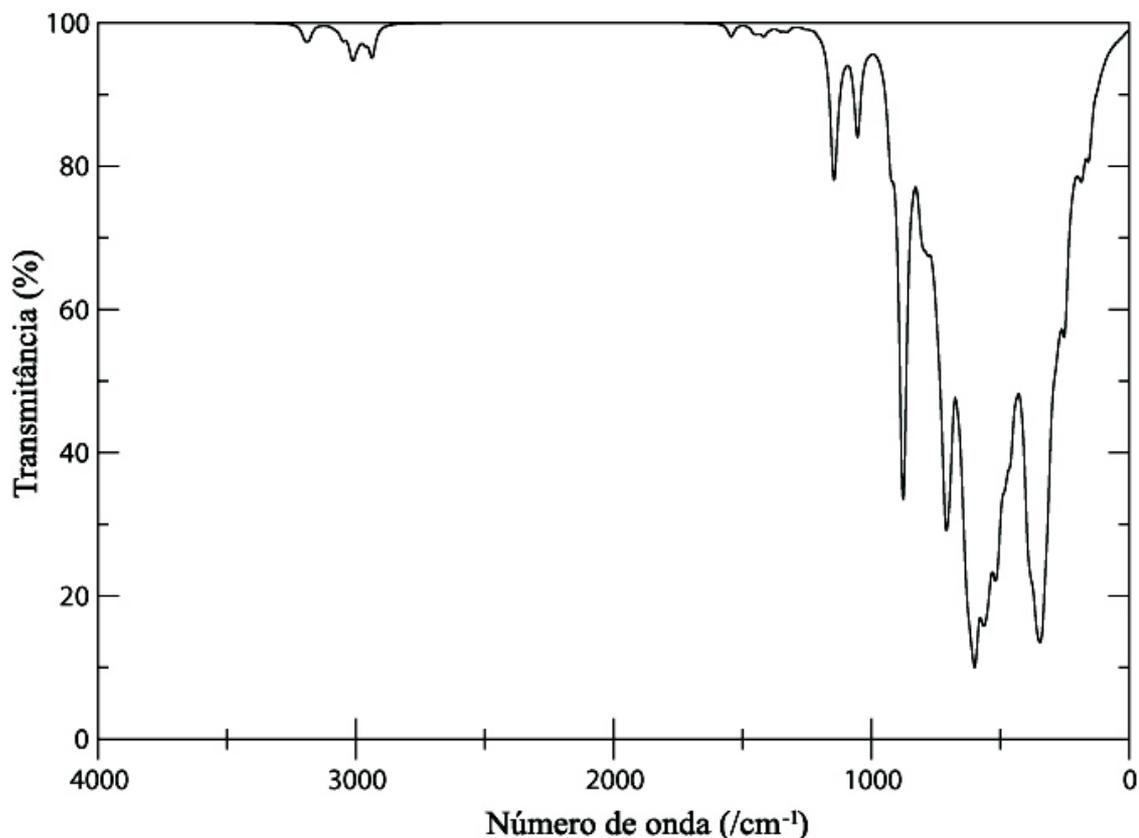


Figura 4.28: Espectro simulado vibracional para o  $[BMIM]^+[BF_4]^-/\gamma-Al_2O_3$  Dx-135-D.

No espectro simulado para o sistema proposto com a superfície hidratada aparece também a região característica dos modos vibracionais da rede cristalina de gama-alumina e de modos acoplados presentes na estrutura do óxido (região abaixo de  $1000\text{cm}^{-1}$ ). Uma segunda região no espectro ( $1000\text{-}2100\text{cm}^{-1}$ ) apresenta bandas de média intensidade ( $1056$ ,  $1094$ ,  $1143$ ,  $1193$ ,  $1288$  e  $1299\text{cm}^{-1}$ ) onde todas são formadas pela interação da estrutura do líquido iônico com a superfície hidratada do suporte e estão representadas na figura 4.30. A banda de baixa intensidade localizada em  $1708\text{cm}^{-1}$  refere-se à deformação angular das moléculas água e a banda seguinte (alta intensidade situada em  $1998\text{cm}^{-1}$ ) é associada ao estiramento da ligação O-H da molécula de água que hidrata a superfície de óxido.

A terceira região do espectro apresenta bandas de baixa (cerca de  $3000\text{cm}^{-1}$ ) e média intensidades (perto de  $3500\text{cm}^{-1}$ ). As bandas de baixa intensidade representam, como no

espectro do sistema desidratado, os estiramentos das ligações C-H da estrutura do líquido iônico. As bandas de média e baixa intensidade são provenientes das ligações O-H superficiais, tanto das moléculas de água quanto das hidroxilas e hidrogênios presentes na superfície. A primeira banda corresponde ao estiramento O-H da ligação formada entre um átomo de oxigênio e um átomo de hidrogênio das moléculas de águas dissociadas, a segunda e a terceira correspondem ao estiramento O-H das moléculas de água superficiais e a última banda (baixa intensidade) ao estiramento O-H das hidroxilas presentes na superfície do suporte.

O espectro simulado para o sistema  $[BMIM]^+[BF_4]^-/\gamma-Al_2O_3$  com a superfície do óxido hidratada é mostrado na figura 4.29.

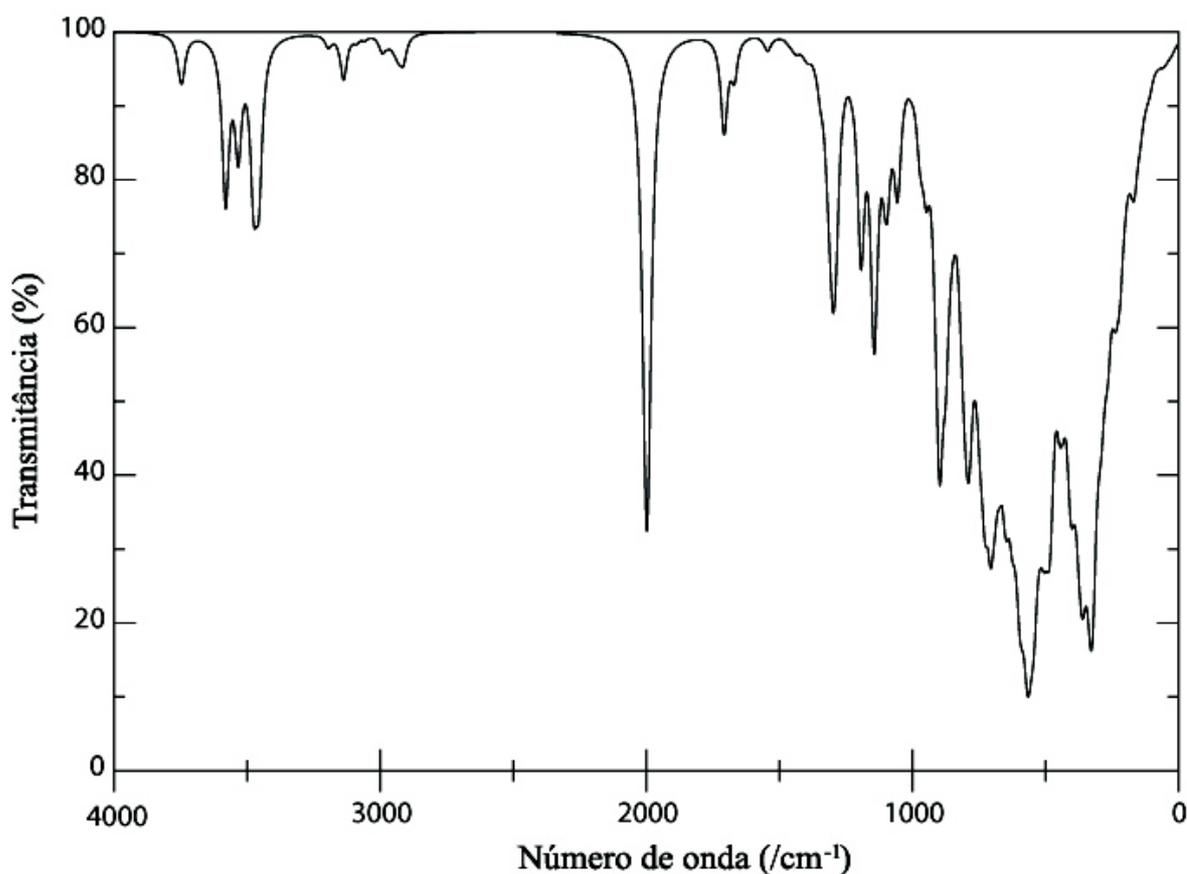


Figura 4.29: Espectro simulado vibracional para o  $[BMIM]^+[BF_4]^-/\gamma-Al_2O_3$  Hx-90-D.

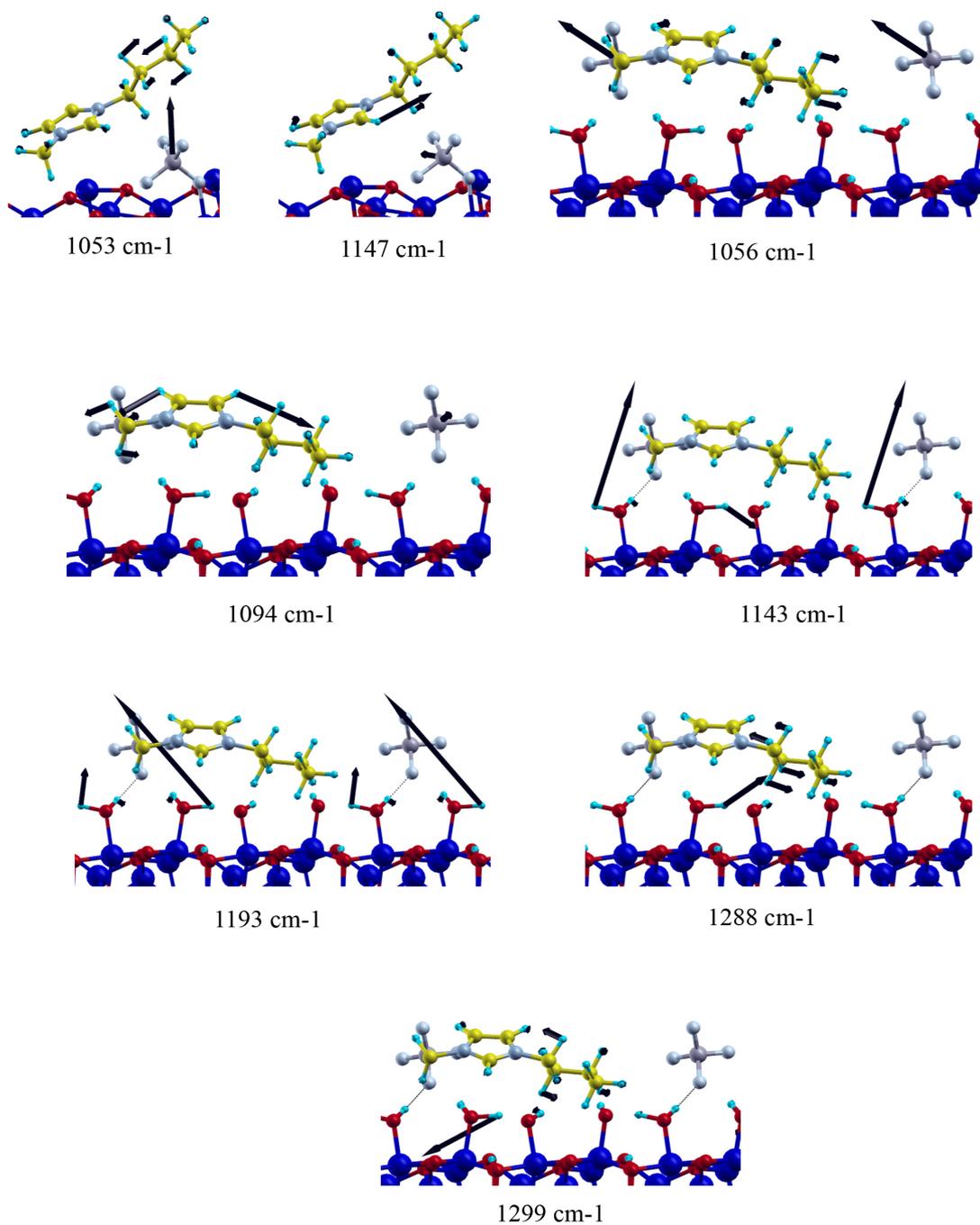


Figura 4.30: Representação vetorial dos modos vibracionais dos sistemas, onde as duas primeiras representam o sistema desidratado e as demais, o hidratado.

Uma comparação entre os espectros simulados para os sistemas que se estuda a adsorção do líquido sobre a superfície de gama-alumina é mostrada na figura 4.31.

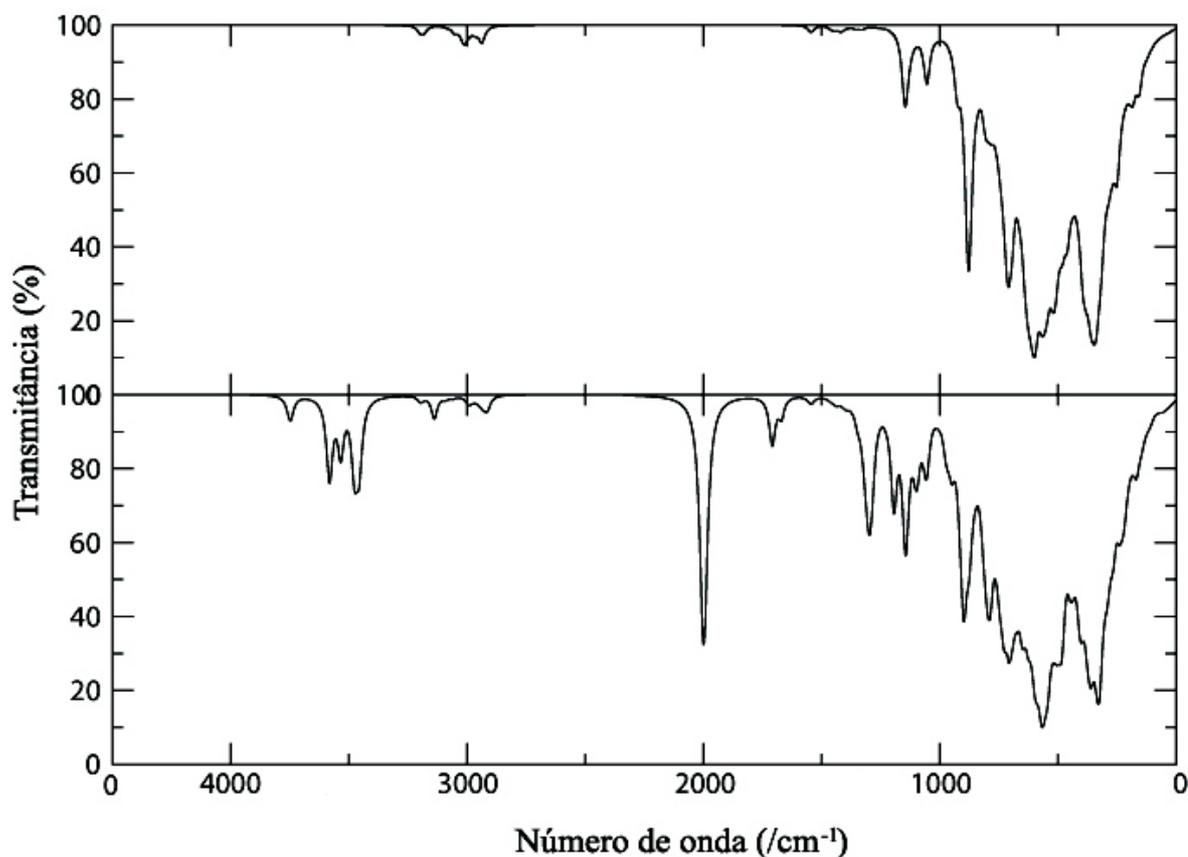


Figura 4.31: Comparação do espectro vibracional simulado entre o sistema  $[BMIM]^+[BF_4]^-/\gamma-Al_2O_3$  Dx-135-D (acima) e o sistema  $[BMIM]^+[BF_4]^-/\gamma-Al_2O_3$  Hx-90-D (abaixo).

As poucas diferenças mostradas na comparação entre os espectros dos sistemas acima de  $1000\text{cm}^{-1}$  são devidas ao estiramento das ligações O-H que também vibram junto com os átomos da rede cristalina. Após essa região no espectro aparece a região de bandas provenientes da interação do líquido iônico com a superfície. As diferenças mostradas também acontecem pela presença das águas superficiais que dão uma grande contribuição à essa região do espectro. As bandas perto de  $2000\text{cm}^{-1}$  são características do estiramento O-H, por isso não são vistas no espectro do sistema com a superfície desidratada. A região de bandas com baixa intensidade perto de  $3000\text{cm}^{-1}$  aparecem, com um pequeno deslocamento entre os

espectros, em ambos. O que era de se esperar, pois as bandas dessa região são provenientes das ligações C-H presentes na estrutura do líquido iônico. As últimas bandas do espectro do sistema hidratado não aparecem no espectro do sistema desidratado pois elas também são associadas às moléculas de água superficiais. Os principais modos vibracionais, e suas respectivas atribuições, dos sistemas que simulam a adsorção do líquido iônico sobre a superfície de gama-alumina estão mostrados na tabela 4.12, com exceção dos modos representados vetorialmente na figura 4.31. As siglas presentes na tabela 4.12 possuem o mesmo significado da tabela 4.10.

*Tabela 4.12: Valores e atribuições dos modos vibracionais obtidos na simulação dos espectros vibracionais para as sistemas desidratado e hidratado do líquido iônico sobre a superfície de gama-alumina.*

Vibrações calculadas /cm <sup>-1</sup>	Atribuições
Sistema desidratado	
2937 mf	v <sub>sim</sub> (C-H)
3011 mf	v <sub>assim</sub> (C-H)
3189 mf	v <sub>anel</sub> (C-H)
Sistema hidratado	
1708 f	δ(O-H)
1998 F	v(O-H)
2912 mf	v <sub>sim</sub> (C-H)
2991 mf	v <sub>assim</sub> (C-H)
3137 mf	v <sub>anel</sub> (C-H)
3456 f	v(O-H)
3475 f	v(O-H)
3533 f	v(O-H)
3581 f	v(O-H)
3745 mf	v(O-H)

Por fim, foi esquematizada uma comparação entre os espectros dos sistemas propostos para as adsorções e os espectros simulados para as superfícies, cada proposta comparada com a respectiva superfície em que foi simulada. As comparações citadas são mostradas nas

figuras 4.32 e 4.33.

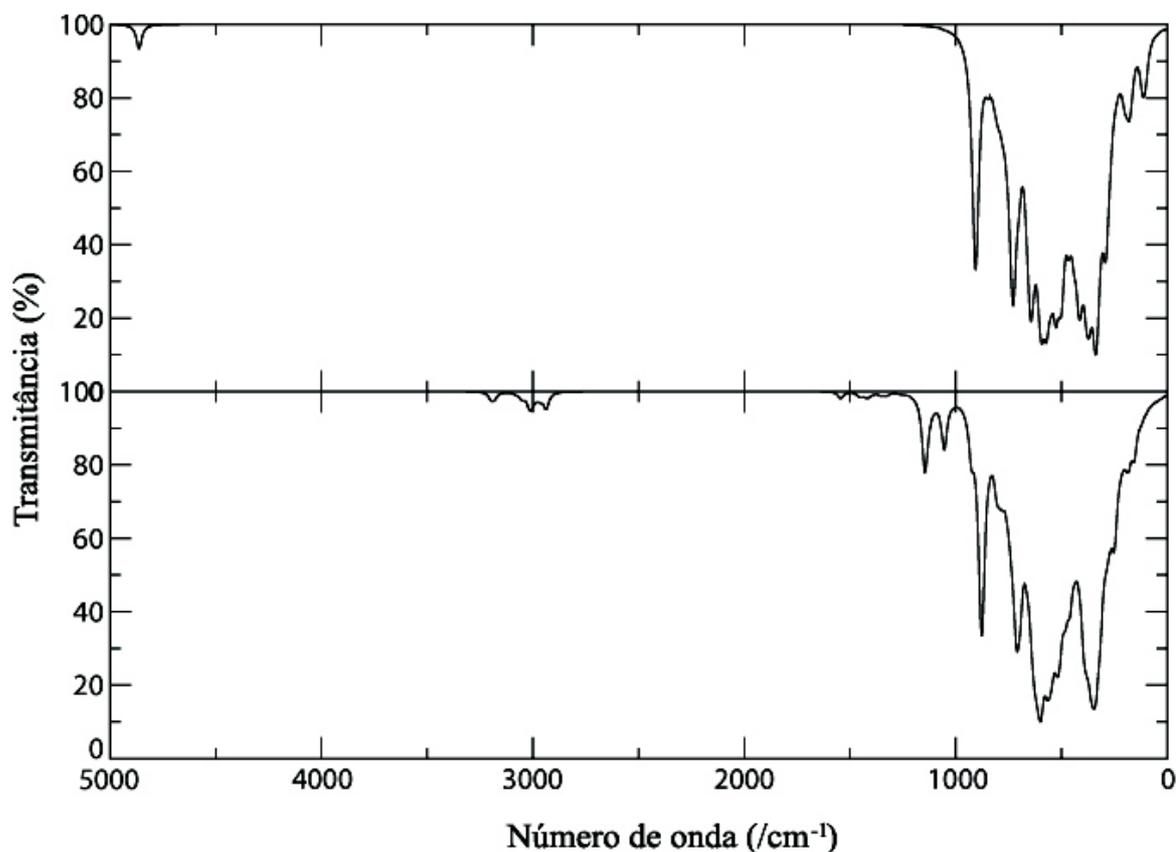


Figura 4.32: Comparação do espectro simulado para a superfície desidratada pura (acima) com a superfície desidratada atuando como suporte do LI (abaixo).

A comparação entre os espectros simulados da superfície desidratada de gama-alumina pura e com o líquido iônico quimissorvido é mostrada acima. Nela pode notar a região característica do espectro de gama-alumina (abaixo de  $1000\text{cm}^{-1}$ ) ligeiramente diferente no espectro abaixo, isso se deve ao fato de que a estrutura do líquido iônico também vibra com a rede cristalina.

Nota-se também que quando se adsorve o sal sobre a superfície, a banda localizada em  $4862\text{cm}^{-1}$  no espectro da superfície pura desaparece, pois esse modo de vibração é comprometido quando se adsorve o líquido iônico sobre a superfície. A região do espectro situada em  $3000\text{cm}^{-1}$  mostra bandas referentes às ligações C-H da cadeia carbônica da

estrutura do líquido iônico, por isso está presente no espectro abaixo e ausente na figura superior. A banda mostrada em  $906\text{cm}^{-1}$  no espectro da superfície pura é proveniente da ligação Al-O, ela também aparece no espectro da superfície agindo como suporte, mas juntamente com ela, uma série de outras bandas provenientes da interação do líquido iônico com a superfície de gama-alumina.

A comparação mostrada na figura 4.33 deixa transparecer que a região de bandas característica da gama-alumina é ligeiramente diferente no espectro da superfície hidratada com o líquido iônico adsorvido. Isso deve-se ao fato de que as ligações da estrutura do líquido iônico interagem com as águas superficiais vibrando juntamente com toda a rede cristalina, essa interferência é maior que na superfície desidratada, por isso a diferença é mais evidente que na comparação desidratada.

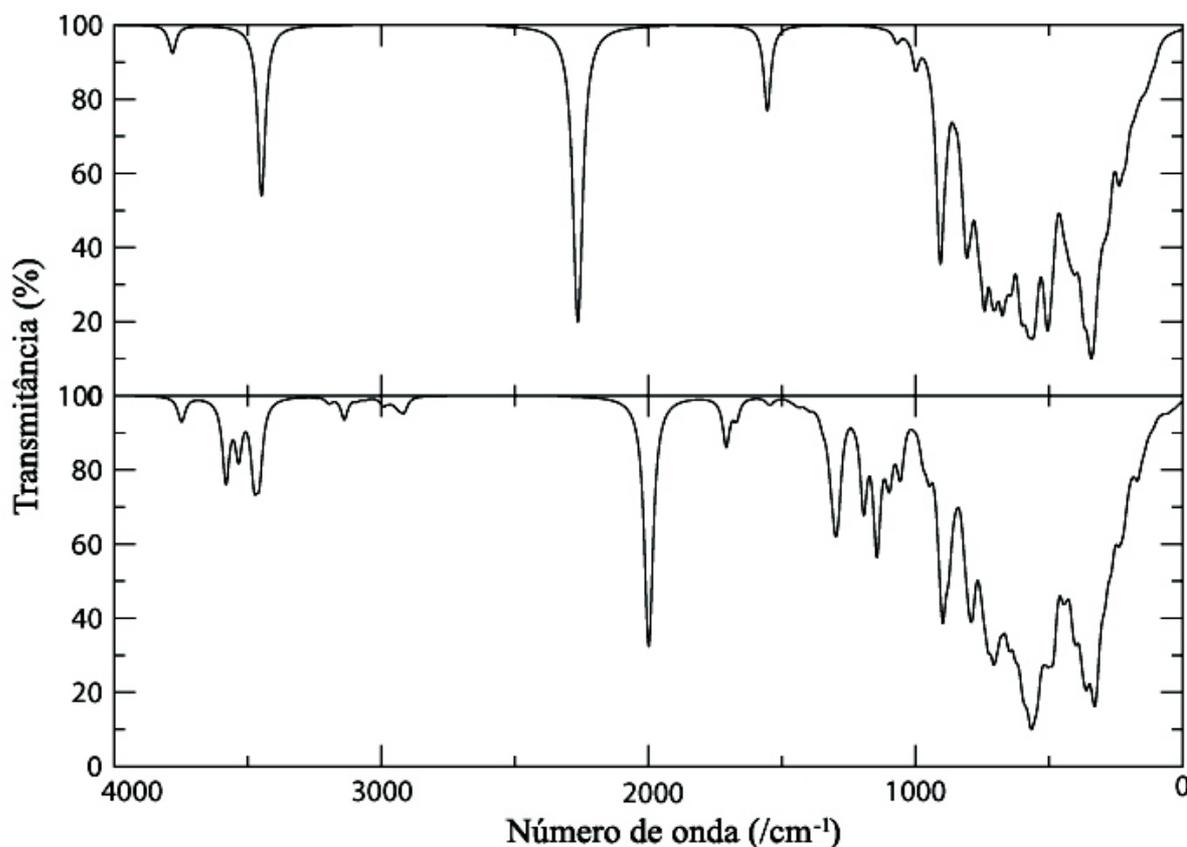


Figura 4.33: Comparação do espectro simulado para a superfície hidratada pura (acima) com a superfície hidratada atuando como suporte (abaixo).

As regiões em  $1000\text{-}1500\text{cm}^{-1}$  e perto de  $3000\text{cm}^{-1}$  são compostas de bandas provenientes da interação do líquido iônico com a superfície e dos estiramentos das ligações C-H da estrutura do líquido iônico, respectivamente. A diferença mostrada na região em  $3500\text{cm}^{-1}$  do espectro simulado para o sistema com a mesma mostrada no espectro da superfície hidratada sem o líquido iônico é devido ao fato de que para adsorver o líquido iônico foram necessárias duas células de gama-alumina, ou seja, o dobro das moléculas de água (dissociadas e associadas).

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objetivo investigar a interação do líquido iônico  $[BMIM]^+[BF_4]^-$  sobre a superfície de gama-alumina fazendo uso de cálculos *ab initio* na Teoria do Funcional da Densidade.

Com a observação de que a distribuição dos íons altera drasticamente o valor da energia do sistema, foi realizado um mapeamento angular da geometria dos íons sobre as superfícies desidratadas e hidratadas. Esse mapeamento consistiu em manter o ânion fixo sobre a superfície e variando o ângulo do cátion em relação a ele. De fato, foi observada uma variação da energia entre cada uma das conformações propostas e com as estruturas menos energéticas foi feita uma varredura sobre a superfície, a fim de se tomar conhecimento do sítio superficial em que a adsorção fosse menos energética.

Após essa busca global, foram obtidas as duas estruturas menos energéticas. Com a menos energética para o sistema proposto com a superfície desidratada e a menos energética para o sistema proposto com a superfície hidratada, foram realizados os cálculos de pós-processamento. O primeiro resultado dessa natureza, foi a análise de Bader, essa análise foi feita para que se compreendesse a diferença da conformação entre as duas estruturas propostas. Após a realização da mesma, foi verificado que, em relação às cargas, não há diferença na distribuição dos íons sobre a superfície, nas duas propostas os íons estão dispostos de maneira muito parecida, os grupamentos que possuem majoritariamente a carga do sistema dispostos de maneira similar nos dois sistemas.

Foram obtidas as diferenças da densidade de cargas entre o sistema ( $LI / \gamma Al_2O_3$ ) e os reagentes (LI e gama-alumina) puros, a fim de se tomar conhecimento sobre a natureza da interação que ocorreu na superfície do óxido. Foi possível observar que o líquido iônico interage fortemente com as superfícies de gama-alumina, se quimissorvendo em ambas as superfícies, embora com uma quimissorção mais fraca na hidratada. A diferença na intensidade da interação do líquido iônico entre as duas superfícies é uma consequência da diferença de reatividade delas. A superfície desidratada é mais reativa, uma vez que possui um

grande número de cátions  $\text{Al}^{3+}$  expostos. Já na superfície hidratada, alguns átomos de alumínio são saturados, diminuindo assim a reatividade da superfície. Esse resultado indica que quanto mais alta a temperatura, mais fortemente o líquido iônico estará adsorvido na superfície de gama-alumina, pois a superfície estará menos hidratada, de acordo com outros trabalhos publicados.

Foi realizado também o cálculo para a obtenção das frequências vibracionais para os sistemas. Com esse cálculo foi possível afirmar que ambos os sistemas eram mínimos locais e também obter assim os espectros vibracionais simulados na região de infra-vermelho. Os espectros foram obtidos para a superfície de gama-alumina desidratada e hidratada, e para os sistemas que simulam a adsorção de líquido iônico sobre a alumina, líquido iônico sobre a superfície desidratada e líquido iônico sobre a superfície hidratada. O principal objetivo desse estudo foi de caráter comparativo, onde visa-se fornecer os espectros a fim de serem futuramente comparados com trabalhos experimentais. Sobre o modelo adotado de superfície, pode-se concluir que ele precisa ser melhorado, pois apresentou duas bandas que não são verificadas experimentalmente.

O questionamento sobre se o líquido iônico adsorvido protege a desidratação ou a hidratação da superfície pode ser respondido pela grande interação relativa com a superfície hidratada, o que permite a conclusão que o líquido iônico quando adsorvido, protege as hidroxilas e as águas superficiais, mantendo a superfície hidratada mesmo em situações onde a superfície sem o líquido iônico perderia a molécula de água.

## 6 REFERÊNCIAS

ALMBLADH, C. O.; VON BARTH V. Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Physical Review B*, v. 31, p. 3231-3244, mar. 1985.

BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University, 1990.

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

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, set. 1988.

BRUNO, I. J.; COLE, J. C.; EDGINGTON, P. R.; KESSLER, M. K.; MACRAE, C. F.; McCABE, P.; PEARSON, J.; TAYLOR, R. MERCURY: New software for searching the Cambridge Structural Database and visualising crystal structures. *Acta Cryst.*, v. B58, p. 389-397, 2002.

CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343, dez. 2006.

CHEN, M. Y.; LI, D.; LIN, X.; DRAVID V. P.; CHUNG Y. W.; WONG, M. S.; SPROUL, J. Nano-indentation studies of ultrahigh strength carbon nitride thin films. *Vac. Sci. Techn. A*, v. 11, n. 1, p. 521-526, 1993.

CONSORTI, C.; de SOUZA, R.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. Líquidos iônicos contendo o

cátion dialquilimidazólio: Estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução . *Quim. Nova*, v. 24, n. 6, p. 830-837, 2001.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Hydroxyl Groups on  $\gamma$ -Alumina Surfaces, A DFT Study. *J. Catal.*, v. 211, p. 1-5, 2002.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H; J. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. *Journal of Catalysis*, v. 226, p. 54-68, 2004.

DUPONT, J.; de SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Molten salts (ionic liquids) phase organometallic catalysis. *Chem. Rev.*, v. 102, p. 3667-3692, 2002.

EALLET, B.; ELYAKHLOUFFI, M. H.; GILLET, E.; RICCI, M. Electronic and crystallographic structure of  $\gamma$ -alumina thin films. *Thin Solid Films*, v. 250, v. 1, p. 92-100, 1994.

FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Phys.*, n. 48 p. 73-79, 1928).

FONSECA, G.; UMPIERRE, A. P.; FICHTNER, P. F. P.; TEIXEIRA, S. R.; DUPONT, J. Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recyclable Catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions . *J. Am. Chem. Soc*; n. 124, p. 4228-4229, mar. 2002.

FONTANALS, N; RONKA, S; BORRULL, F; TROCHIMCZUK, A; MARCÉ, R. Supported imidazolium ionic liquid phases: A new material for solid-phase extraction. *Talanta*, v. 80, p. 250-256, 2009.

GONZE, X.; BEUKEN, J. M.; CARACAS, R.; DETRAUX, F.; FUCHS, M.; RIGNANESE,

G. M.; SINDIC, L.; VERSTRAETE, M.; ZERAH, G.; JOLLET, F.; TORRENT, M.; ROY, A.; MIKAMI, M.; GHOSEZ, PH.; RATY, J. Y.; ALLAN, D. C. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Comput Mater. Sci.*, v. 25, n. 3, p. 478-492, 2002.

GUTIÉRREZ, G.; TAGA, A.; JOHANSSON B. Theoretical structure determination of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review B*, v. 65, p. 012101-1-012101-u, 2001.

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

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*; v. 136; n. 3B; p. 864–B871, 1964.

KNÖZINGER, H.; RATNASAMY, P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews – Science and Engineering*, v. 17, n. 1, p. 31-70, 1978.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*; v. 140, n. 4A, p.1133-&, 1965.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Review of Modern Physics*, v. 71, n. 5, p. 1253-1266, 1999.

KOKALJ, A. XCrySDen--a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *J. Mol. Graphics Modelling*, v. 17, pp. 176-179, 1999.

KROKIDIS, X.; RAYBAUD, P.; GOBICHON, A-E.; REBOURS, B.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to  $\gamma$ -Alumina. *J. Phys. Chemistry*, vol. 105, p. 5121-5130, 2001.

KROSSING, I.; SLATERY, J.; DAGUENET, C.; DYSON, P.; OLENIKOVA, A.; WEINGÄRTNER, H. Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies. *JACS*, v. 128, p. 13427-13434, set. 2006.

JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The Density Functional Formalism, Its Applications And Prospects. *Reviews Of Modern Physics*, v. 61, n. 3, p. 689-746, 1989.

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

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, v. 37, p. 785-789, 1988.

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.* v. 64, n. 4, p. 1045-1097, 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K. AND ERNZERHOF, M.; Generalize gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, n.18, p. 3865-3868, 1996.

PHILIPS, C.; KLEINMAN, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.* v. 116, p. 287-294, 1959.

RAYBAUD, P.; DIGNE, M.; IFTIMIE, R.; WELLENS, W.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Morphology and Surface Properties of Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH): A Density Functional Theory Study. *J. Catal.* v. 201, p. 236-246, 2001.

SAHNI, V. Physical interpretation of density-functional theory and of its representation of the Hartree-Fock and Hartree theories. *Physical Review A*, v. 55, p. 1846-1856, 1997.

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

SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P. The Siesta method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.; Condens. Matter*, v. 14, p. 2745-2779, 2002.

SONGBO H.; CHENGLIN SUN; HONGZHANG DU; XIHAI DAI; BIN WANG Effect of carbon addition on the Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for long chain paraffin dehydrogenation to olefin . *Chemical Engineering Journal*, v. 141, p. 284-289, 2008.

SOWMIAH, S.; SRINIVASADESIKAN, V.; TSENG, M-C.; CHU, Y-H. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. *Molecules*, v. 14, p. 3780-3818, 2009.

SUÁREZ, P. A. Z.; DULLIUS, J. E. L.; EINLOFT, S.; de SOUZA, R. F.; DUPONT, J. The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. *Polyhedron*, v. 15, p. 1217-1219, 1996.

TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 21, p. 084204, 2009.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, n. 23, p. 542-548, 1927.

TUNG, S.E.; MCININCH, E. High-purity alumina I. The nature of its surface acid sites and its activity in some hydrocarbon conversion reactions. *Journal of Catalysis*, v. 3, p. 229-238, 1964.

VALERO, M. C.; RAYBAUD, P.; SAUTET P. Influence of the Hydroxylation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surfaces on the Stability and Diffusion of Single Pd Atoms: A DFT Study. *Phys. Chem. B*, v.

110, p. 1759-1767, 2006.

VALERO, M. C.; RAYBAUD, P.; SAUTET P. Nucleation of Pd<sub>n</sub> ( $n=1-5$ ) clusters and wetting of Pd particles on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces: A density functional theory study. Physycal Review B, v. 75, p. 045427-1-045427-2, 2007.

VERWEY, E. J. W. Z. The structure of the electrolytic oxide layer on aluminum. Kristallogr, v. 91, p. 65-69 ,1935.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria Quântica de moléculas e sólidos, 1ªEdição, Livraria da Física, 2004, São Paulo. 330 páginas.

WALDEN, P. Bull. Acad. Imp. Sci. (St-Petersburg), 1914, 405–422.