

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-Graduação em Química

Mateus José Fernandes Martins

**Simulação de filmes ultrafinos do líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$
suportado em gama-alumina usando cálculos *ab initio***

Juiz de Fora
2014

Mateus José Fernandes Martins

**Simulação de filmes ultrafinos do líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$
suportado em gama-alumina usando cálculos *ab initio***

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora
2014

“Ninguém baterá em você tão forte quanto a vida. Porém, não se trata do quão forte se pode bater,
e sim do quão forte se pode ser atingido e continuar seguindo em frente.
É assim que se vence!”

- Rocky Balboa

*Dedico este trabalho ao meus pais,
Moacir e Sarita*

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Luís Gustavo Dias, pela inestimável contribuição a este trabalho no período mais crítico.

Aos amigos do Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces, Alvim, Carla V., Deyse, Florence, Lucas, Inna, Juliana, Pedro, Sérgio e Viviane. Em especial ao Ary, pela imensurável contribuição científica e operacional, a Carla, por todo o companheirismo e ajuda, ao Gustavo, pela grande ajuda no “apagar das luzes” da obtenção dos resultados e a Carol, pelo suporte nos momentos mais difíceis e pelas correções imprescindíveis ao texto.

A Débora, pelas conversas e conselhos essenciais, pois sem eles, talvez eu nem tivesse começado.

Aos amigos Douglas, Lippy, Luciano e Harlem pela ajuda na parte experimental do trabalho.

A Sandra, pelas amostras fornecidas e discussões sempre muito importantes.

Ao CENPES, CAPES, FAPEMIG e CNPQ pelo apoio financeiro.

Ao CENAPAD, pelo suporte na execução de alguns cálculos.

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

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

RESUMO

Existem diversos tipos de sais, inclusive alguns que são líquidos à temperatura ambiente, os Líquidos Iônicos. Esses compostos vêm sendo utilizados em diversas aplicações, dentre elas, uma nova técnica de catálise heterogênea denominada de método SILP (do inglês, *supported ionic liquid phase*). Essa inovadora técnica consiste em suportar um líquido iônico na superfície de um sólido poroso para que a fase líquida, o líquido iônico, atue como solvente, membrana ou catalisador. Nesse trabalho foi realizado um estudo teórico-experimental para compreender como se dá a interação entre o filme ultrafino de líquido iônico e um suporte sólido e propor um mecanismo para a degradação do sal suportado, predizendo as temperaturas em que esse processo ocorre. A parte experimental do estudo consistiu em experimentos de análises termogravimétricas e de obtenção de espectros vibracionais na região do infravermelho. Os experimentos de termogravimetria ajudaram a definir o grau de hidratação da superfície, utilizado nas simulações de adsorção e, aliados aos espectros vibracionais obtidos experimentalmente, serviram como base na concepção das propostas para os mecanismos de degradação do $[C4C1Im]^+[BF4]^-$ suportado. A combinação das duas análises experimentais levou a mecanismos de degradação onde a superfície é fluoretada pelo ânion, perdendo uma hidroxila. Esse resultado levou a uma investigação teórica da fluoretação da superfície de gama-alumina, com simulação de espectros de RMN de ^{19}F , obtenção de espectros vibracionais e estudo termodinâmico. A simulação de espectros de ressonância magnética nuclear foi realizada para que fossem feitas atribuições com o intuito de auxiliar na discrepância existente entre trabalhos previamente publicados.

A simulação da adsorção do líquido iônico no suporte foi realizada através de cálculos de teoria do funcional da densidade. Nessa parte do trabalho foram obtidos resultados geométricos e energéticos de várias conformações do líquido iônico sobre as superfícies mais importantes do óxido para depois serem realizados cálculos de pós-processamento, tais como, análise de Bader, análise da densidade de cargas, análise da contribuição das forças de dispersão e obtenção das frequências vibracionais para estudo termodinâmico da simulação da degradação do líquido iônico suportado.

Palavras-chave: Cálculos *ab initio*; DFT; SILP; gama-alumina; Líquidos Iônicos; Adsorção.

ABSTRACT

There are various types of salts, including some that are liquid at room temperature. The Ionic Liquids. These compounds have been used in several applications, among them , a new technique for heterogeneous catalysis called SILP method (supported ionic liquid phase). This innovative technique is to adsorb an ionic liquid in a porous surface so that the ionic liquid acts as a liquid phase solvent, membrane or solid catalyst.

In this work, a theoretical and experimental study was conducted to understand how the interaction between the ultrathin film of ionic liquid and the solid support is and to propose a mechanism for the degradation of the supported salt, predicting the temperatures at which this process occurs. The experimental section of this study consisted of thermogravimetric analysis and obtaining vibrational spectra in the infrared region. The thermogravimetric experiments helped to define the degree of hydration on the surface used in the simulations of adsorption and, combined with the acquired vibrational spectra, served as the basis of design proposals for mechanisms of the degradation of the supported $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$. The combination of the experimental analyses led to the degradation mechanisms where the surface is fluoridated by the anion, therefore losing a hydroxyl. This result led to an investigation of the gamma-alumina fluoridation surface with the simulated ^{19}F NMR spectra, vibrational spectra and thermodynamic study. The simulated spectra of nuclear magnetic resonance was conducted in order to make the assignments with the intention of assisting in the divergence between previously published works.

The simulation of the ionic liquid adsorption was performed by *ab initio* electronic structure. In this part of the job, geometrical and energy results of multiple conformations of the ionic liquid on the most important oxide surfaces were obtained for later post-processing calculations such as Bader charge, analysis of the dispersion forces contribution and vibrational frequencies to obtain the thermodynamic simulation study of the supported ionic liquid degradation.

Keywords: *Ab initio* calculations; DFT; SILP; gamma-alumina; Ionic Liquids; Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Exemplos de íons constituintes dos líquidos iônicos.....02
- Figura 1.2:** Número de publicações de líquidos iônicos por ano, em vermelho, e o número de publicações totais nos mesmos anos, dividido por 1000 (em azul). Dados retirados da página <http://apps.webofknowledge.com/> em 05/11/2013.....04
- Figura 1.3:** Gráfico dos trinta maiores depositantes de patentes com líquidos iônicos.....06
- Figura 1.4:** Esquema explicativo da técnica SILP. Figura retirada da página <http://www.ltc1.unierlangen.de/> e modificada.....08
- Figura 1.5:** Esquema ilustrado das aplicações da tecnologia SILP. Figura retirada da página <http://www.silp-technology.com/index.shtml> e modificada.....10
- Figura 1.6:** Número de publicações com líquidos iônicos suportados por ano. Dados retirados da página <http://apps.webofknowledge.com/> em 10/11/2013.....12
- Figura 1.7:** Gráfico dos trinta maiores depositantes de patentes com gama-alumina.....16
- Figura 1.8:** Células unitárias dos diferentes modelos estruturais de gama-alumina. As estruturas são o $fd\bar{3}m$ (a) e $I41/amd$ (b) (PAGLIA, 2005; PAGLIA, 2004), $P2_1/m$ (KROKIDIS, 2001; DIGNE, 2004), e o modelo de espinélio defeituoso (d) (GUTIÉRREZ, 2001; MENÉNDEZ-PROUPIN, 2005).....19
- Figura 3.1:** Estrutura molecular do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$. Onde os átomos de carbono são representados pelas esferas amarelas, os de nitrogênio, pelas cinzas, os hidrogênios pelas azuis, no cátion. No ânion, o átomo de Boro está representado pela esfera maior e os átomos de flúor, pelas menores.....23
- Figura 4.1:** Estrutura de um sólido genérico cristalino (esquerda) e de um sólido genérico amorfo (direita).....39

Figura 4.2: Representação bidimensional de um sólidos cristalino formado pela translação de infinitas células unitárias.....	40
Figura 4.3: Representação gráfica da utilização das condições de contorno periódicas, onde uma célula unitária genérica é mostrada com todos os átomos (à esquerda) e apenas com os átomos não equivalentes por simetria translacional.....	41
Figura 4.4: Comparação entre uma função de onda considerando todos os elétrons (linha vermelha) com pseudo-funções, uma com a norma conservada (linha verde) e outra ultrasuave (linha azul).....	49
Figura 4.5: Representação da obtenção da função de onda “real” a partir da pseudo-função de onda.....	51
Figura 5.1: Análise termogravimétrica para o líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ puro, em atmosfera oxidante (acima) e atmosfera inerte (abaixo). As curvas pretas representam a análise de TGA e as vermelhas, curvas de DTA.....	68
Figura 5.2: Análise termogravimétrica para o líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ suportado em atmosfera oxidante (acima) e atmosfera inerte (abaixo). As curvas pretas representam a análise de TGA e as vermelhas, curvas de DTA.....	70
Figura 5.3: Análise de TGA e DTA para a gama-alumina em atmosfera de ar e de nitrogênio.....	71
Figura 5.4: Espectros vibracionais para a gama-alumina pura (preto), líquido iônico adsorvido sobre gama-alumina em temperatura ambiente (azul), líquido iônico adsorvido sobre gama-alumina a 300°C e líquido iônico adsorvido sobre gama-alumina após o experimento de TGA (resíduo).....	73
Figura 5.5: Propostas para as reações de degradação do líquido iônico suportado em gama-alumina em atmosfera de ar (acima) e em atmosfera inerte (abaixo).....	75
Figura 5.6: Vista superior dos átomos que tiveram suas posições otimizadas para a superfície A	

(esquerda) e para a superfície B (direita). As esferas maiores são átomos de Al, esferas médias são átomos de O e esferas pequenas e vermelhas são átomos de H, para uma melhor visualização.....77

Figura 5.7: Densidade projetada de estados para os átomos de Al da superfície A (acima) e da superfície B (abaixo). Na direita, a vista frontal da superfície A (acima) e da superfície de B (abaixo).....78

Figura 5.8: Estruturas otimizadas do mapeamento angular para a superfície A. Para uma melhor visualização, os ânions estão em vermelho, os cátions em azul e toda a superfície em branco.....80

Figura 5.9: Estruturas otimizadas do mapeamento angular para a superfície B. Para uma melhor visualização, os ânions estão em vermelho, os cátions em azul e toda a superfície em branco.....81

Figura 5.10: Energias relativas para o sistema A calculadas com PBE (preto) e com PBE-D (cinza).....82

Figura 5.11: Energias relativas para o sistema B calculadas com PBE (preto) e com PBE-D (cinza).....83

Figura 5.12: Diferença da densidade de cargas para o sistema A (esquerda) e B (direita). O cátion foi omitido nas duas estruturas para uma melhor visualização.....85

Figura 5.13: (a) Célula unitária da superfície (110) da gama-alumina (b) Representação das quatro regiões criadas na superfície (110) da gama-alumina a fim de adsorver o ânion em cada uma delas. (c) Superfície (110) da gama-alumina propagada no parâmetro cristalográfico a. (d) Superfície (110) da gama-alumina propagada no parâmetro cristalográfico b. Onde, as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio e as esferas azuis representam os átomos de hidrogênio.....91

Figura 5.14: Estruturas otimizadas do mapeamento angular. (A) C-000: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (B) C-045: Visão superior

(topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (C) C-090: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (D) C-135: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). Onde, as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas médias, átomos de oxigênio, as esferas brancas menores representam os átomos de hidrogênio, e, para uma melhor visualização, o ânion está representado de vermelho e o cátion está mostrado na cor azul.....94

Figura 5.15: Estruturas otimizadas do mapeamento angular. (A) C-180: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (B) C-225: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (C) C-270: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (D) C-315: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). Onde, as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas médias, átomos de oxigênio, as esferas brancas menores representam os átomos de hidrogênio, e, para uma melhor visualização, o ânion está representado de vermelho e o cátion está mostrado na cor azul.....95

Figura 5.16: Estrutura indexada do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$. Onde as esferas amarelas representam os átomos de carbono, as esferas verdes representam nitrogênios, as esferas azuis representam hidrogênios, a esfera rosa representa o átomo de boro e as esferas cinzas representam os átomos de flúor.....99

Figura 5.17: Análise da diferença dos mapas de densidade de cargas para a estrutura C-225. Todos os átomos foram descoloridos para facilitar a visualização das nuvens eletrônicas.....101

Figura 5.18: Energias relativas de adsorção das estruturas estudadas no mapeamento angular. As barras escuras mostram os valores de energia que não computaram as forças de dispersão (valores calculados com DFT) e as barras claras representam os valores energéticos que consideraram as forças de London (calculadas com DFT-D).....102

Figura 5.19: Pseudo-funções de onda dos estados do pseudopotencial criado para o átomo de flúor (acima), comparação entre as funções de onda de valência com as respectivas pseudo-funções (no

centro) e as derivadas logarítmicas desses estados (abaixo).....	106
Figura 5.20: Estruturas cristalinas do LiF (esquerda) e do NaF (direita).....	110
Figura 5.21: Espectros de ^{19}F RMN experimentais para a superfície fluoretada de gama-alumina em diversas taxas de fluoretação. Os valores dos deslocamentos químicos são em relação ao C_6F_6 (a) (FISCHER, 2000) e ao CFCl_3 (b) (ZHANG, 2002). Os espectros relativo ao CFCl_3 sugere atribuições aos deslocamentos, que estão mostradas em c.....	113
Figura 5.22: Superfície (110) de gama-alumina com grau de hidratação de $12,0 \text{ OH/nm}^2$. Onde as hidroxilas foram indexadas e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio e as esferas azuis representam os átomos de hidrogênio.....	114
Figura 5.23: Espectro simulado de ^{19}F RMN para a superfície (110) fluoretada de gama-alumina onde todas as hidroxilas superficiais foram substituídas, individualmente, por um fluoreto.....	115
Figura 5.24: Espectro simulado de ^{19}F RMN para a superfície (110) fluoretada de gama-alumina formado pela soma dos deslocamentos químicos dos fluoretos individuais adsorvidos mais estáveis energeticamente.....	116
Figura 5.25: Superfície (110) de gama-alumina completamente fluoretada. Onde os fluoretos foram indexados e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio e as esferas rosas representam os átomos de flúor.....	117
Figura 5.26: Espectro simulado de ^{19}F RMN para a superfície (110) totalmente fluoretada de gama-alumina.....	118
Figura 5.27: Superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos energeticamente mais estáveis. Onde os fluoretos foram indexados e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio, as azuis são átomos de hidrogênio e as esferas rosas representam os átomos de flúor.....	119

Figura 5.28: Espectro simulado de ^{19}F RMN para a superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos menos energéticos.....	120
Figura 5.29: Superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos ligados à apenas um átomo de alumínio. Onde os fluoretos foram indexados e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio, as azuis são átomos de hidrogênio e as esferas rosas representam os átomos de flúor.....	121
Figura 5.30: Espectro simulado de ^{19}F RMN para a superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos ligados à apenas um átomo de alumínio.....	122
Figura 5.31: Análise da densidade de estados projetada (pDOS) para as hidroxilas da superfície (110) da gama-alumina.....	123
Figura 5.32: Superfícies fluoretadas de gama-alumina. As hidroxilas mais básicas, de acordo com as análises de pDOS, foram substituídas por fluoretos. Onde os fluoretos foram indexados e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio, as azuis são átomos de hidrogênio e as esferas rosas representam os átomos de flúor.....	124
Figura 5.33: Espectro simulado de ^{19}F RMN para a superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada por fluoretos que substituíram as hidroxilas mais básicas da superfície.....	125
Figura 5.34: Superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos F1, F2, F3, F6, F7 e F8. Onde os fluoretos foram indexados e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio, as azuis são átomos de hidrogênio e as esferas rosas representam os átomos de flúor.....	128
Figura 5.35: Espectro simulado de ^{19}F RMN para a superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos F1, F2, F3, F6, F7 e F8.....	129
Figura 5.36: Equação química para a reação de substituição de uma hidroxila superficial da gama-	

alumina por um fluoreto.....130

Figura 5.37: Variação da energia livre de Gibbs por temperatura para cada uma das reações de substituição de hidroxila superficial de gama-alumina por um fluoreto.....130

Figura 5.38: Equação química para a reação de substituição de todas as hidroxilas superficiais da gama-alumina por um fluoreto.....131

Figura 5.39: Variação da energia livre de Gibbs por temperatura para a reação de substituição completa das hidroxilas e para cada uma das reações de substituição de hidroxila superficial da gama-alumina por um fluoreto.....131

Figura 5.40: Espectros vibracionais na região do infravermelho para a superfície (110) de gama-alumina pura (a), fluoretada em um único sítio superficial (b) e totalmente fluoretada (c).....132

Figura 5.41: Curvas da energia livre de Gibbs em função da temperatura, para as reações propostas na figura 5.41.....136

Figura 5.42: Propostas para as reações de evaporação do líquido iônico puro (acima) e suportado em gama-alumina (abaixo).....137

Figura 5.43: Mecanismo da reação de evaporação do líquido iônico.....137

Figura 5.44: Curvas da energia livre de Gibbs em função da temperatura, para as reações propostas nas figuras 5.41 e 5.43.....138

LISTA DE TABELAS

- Tabela 5.1.** Valores percentuais das perdas de massa, em cada região do termograma, para a amostra de $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ suportado em gama-alumina em atmosferas de ar e de nitrogênio.....71
- Tabela 5.2.** Valores da energia de adsorção relativos do mapeamento angular. As energias são relativas às energias mais estáveis.....79
- Tabela 5.3.** Energias de adsorção para as configurações mais estáveis energeticamente dos sistemas A e B e suas respectivas contribuições de dispersão.....84
- Tabela 5.4.** Energias relativas de ligação para o tetrafluoroborato sobre os sítios superficiais e as distâncias mais próximas entre um átomo de F e o sítio de Al superficial. As energias são relativas aos sítios de menor energia. A coluna “sítio” se refere ao sítio em que o ânion foi ancorado antes da otimização.....87
- Tabela 5.5.** Energias relativas das conformações estudadas. As energias são relativas à estrutura c-1.....92
- Tabela 5.6.** Energias relativas das conformações estudadas no mapeamento angular. As energias de adsorção são relativas à estrutura C-225.....93
- Tabela 5.7.** Distâncias entre os átomos de carbono vizinhos ao anel imidazólico e os átomos de fluoreto do ânion mais perto a eles.....97
- Tabela 5.8.** Quantidades de ligações de hidrogênio em cada uma das estruturas construídas no estudo do mapeamento angular.....98
- Tabela 5.9.** Cargas das estruturas otimizadas construídas para o mapeamento angular e para o líquido iônico antes da simulação de adsorção (puro). A indexação da tabela seguiu a mesma da figura 5.16.....100
- Tabela 5.10.** Contribuição das forças de dispersão na energia de adsorção de cada uma das

estruturas do mapeamento angular.....	103
Tabela 5.11. Comparação entre parâmetros calculados e experimentais para a molécula de F ₂	107
Tabela 5.12. Valores dos deslocamentos químicos calculados e experimentais para as moléculas de F ₂ e de CFCl ₃	107
Tabela 5.13. Valores dos deslocamentos químicos calculados e experimentais para as moléculas de C ₆ F ₆ e de CFCl ₃	108
Tabela 5.14. Valores dos deslocamentos químicos calculados e experimentais para as moléculas de C ₆ F ₆ e de F ₂	109
Tabela 5.15. Valores dos deslocamentos químicos calculados para as moléculas de C ₆ F ₆ , de F ₂ e de CFCl ₃	110
Tabela 5.16. Valores dos deslocamentos químicos calculados e experimentais para os cristais de LiF e de NaF.....	111
Tabela 5.17. Valores dos deslocamentos químicos relativos calculados e experimentais para os cristais de LiF e de NaF.....	111
Tabela 5.18. Valores dos deslocamentos químicos relativos calculados por regressão linear e experimentais para os cristais de LiF e de NaF.....	112
Tabela 5.19. Deslocamentos químicos relativos ao C ₆ F ₆ e energias relativas à F-4 para todas as estruturas geradas pela troca individual das hidroxilas superficiais por um fluoreto.....	114
Tabela 5.20. Deslocamentos químicos relativos ao C ₆ F ₆ para os fluoretos adsorvidos à superfície de gama-alumina.....	117
Tabela 5.21. Deslocamentos químicos dos fluoretos superficiais menos energéticos.....	120
Tabela 5.22. Deslocamentos químicos dos fluoretos superficiais ligados a apenas um átomo de	

alumínio.....	121
Tabela 5.23. Deslocamentos químicos das estruturas geradas pela substituição das hidroxilas mais básicas da superfície (110) de gama-alumina por fluoretos.....	124
Tabela 5.24. Deslocamentos experimentais e suas respectivas supostas atribuições feitas pelos autores.....	126
Tabela 5.25. Deslocamentos experimentais (FISCHER, 2000), as respectivas atribuições a esses deslocamentos baseadas nos testes realizados.....	127
Tabela 5.26. Deslocamentos químicos dos fluoretos F1, F2, F3, F6, F7 e F8 adsorvidos simultaneamente.....	128
Tabela 5.27. Valores e atribuições dos modos vibracionais obtidos na simulação dos espectros vibracionais para a superfície de gama-alumina pura, parcialmente e completamente fluoretada.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

BASF	<i>Badische Anilin und Soda-Fabrik</i>
BASIL	Limpeza Bifásica Ácida utilizando líquido iônico
BF₄	Tetrafluoreto de Boro
BMIM	1-Butil 3-metillimidazólio
C₄C₁Im	1-Butil 3-metillimidazólio
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DFT-D	Teoria do Funcional da Densidade com dispersão
DOS	Densidade de estados
DTA	Análise termogravimétrica diferencial
ecut	Energia de corte
edosv	Visualizador da Densidade Eletrônica de Estados
GFQSI	Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
GIPAW	<i>Gauge Including Projector Augmented Waves</i>
HF	Hartree-Fock
IFP	Instituto Francês do Petróleo
IV	Infra-vermelho
kcal/mol	Quilocaloria por mol
LDA	Aproximação de Densidade Local
LI	Líquido Iônico
MOF	Redes Metalorgânicas
PAW	Projector-Augmented Wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PBE-D	Perdew-Burke-Ernzerhof com dispersão
pDOS	Densidade Projetada de Estados
ppm	Partes por milhão
Rev-PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof revisado
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Ry	Rydberg
SASOL	<i>Suid Afrikaanse Steenkool en Olie</i>
SCF	Campo Auto-Consistente

SILM	Membrana de Líquido Iônico suportado
SILP	Fase de Líquido Iônico suportado
Tf2N	Bis(trifluorometilsulfonil) imida
TGA	Análise termogravimétrica
vdW	van der Waals
vdW-DF	Funcional da densidade com van der Waals
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – LÍQUIDOS IÔNICOS.....	01
1.2 – LÍQUIDOS IÔNICOS SUPORTADOS.....	08
1.3 – γ -Al ₂ O ₃	14
2 – OBJETIVOS	21
3 – METODOLOGIA	22
3.1 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	22
3.1.1 – Análises termogravimétricas.....	22
3.1.2 – Análises espectroscópicas na região do infravermelho.....	22
3.2 – METODOLOGIA TEÓRICA.....	23
3.2.1 – Simulação da adsorção do [C ₄ C ₁ Im] ⁺ [BF ₄] ⁻ sobre a superfície (100) da gama-alumina.....	24
3.2.2 – Simulação da adsorção do [C ₄ C ₁ Im] ⁺ [BF ₄] ⁻ sobre a superfície (110) da gama-alumina.....	26
3.2.3 – Estudo da simulação da fluoretação da superfície (110) de gama-alumina.....	27
3.2.4 – Estudo teórico da degradação do [C ₄ C ₁ Im] ⁺ [BF ₄] ⁻ sobre a superfície de γ -alumina.....	28
4 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
4.1 – TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	29
4.1.1 – Equação de Khon-Sham.....	35
4.1.2 – Potencial de troca e correlação.....	36
4.1.2.1 – GGA-PBE.....	37
4.1.2.2 – GGA-revPBE.....	38
4.2 – TEORIA DO ESTADO SÓLIDO.....	39
4.2.1 – Condições de contorno periódicas.....	39
4.2.2 – Espaço recíproco.....	41
4.2.3 – Base de ondas planas.....	43
4.3 – APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	45
4.3.1 – Pseudopotenciais ultra-suaves.....	45
4.3.2 – PAW.....	50

4.4 – INTERAÇÕES DE DISPERSÃO.....	52
4.4.1 – DFT-D.....	52
4.4.2 – vdW-DF.....	53
4.5 – CÁLCULOS DE PÓS PROCESSAMENTO.....	56
4.5.1 – Análise da densidade de estados.....	56
4.5.2 – Análise da densidade de carga.....	58
4.5.3 – Análise de Bader.....	58
4.5.4 – Cálculos de fônons.....	60
4.5.5 – Análise termodinâmica.....	61
4.5.6 – GIPAW.....	63
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
5.1 – ESTUDO EXPERIMENTAL DA DEGRADAÇÃO DO $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ SUPORTADO EM γ -ALUMINA.....	68
5.1.1 – Análise termogravimétrica.....	68
5.1.2 – Análise vibracional.....	72
5.1.3 – Proposta para as reações de degradação do líquido iônico suportado.....	74
5.2 – SIMULAÇÃO DA ADSORÇÃO DO $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ SOBRE A SUPERFÍCIE (100) DA γ -ALUMINA.....	76
5.2.1 – Modelo teórico da superfície.....	76
5.2.2 – Simulação da adsorção.....	77
5.2.3 – Contribuição das forças de dispersão.....	82
5.2.4 – Comportamento das cargas.....	84
5.2.5 – Validação do método de escolha do sítio preferencial de adsorção.....	86
5.3 – SIMULAÇÃO DA ADOSRÇÃO DO $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ SOBRE A SUPERFÍCIE (110) DA γ -ALUMINA.....	89
5.3.1 – Modelo teórico da superfície.....	89
5.3.2 – Simulação da adsorção.....	90
5.3.3 – Comportamento das cargas.....	99
5.3.4 – Contribuição das forças de dispersão.....	102

5.4 – ESTUDO DA SIMULAÇÃO DA FLUORETAÇÃO DA SUPERFÍCIE (110) DE GAMA-ALUMINA.....	104
5.4.1 – Construção e verificação do pseudopotencial de flúor.....	104
5.4.2 – Verificação da transferibilidade do pseudopotencial de flúor em moléculas.....	107
5.4.3 – Verificação da transferibilidade do pseudopotencial de flúor em sistemas cristalinos.....	110
5.4.4 – Estudo da simulação de RMN de ^{19}F da superfície (110) fluoretada de gama-alumina.....	112
5.4.5 – Estudo termodinâmico da simulação da fluoretação da superfície (110) de gama-alumina.....	129
5.5 – ESTUDO TEÓRICO DA DEGRADAÇÃO DO $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$ SOBRE A γ -ALUMINA.....	136
6 – CONCLUSÕES.....	139
7 – PERSPECTIVAS FUTURAS.....	142
8 – REFERÊNCIAS.....	143

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Líquidos Iônicos

Quando se pensa em um sal, a imagem de um sólido cristalino como o cloreto de sódio (NaCl), mais conhecido como sal de cozinha, vem subitamente à mente. Porém, existem diversos tipos de sais, inclusive alguns que são líquidos à temperatura ambiente. Esses são chamados de sais fundidos, ou como ficaram mais conhecidos recentemente, Líquidos Iônicos (LI).

Esses compostos são definidos como sais com o ponto de fusão abaixo do ponto de ebulição da água, ou seja, são líquidos à 100 °C ou menos. Os líquidos iônicos são formados obrigatoriamente por íons bastante volumosos, em geral, um cátion orgânico assimétrico e um ânion inorgânico pouco coordenante (SOWMIAH, 2009). A explicação para o fato de que esses sais permaneçam no estado líquido à temperatura ambiente está no fato de que como os íons são sempre bastante volumosos, isso diminui a razão carga/volume, e quanto menor essa razão, menor o ponto de liquefação (DUPONT, 2002). Isso acontece uma vez que a carga estará deslocalizada na estrutura do íon, diminuindo a atração entre eles. Essa atração deve ser diminuída pelo volume dos íons e pela deslocalização das cargas, de forma que os compostos não sejam sólidos, entretanto, não deve ser tão pequena, pois a pressão de vapor precisa necessariamente ser irrisória, pois, do contrário, os líquidos seriam voláteis e evaporariam.

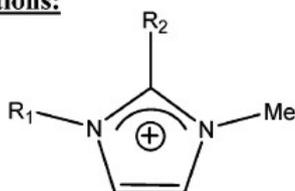
Apesar de serem citados há bastante tempo por Faraday (BLOMBERG, 1990), os líquidos iônicos eram considerados compostos raros antigamente. No entanto, com o avanço da “Química Verde” o estudo e a expectativa futura sobre os líquidos iônicos têm crescido bastante. Espera-se que esse tipo de composto venha a substituir os solventes orgânicos convencionais, pois, ao contrário desses, não são inflamáveis (SMIGLAK, 2007), não são voláteis, não são tóxicos, possuem grande estabilidade térmica, sendo estáveis à temperaturas bastante elevadas (EARLE, 2006; WASSERSCHIED, 2006) e são líquidos em uma ampla faixa de temperatura. Além disso, são considerados biodegradáveis, possuem baixa solubilidade em água, são recicláveis, seletivos e ainda, não são, como grande parte dos solventes tradicionais, provenientes de fontes não renováveis, já que a maioria usada atualmente é derivada do petróleo. Por todas essas propriedades mencionadas anteriormente

os líquidos iônicos receberam a alcunha de *solventes verdes* (EARLE, 2000).

Embora todas as características mencionadas no parágrafo anterior sejam verdadeiras, um composto só pode ser considerado verde se o mesmo for biodegradável. Por isso, nos últimos anos, o título de solventes verdes atribuído aos líquidos iônicos foi colocado em questão, uma vez que a sua biodegradabilidade é fortemente correlacionada com o tipo de cátion escolhido para sintetizá-lo (PETKOVIC, 2011). Dessa forma, segundo o consenso atual, o título não pode ser generalizado a toda a classe desses sais, uma vez que existe uma variedade muito grande desses compostos.

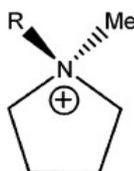
A ampla gama de líquidos iônicos existentes deve-se a grande variedade de íons disponíveis a formá-los, alguns deles, os mais conhecidos, são mostrados na figura 1.1. Cada um desses íons guarda suas próprias características, e, quando esse íon é combinado com um outro, de carga oposta, o resultado é um novo sal com propriedades únicas. Esse grande número de compostos disponíveis ou que ainda vão surgir, cada um com suas próprias características e propriedades químicas e físicas, é outra peculiaridade dos líquidos iônicos (FONTANALS, 2009).

Cátions:



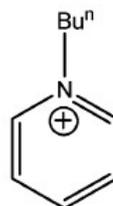
Cátions derivados do imidazólio:

$R_1 = \text{Et}, R_2 = \text{H}$ (EMIM)
 $R_1 = \text{Pr}^n, R_2 = \text{H}$ (C₃MIM)
 $R_1 = \text{Bu}^n, R_2 = \text{H}$ (BMIM)
 $R_1 = \text{Pen}^n, R_2 = \text{H}$ (C₅MIM)
 $R_1 = \text{Bu}^n, R_2 = \text{Me}$ (BMMIM)



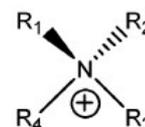
Cátions derivados da pirrolidina:

$R = \text{Bu}^n$ (BMPyr)
 $R = \text{Pen}^n$ (C₅Mpyr)



Cátions derivados da piridina:

(BPy)

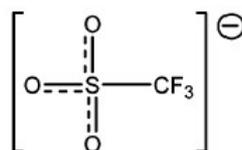


Cátions amônicos:

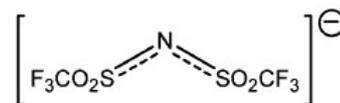
$R^1 = \text{Pen}^n, R^2 - R^4 = \text{Et}$
 (C₅NEt₃)

Ânions:

Fluoretados:
 $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$



Ânion triflato: (TfO)



Ânion bis-trifluorometilsulfonilimida:

(Tf₂N)

Figura 1.1: Exemplos de íons constituintes dos líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos podem ser divididos em três grandes grupos de famílias (BANKMANN, 2007). A primeira delas é constituída pelos chamados líquidos iônicos de primeira geração. Esses são derivados do cátion alquil piridínico e foram bastante explorados em estudos de eletroquímica (GALE, 1978; XU, 1996). O segundo grupo é formado pelos cátions derivados do dialquilimidazólio. Essa família é muito importante, pois o tamanho da cadeia carbônica é suficiente para alterar sensivelmente as propriedades dos compostos, aumentando a diversidade de sais existentes dentro dela (FREDLAKE, 2004; KAMIMURA, 2006; ZHENG, 2011). A terceira geração de líquidos iônicos é formada por aqueles sintetizados sob medida, para atender um determinado objetivo. Por exemplo, a adição de uma funcionalidade em um dos grupamentos alquila de um cátion derivado do dialquilimidazólio (LISSNER, 2009).

Por existir uma grande quantidade desses compostos, e por eles apresentarem uma ampla variedade de características físicas e químicas, é de se esperar que os mesmos sejam utilizados nas mais diversas aplicações, variando seu uso desde tecnologias já amadurecidas até aquelas que ainda estão em desenvolvimento. Por exemplo, eles são utilizados desde processos catalíticos (HALLETT, 2011; SELVAM, 2012) até em dessulfurização de combustíveis (SACHDEVA, 2010; LI, 2010; XIE, 2009, XU, 2009), passando pela sua utilização como solvente em reações biológicas, já que as enzimas apresentam boa estabilidade em líquidos iônicos (ERBENDILGER, 2000; LAU, 2000).

A solubilidade de diferentes tipos 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, permitindo a reciclagem quase que total de catalisadores usados em catálise bifásica (DUPONT, 2002), e em processos de hidrogenação e hidrocarbonilação, admitindo uma separação relativamente fácil dos produtos (FONSECA, 2002). Essas propriedades também já foram utilizadas em uma patente para produção de biodiesel, na qual o líquido iônico atuou como catalisador (SEDDON, 2009). Nesse trabalho, os reagentes eram miscíveis em líquido iônico, diferentemente do produto, o biodiesel.

São também usados como solventes para sínteses orgânicas de alquilação (GÖK, 2007), condensação (WELTON, 2004), esterificação (DENG, 2001), oxidação (WANG,

2008), como eletrólitos em eletroquímica e em células solares (ZHENG, 2013) e células combustíveis (PARK, 2013), lubrificantes (REICH, 2003; SOMERS, 2013), fase estacionária em cromatografia (ARMSTRONG, 1999), matriz em espectrometria de massa (ANDERSON, 2003), suporte em imobilização de enzimas (PARK, 2003; de DIEGO, 2004), em tecnologias de separação (ABRAHAM, 2002), cristais líquidos (HOLBREY, 1999), modelos para a síntese de mesoporosos (ADAMS, 2001), nanomateriais (DUPONT, 2002; HUANG, 2004), filmes ordenados (CARMICHAEL, 2001), materiais para embalsamamento e preservação do tecido (MAJEWSKI, 2003), etc.

Com todas essas inúmeras aplicações, essa classe de compostos tem ganhado notoriedade no meio científico a cada ano que passa. Para ilustrar essa observação, pode ser visto na figura 1.2 um gráfico da relação entre o número de publicações em periódicos científicos internacionais com a palavra-chave “*Ionic Liquids*” (líquidos iônicos, em inglês) e o número de publicações anuais totais, dividido por 1000, de 1980 até 2013.

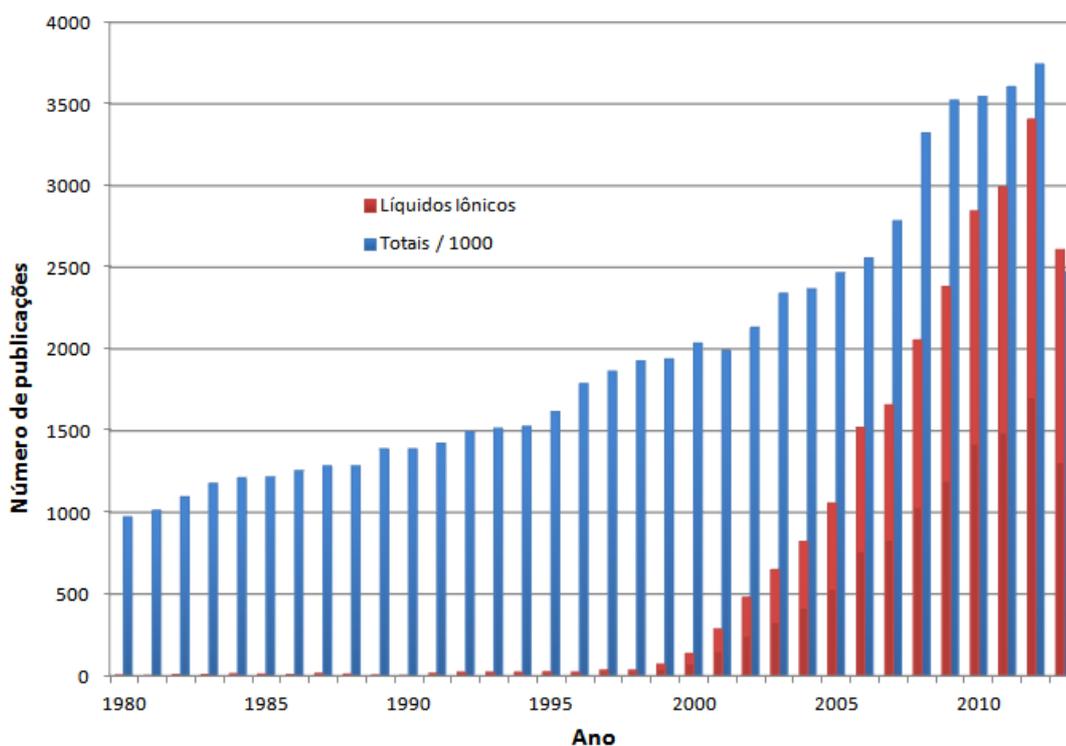


Figura 1.2: Número de publicações de líquidos iônicos por ano, em vermelho, e o número de publicações totais nos mesmos anos, dividido por 1000 (em azul). Dados retirados da página <http://apps.webofknowledge.com/> em 05/11/2013.

Porém, o crescente interesse nessa classe de compostos não é apenas científico e acadêmico: patentes de diversas empresas, dos mais diferentes segmentos já foram depositadas. A BASF patenteou o BASIL™ (FREEMANTLE, 2003), que é o primeiro processo comercial utilizando líquidos iônicos e, talvez, o exemplo de maior sucesso. O processo BASIL™ (*Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids*, em inglês) consiste na formação da alcoxifenilfosfina, um precursor aplicado na produção de fotoiniciadores utilizados na cura de revestimentos e de tintas por exposição de luz UV. Neste processo, o 1-metilimidazol é usado para remover o ácido formado como subproduto, resultando no líquido iônico cloreto de 1-metilimidazólio. Os métodos convencionais resultam em sais sólidos, causando problemas em uma produção em larga escala.

O Instituto Francês do Petróleo (IFP) foi o primeiro a operar uma planta piloto com líquido iônico (IFP, 2004). A companhia sul-africana SASOL investigou o potencial dos líquidos iônicos em metátese (GREEN, 2004) e em trimerização de olefinas (RANWELL, 2002). As áreas de interesse da ExxonMobil incluem a catálise bifásica utilizando líquidos iônicos (SALEH, 2000), oxidação eletroquímica (SCHUCKER, 2001), líquidos iônicos suportados (MEHNERT, 2002-a; MEHNERT, 2002-b), hidroformilação catalítica (MEHNERT, 2004-a; van DRIESSCHE, 2005), hidrogenações (MEHNERT, 2002-b; van DRIESSCHE, 2005), condensação aldólica (MEHNERT, 2003) e síntese de líquidos iônicos (MEHNERT, 2004-b). A Chevron, assim como o ExxonMobil, possui diversas patentes utilizando líquidos iônicos (WOOD, 2001; HOPE, 2002; MILLER, 2002; BERGMAN, 2005; CHINN, 2005; ELOMARI, 2006). A PetroChina anunciou um importante processo utilizando os mesmos (LIU, 2004; LIU, 2006). Esse processo, chamado de ioniquilação, é utilizado na produção de alquilados, adaptando uma unidade de alquilação existente, operando com ácido sulfúrico, para a utilização de líquido iônico. No Brasil, a Petrobras possui trabalhos em parcerias com universidades, utilizando líquidos iônicos em separação de aromáticos e remoção de compostos heteroatômicos (CASSOL, 2007), processos de oxitratamento (LISSNER, 2009), catalisadores para hidrogenação de frações de petróleo (GELESKY, 2007; FONSECA, 2005), catalisadores para processo GTL (SILVA, 2008), e captura de CO₂ na formação rochosa (QUINTELLA, 2010). Para que se tenha uma ideia da diversidade de áreas em que os líquidos iônicos são aplicados, um gráfico com os trinta maiores depositantes de patentes com líquidos iônicos é mostrado na figura 1.3. Esses dados foram retirados do banco de dados Derwent Innovations IndexSM (<http://apps.webofknowledge.com/>).

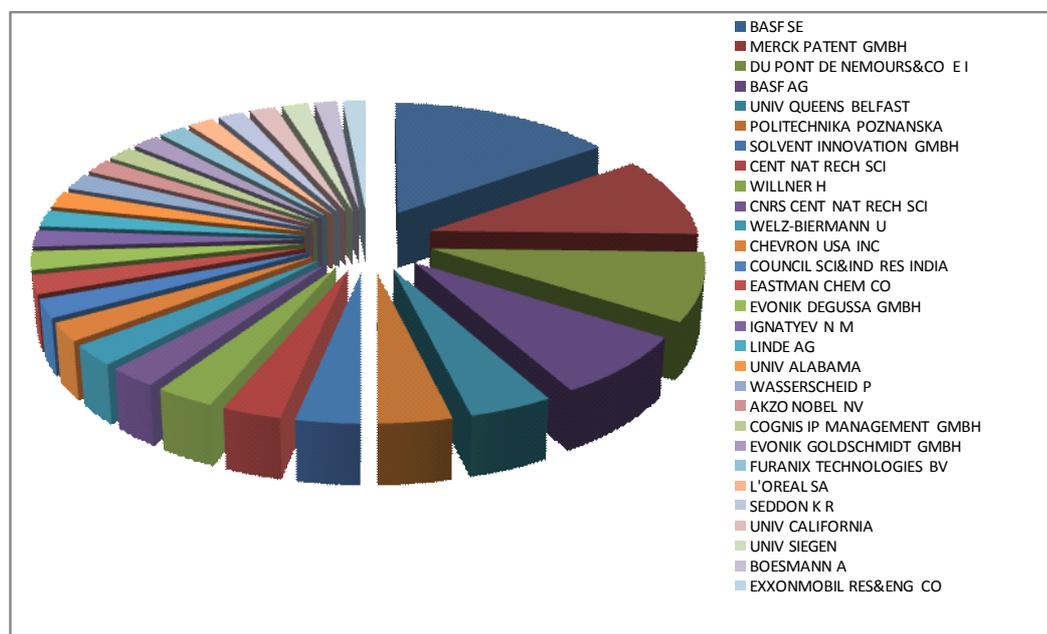


Figura 1.3: Gráfico dos trinta maiores depositantes de patentes com líquidos iônicos.

Dentro desses milhares de trabalhos publicados nos últimos anos (figura 1.2), estudos teóricos também têm sido amplamente utilizados para entender as propriedades dos líquidos iônicos no estado líquido e em fase gasosa. Com estes estudos, foi possível determinar as propriedades da fase gasosa dos pares de íons de LI a fim de aprofundar o conhecimento sobre os fenômenos observados experimentalmente (HUNT, 2006), além de compreender as propriedades do líquido iônico com a estrutura catiônica modificada (HUNT, 2007), verificar a importância da distribuição de carga por estrutura no estado líquido e sólido do líquido iônico (LINDEN-BELL, 2009), estudar as propriedades de pares iônicos dissolvidos no mesmo (LINDEN-BELL, 2010), estudar a importância das interações eletrostáticas na interface de uma solução líquido iônico com o soluto (LINDEN-BELL, 2007), conhecer a mistura de líquidos iônicos (BRUSSEL, 2011) e a mistura dos mesmos com água em diferentes proporções (BREHM, 2012). Em um trabalho recente (CREMER, 2010), doze tipos de líquidos iônicos foram estudados com espectroscopia fotoeletrônica (XPS), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e cálculos teóricos, fornecendo resultados das interações intermoleculares desses sistemas. Segundo o autor, as técnicas de simulação podem ser aplicadas a vários tipos de líquidos iônicos e permite serem utilizadas para uma melhor interpretação de parâmetros usados frequentemente em dinâmica molecular.

Do ponto de vista da metodologia, a teoria do funcional da densidade (DFT) tem sido usada para compreender a geometria dos líquidos iônicos (SUN, 2010 e CHARUSHNIKOVA, 2010), a estrutura vibracional (SOBOTA, 2010-A; XIAO, 2010 e SHUKLA, 2010) e a estabilidade térmica. Líquidos iônicos também já foram estudados a nível molecular com cálculos quânticos a fim de se investigar a melhor conformação dos constituintes do par iônico (PAULECHKA, 2003 e BLOKHIN, 2008), extrair suas propriedades termodinâmicas em estudo utilizando a termodinâmica estatística (BLOKHIN, 2008) e obter as frequências de vibração do par iônico (PAULECHKA, 2008). As frequências vibracionais, tanto para espectros de infravermelho quanto para espectros Raman, também foram obtidas por DFT para o $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ (HEIMER, 2006). Essa teoria também já foi utilizada de forma complementar em um trabalho onde o líquido iônico atuou como eletrólito em baterias de sódio, com o intuito de verificar a estabilidade energética das estruturas (MONTI, 2014), sendo também usada em trabalhos exclusivamente teóricos com a mesma finalidade (MEHDI, 2013). DFT também já foi combinada com cristalografia de raios-X e espectroscopias de infravermelho e Raman para estudar a força das ligações de hidrogênio em diversos líquidos iônicos (KATSYUBA, 2013). Líquidos iônicos atuando como solventes já foram comparados à solventes convencionais em metástase de olefinas por DFT (THOMAS, 2013).

Porém, todos os estudos citados no parágrafo anterior, foram realizados utilizando as espécies no vácuo, e esse tipo de simulação não é apropriado para determinar a energia total ou geometria de um líquido iônico suportado, objeto de estudo do trabalho atual e assunto da próxima seção.

1.2 – Líquidos iônicos suportados

Como dito na seção anterior, líquidos iônicos vêm sendo utilizados em diversas aplicações, dentre elas, uma nova técnica de catálise heterogênea denominada de método *SILP* (do inglês, *supported ionic liquid phase*) (RIISAGER, 2003). Essa inovadora técnica consiste em suportar um líquido iônico na superfície de um sólido poroso para que a fase líquida, o líquido iônico, atue como solvente, membrana ou catalisador.

Nesta seção, a referida técnica será denominada SILP, como mencionado no parágrafo anterior. Porém, encontra-se na literatura, diversas outras nomenclaturas para essa técnica. Os variados nomes são dados de acordo com as aplicações dadas aos líquidos iônicos suportados. Por exemplo, quando o sal suportado atua como catalisador, alguns autores mencionam o nome SILCA (do inglês, *supported ionic catalyst*) (MÄKI-ARVELA, 2006) enquanto que quando atuam como membranas, outros autores chamam de técnica SILM (do inglês, *supported ionic liquid membranes*) (PARK, 2009). Um esquema explicativo desta técnica, em geral é mostrado na figura 1.4.

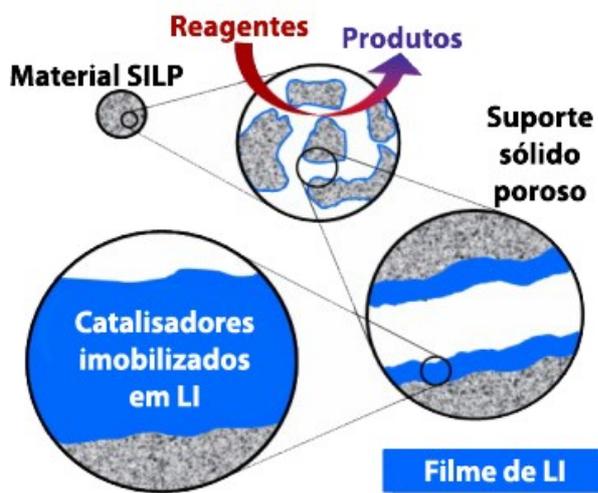


Figura 1.4: Esquema explicativo da técnica SILP. Figura retirada da página <http://www.ltc1.uni-erlangen.de/forschung/supported-ionic-liquid-phase.shtml> e modificada.

Esse método alia as vantagens conhecidas da catálise homogênea, como, a seletividade da reação, com a principal vantagem da catálise heterogênea, que é a facilidade de separação e

recuperação do catalisador e dos reagentes. Aliado à isso, também pode-se tirar proveito das principais vantagens dos líquidos iônicos, como a não volatilidade e a alta capacidade de atuar como solvente (LEMUS, 2011).

A utilização de líquidos iônicos como solventes em catálises heterogêneas não é novidade, uma vez que essa aplicação já foi relatada há mais de duas décadas (CHAUVIN, 1990). Porém, como esses sais fundidos ainda possuem o preço relativamente alto e grandes quantidades desse composto são necessárias para essa aplicação, o emprego dos líquidos iônicos como solventes se torna inviável economicamente. A ideia de suportá-los, além de reduzir o custo desse tipo de sistema, possui todas as outras vantagens mencionadas no parágrafo anterior.

Em um trabalho recente, o conceito de SILP foi examinado e testado para vários suportes e líquidos iônicos (LEMUS, 2011). Foi observado que pode-se criar um sistema com o líquido iônico suportado em um sólido poroso específico para uma dada reação desejada. Essa característica se deve ao fato de que os líquidos iônicos sofrem grandes alterações de suas propriedades quando troca-se o cátion ou o ânion, e assim, uma grande gama de compostos com características diferentes pode ser sintetizada.

Um outro motivo para que a aplicação de líquidos iônicos em fase líquida seja preterido em relação à utilização dos mesmos suportados, é que esses compostos apresentam uma alta viscosidade, logo, quando atuam como solvente podem limitar a transferência de massa da reação, se a mesma ocorrer rapidamente. Esse fato faz com que o processo ocorra na estreita camada de difusão, e não no interior da solução catalisadora. Dessa forma, grande parte do solvente se torna sobressalente (DYSON, 2005). Esse problema de limitação da transferência de massa pode ser corrigido, simplesmente, imobilizando um filme fino de líquido iônico em um suporte poroso de alta área superficial (WASSERSCHIED, 2000). Assim sendo, apenas a fina camada onde a reação ocorre é utilizada no processo. Outras vantagens ao suportar os sais líquidos, são que os catalisadores sólidos são mais estáveis e mais fáceis de serem manuseados do que os líquidos. Os sais fundidos suportados têm a vantagem de fácil separação e reciclabilidade, prevenção da perda da atividade catalítica devido à agregação, possibilitando uma maior reutilização dos catalisadores, e potencial para o desenvolvimento de processos contínuos (BURGUETE, 2008; GADENNE, 2004; SHEN, 2005).

Em catálises heterogêneas com o líquido iônico suportado no sólido poroso, pode acontecer do suporte em questão já ser cataliticamente ativo. Nesse caso, o líquido iônico atuará como uma membrana seletiva, direcionando os reagentes para o sítio ativo do suporte, influenciando a seletividade global da reação (RIISAGER, 2003).

A técnica de suportar líquidos iônicos foi utilizada pela primeira vez em 1998 (CHO,1998), em um trabalho onde o LI suportado atuou como uma membrana em reações de hidrogenação. De lá para cá, a metodologia SILP já foi usada em diversas aplicações. Foram publicados trabalhos onde o líquido iônico atuou como uma membrana, revestindo enzimas em reações de bio-transformação (LOZANO, 2007), dissolvendo complexos organometálicos catalisadores (RIISAGER, 2003) e como membrana na separação de gases (BRANCO, 2002). Também já foi aplicada dissolvendo catalisadores, os quais agiram em uma reação de hidroformilação (MEHNERT, 2002-a). Um esquema representativo da diversidade dessas aplicações pode ser visto na figura 1.5.

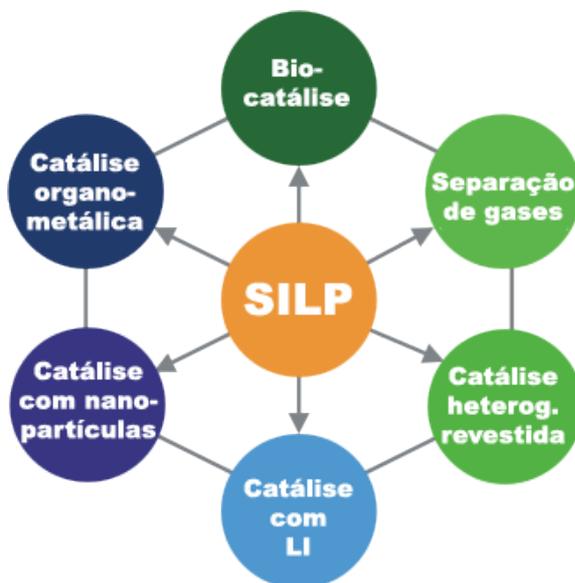


Figura 1.5: Esquema ilustrado das aplicações da tecnologia SILP.

Figura retirada da página <http://www.silp-technology.com/index.shtml> e modificada.

Do ponto de vista macroscópico, a imobilização dos líquidos iônicos nas matrizes sólidas pode ocorrer de várias formas distintas, como por exemplo, por impregnação, ancoragem ou sol-gel.

Três caminhos distintos de impregnação já foram publicados na literatura. No primeiro, o líquido iônico foi impregnado ao sólido com excesso de solução, com posterior lavagem do suporte para a remoção do excesso do sal líquido (EK, 2001). O segundo método foi a impregnação do LI diluído em acetona (MEHNERT, 2002-a; MEHNERT, 2002-b). A terceira forma foi imergir o suporte sólido em líquido iônico diluído em acetona, com posterior remoção do excesso do solvente (MÄKI-ARVELA, 2006; DING, 2010). O método da ancoragem baseia-se na reação de um dos íons do LI modificado por grupamentos alcóxidos na superfície do suporte. Esse método é utilizado quando a impregnação do líquido iônico degrada a estrutura da matriz sólida (PAUN, 2008; KUMAR, 2006). No método sol-gel, a matriz sólida cresce em meio de LI. Segundo dados publicado na literatura, neste método, o líquido iônico sofre ligeira diminuição da sua mobilidade (LE BIDEAU, 2007; NÉOUZE, 2006).

Vários métodos de imobilização de líquidos iônicos em suportes porosos tiveram seus mecanismos estudados com resultados experimentais de ^{27}Al RMN, ^{29}Si RMN e difratogramas de Raios-X mostrando que o método utilizado para se realizar a imobilização do sal fundido sobre o suporte altera a ancoragem das moléculas do líquido, alterando assim, as características de um mesmo sistema (VALKENBERG, 2001 e VALKENBERG, 2002). Sobota et al. suportou filmes finos de ((BMIM) (Tf₂N)) em uma superfície plana de alumina bem ordenada em NiAl (110) (SOBOTA, 2010-A). Nesse trabalho, o autor verificou o crescimento, a orientação, a conformação e o mecanismo de interação do líquido iônico com a superfície. Além de simular o espectro vibracional na região do infra-vermelho para comparar com os resultados obtidos anteriormente. Em um artigo seguinte, a interação de (BMIM) (Tf₂N), suportado na mesma alumina do trabalho anterior, com nanopartículas de Pd foi investigada sugerindo que a afinidade desse líquido iônico com a superfície aconteça pelo grupo SO₂ (SOBOTA, 2010-B).

Do ponto de vista da escala atômica, a imobilização dos líquidos iônicos sobre esse suporte poroso pode ser conseguida de duas maneiras diferentes, por ligação covalente entre o LI e o suporte ou por através de fisissorção, seja pelas forças de dispersão, van der Waals, seja por dipolo. A ancoragem desses compostos pela fisissorção exige menos esforço sintético. No entanto, sua película se torna mais susceptível de ser removida do suporte, na presença de solventes polares num sistema bifásico líquido-líquido. Em ambos os casos, um material

sólido é obtido com a espessura da película, na faixa de alguns nanômetros (RIISAGER, 2005).

Líquidos iônicos suportados, desde que em filmes ultrafinos (poucas camadas), adquirem características do suporte sólido. Esse resultado foi mostrado tanto por trabalhos experimentais quanto teóricos. Experimentalmente, observou-se que, em até poucas camadas, o sal se adsorve na superfície do sólido com um arranjo tipo sólido (LIU, 2006; BOVIO, 2009). A mesma observação foi feita em um estudo utilizando dinâmica molecular (SHIMIZU, 2011). Esse trabalho mostrou que para filmes ultrafinos de LI suportado, o mesmo adquiria características de sólido, passando a integrar o suporte. Porém, quando se aumentava essa camada de líquido iônico, transformando o filme ultrafino em um filme mais espesso, as camadas do sal mais afastadas da superfície conservavam as suas características originais. Baseado nesses resultados, esse trabalho irá usar a metodologia de cálculos para o estado sólido para realizar os cálculos com os modelos de filmes ultrafinos de líquido iônico adsorvido. O número de trabalhos por ano sobre esse assunto pode ser visto na figura 1.6.

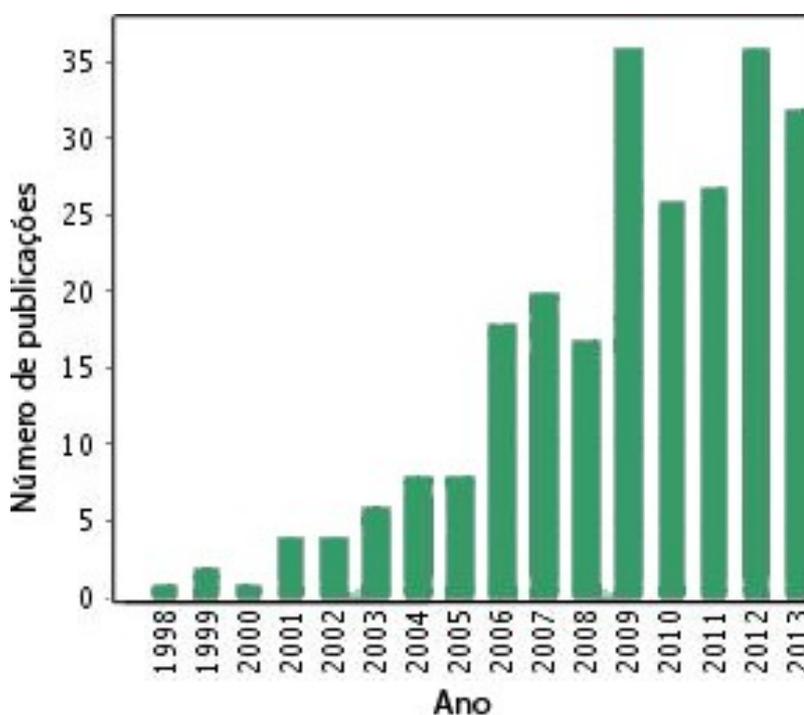


Figura 1.6: Número de publicações com líquidos iônicos suportados por ano. Dados retirados da página <http://apps.webofknowledge.com/> em 10/11/2013.

Embora seja numa quantidade notavelmente menor que com os líquidos iônicos puros, a DFT também já foi utilizada para estudar as propriedades desses sais suportados. Em um trabalho dessa natureza, a teoria do funcional da densidade foi utilizada de forma complementar a um trabalho experimental, onde catalisadores de Grubbs foram imobilizados em líquidos iônicos suportados (SCHOLZ, 2011). Em um trabalho exclusivamente teórico, a DFT foi usada para investigar a captura de CO₂ por uma membrana de LI suportado. Foram utilizados quatro tipos de ânions para o mesmo cátion nesse trabalho, e foi verificado que o ânion possui uma forte influência nas propriedades microscópicas dos líquidos iônicos suportados em MOF (do inglês, *Metal Organic Framework*) (GUPTA, 2012).

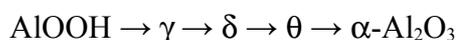
Porém, os trabalhos que fizeram uso da teoria do funcional da densidade para estudar líquidos iônicos suportados, realizaram seus cálculos com modelos de *cluster* ou com as moléculas no vácuo, utilizando conjuntos de funções de base de ondas localizadas. Assim como mencionado na seção 1.1, essa metodologia não é adequada para fazer cálculos quânticos para LI suportados. Como também já foi mencionado, esse tipo de sal suportado se comporta como sólido. Sendo assim, deve-se calcular as propriedades eletrônicas dessas estruturas com DFT, com condições de contorno periódicas contendo as simetrias e demais propriedades inerentes à física do estado sólido, que serão explicados no capítulo 4.

1.3 – γ - Al_2O_3

Dentre os vários tipos de suportes catalíticos existentes disponíveis para uso da técnica SILP, um dos mais importantes industrialmente é o óxido de alumínio, também conhecido como alumina. Esse composto possui a fórmula molecular Al_2O_3 .

Aluminas, ou ainda mais amplamente, materiais que possuem alumínio, apresentam significativa 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 contendo esse metal para produção de cosméticos. Esmeralda, safira e rubi são formas cristalinas de alumina, coloridas por várias impurezas, e são 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 apesar de serem formas de transição, não são meta-estáveis. Esses óxidos são relativamente estáveis, tanto que são utilizados 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 α - Al_2O_3 (alfa-alumina), ou corundum. O esquema abaixo mostra as fases de transição em que a alumina passa durante a calcinação citada.



Onde as letras γ (gama), δ (delta) e θ (teta) representam as fases da calcinação, que são as chamadas aluminas de transição.

Dentre as aluminas de transição, a que mais se destaca industrialmente é a fase γ . Sua temperatura de obtenção na citada calcinação encontra-se na faixa de 350 a 1000 °C, quando é formada a partir de precursores cristalinos (LATELLA, 1997), ou 1200 °C a partir de precursores amorfos (CHOU, 1991).

A γ - Al_2O_3 (gama-alumina) é um material semicondutor de grande importância

industrial. Um exemplo das inúmeras aplicações é sua utilização como suporte catalítico automotivo e industrial, como por exemplo, na catálise do refinamento do petróleo (TUNG, 1964; KNÖZINGER, 1978; OBERLANDER, 1984; WEFERS, 1990). A explicação para a γ - Al_2O_3 ser tão importante industrialmente se baseia no fato de esse óxido combinar algumas características texturais importantes. Um aspecto físico importante desse sólido é o alto grau de porosidade de sua estrutura. Essa qualidade confere ao óxido uma grande área superficial, que é uma característica importante na catálise heterogênea, uma vez que quanto maior essa propriedade, melhor é a dispersão de sítios catalíticos do catalisador suportado. Além desses aspectos físicos, a γ - Al_2O_3 também apresenta íons Al^{3+} expostos em sua superfície, que garantem uma boa reatividade para o óxido. Essas qualidades é que fazem da γ - Al_2O_3 um excelente suporte para catalisadores, ainda que sua instabilidade química e térmica, quando comparada com outros suportes, representem um ponto crítico para algumas aplicações catalíticas, como por exemplo, no processo Fischer-Tropsch (DRY, 1996; BIANCHI, 2001). Os problemas mais comuns nesse caso são: 1) a dissolução da gama-alumina durante a preparação do catalisador suportado (normalmente em meios aquosos), 2) a reidratação da gama-alumina durante a aplicação do catalisador, devido à produção de água no processo Fischer-Tropsch, e 3) a degradação térmica no passo de regeneração do catalisador.

Apesar das instabilidades relatadas, a gama-alumina é aplicada em diversos segmentos, como por exemplo, em catálise, adsorção, separação e no armazenamento de energia (LOOI, 2011). Existem atualmente mais de 3500 patentes sobre gama-alumina, número que mostra a relevância industrial e tecnológica desse óxido. Assim como feito na seção 1.1, um gráfico com os maiores depositantes de patentes com esse composto foi feito, e está mostrado na figura 1.7. Nele pode ser visto que os setores industriais em que esse suporte é mais aplicado são: o automobilístico e o petroleiro. As informações foram retiradas do banco de dados Derwent Innovations IndexSM (<http://apps.webofknowledge.com/>).

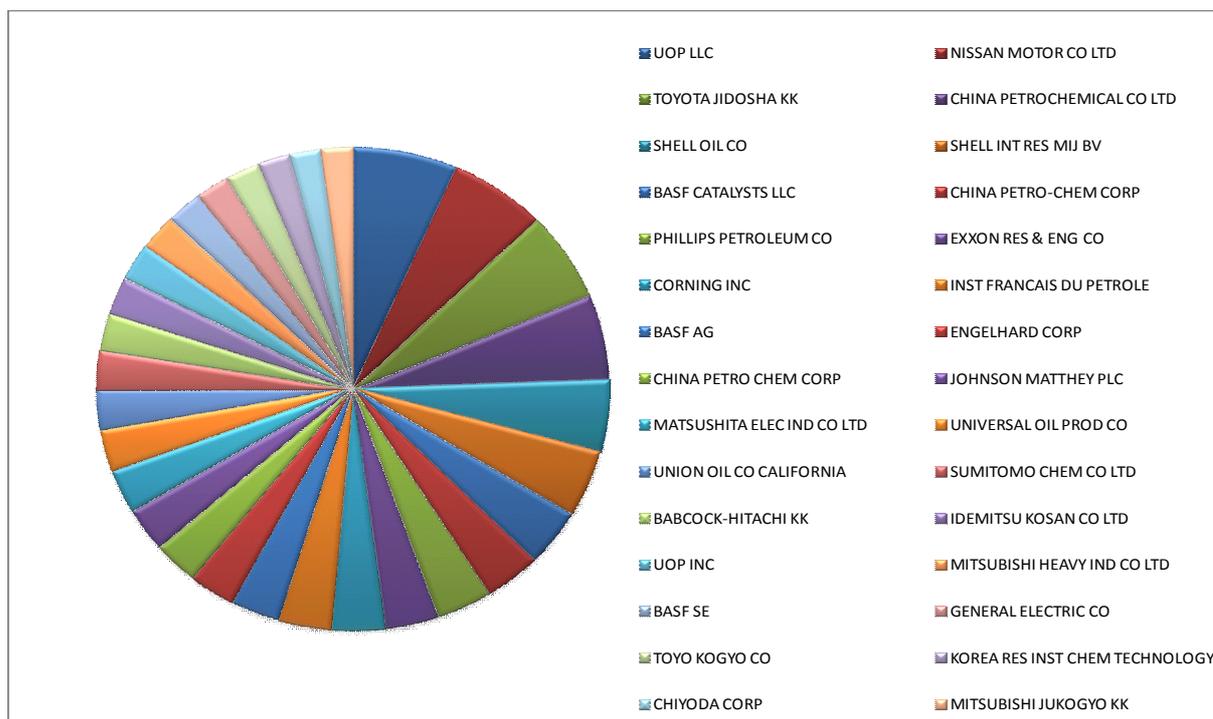


Figura 1.7: Gráfico dos trinta maiores depositantes de patentes com gama-alumina..

Não obstante toda essa importância industrial, a gama-alumina ainda não possui um único modelo estrutural aceito por todos os pesquisadores, talvez por ser uma alumina de transição, o que dificulta reconhecer uma estrutura bem definida. A caracterização estrutural desse óxido é geralmente realizada através de técnicas como a espectroscopia de infravermelho (MORTERRA, 1996; TSYGANENKO, 1996; SOHLBERG, 1999; PECHARROMAN, 1999; PAGLIA, 2004-a), RMN (PAGLIA, 2004-b; SOHLBERG, 1999; PECHARROMAN, 1999; GONZÁLEZ-PEÑA, 2001), difração de raios-X (XRD) (PAGLIA, 2004-b; SOHLBERG, 1999; GONZÁLEZ-PEÑA, 2001), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (PAGLIA, 2004-a; REN, 2004) e método de BET (PAGLIA, 2004-a; GONZÁLEZ-PEÑA, 2001).

O primeiro modelo estrutural de gama-alumina foi publicado em 1935 (VERWEY, 1935). Nele o autor define a estrutura do óxido como uma célula cúbica do tipo espinélio contendo 56 sítios iônicos arranjados de maneira com que estivessem 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. Essas vacâncias surgem como compensação de carga, uma vez que o que difere um espinélio perfeito de um defeituoso é a presença ou não de cátions $^{2+}$ na

estrutura. Como o espinélio defeituoso não possui cátions $+2$, ele não pode ter 32 ânions e 24 cátions (como um espinélio perfeito), pois dessa forma ele ficaria com carga positiva. Então, para satisfazer a estequiometria, esse arranjo estrutural apresenta vacâncias catiônicas.

Ainda sobre a estrutura da gama-alumina, alguns autores dizem que quando esta é derivada de uma alumina amorfa, sua estrutura tende a ser uma rede cúbica (CHOU, 1991; LEVIN, 1997; PLUMMER, 1958; MCPHERSON, 1973; MCPHERSON, 1980). Tanto essa rede cúbica (SINHA, 1957; ZHOU, 1991; WANG, 1998) quanto a distorção tetragonal (WILSON, 1979; WILSON, 1980) são encontradas na estruturas de gama-alumina derivadas de boehmita e de gibsitita.

No entanto, outros estudos propuseram a existência de apenas uma estrutura tetragonal (PAGLIA, 2004-a; PAGLIA, 2004-b; TSUCHIDA, 1980). Recentemente, foi reportada a obtenção de uma gama-alumina tetragonal obtida a partir de uma boehmita altamente cristalina, em torno de 450-750°C (PAGLIA, 2004-a). Uma redução da distorção tetragonal pode ser produzida pelo aumento da temperatura, mas em nenhum momento é obtida uma fase cúbica de gama-alumina. Uma nova fase foi identificada com os cations ordenados acima de 750°C, designada como γ' - Al_2O_3 , que se aproxima da estrutura da δ - Al_2O_3 acima de 900°.

Deve-se salientar que existem algumas discrepâncias no que diz respeito à fase δ , que é geralmente uma fase intermediária entre as fases γ e θ . Alguns estudos relatam que não existe nenhuma diferença distinta entre as fases δ e γ (WILSON, 1980; FRENCH, 1998). Contudo, a principal diferença está no arranjo dos átomos de Al: as vacâncias são distribuídas entre sítios octaédricos e tetraédricos na gama-alumina, enquanto eles estão situados apenas em sítios octaédricos na delta-alumina.

Quanto à discussão estrutural do ponto de vista na escala atômica, destacam-se três modelos de célula unitária. O primeiro deles, cronologicamente, é também o mais citado dos três, com mais de 160 menções em outras publicações (KROKIDIS, 2001). Esse modelo foi obtido através da simulação da calcinação da boehmita, levando esse oxihidróxido até a alumina mais estável termodinamicamente, passando pelas estruturas de transição. Esse padrão teórico para a γ - Al_2O_3 possui uma estrutura monoclínica de grupo espacial $P2_1/m$, com 40 átomos (oito unidades do óxido de alumínio) e uma sub-rede FCC de oxigênios, derivada da boehmita (RAYBAUD, 2001). A calcinação citada é do tipo topotática em relação à sub-rede de oxigênios, isso é, durante o processo, a sub-rede permanece inalterada. Essa

propriedade da calcinação, faz com que as posições catiônicas da gama-alumina fiquem restritas à apenas duas geometrias, tetraédricas e octaédricas, devido à formação de vacâncias ocasionadas pela saída de água a medida que a calcinação progride. Neste 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 baseado nesse estudo com a proporção de um quarto das posições catiônicas sendo tetraédricas. Essa estrutura divergia do consenso sobre a estrutura desse óxido ser um espinélio defeituoso, divergência essa que não ocorreu no modelo exposto no próximo parágrafo.

Seguindo a ordem cronológica, o segundo modelo teórico destacado da gama-alumina foi proposto no mesmo ano que o modelo citado no parágrafo anterior (GUTIÉRREZ, 2001). Apenas para comparação, esse trabalho foi citado pouco mais de 20 vezes. Nesse estudo, o autor partiu da estrutura tipo espinélio, com uma célula cúbica com simetria FCC e 56 átomos, 8 átomos de magnésio nas posições tetraédricas, 16 de alumínio nas posições octaédricas e 32 de oxigênio em uma sub-rede FCC. Então, o autor substituiu os átomos de Mg por átomos de Al, ficando com uma estequiometria $Al_{24}O_{32}$. O ponto chave foi notar que a célula primitiva possuía 14 átomos, com a fórmula química Al_6O_8 . Em seguida, foram empilhadas três destas células primitivas uma sobre a outra, obtendo assim uma célula com 18 e 24 átomos de Al e O, respectivamente. Para obter a estequiometria correta, foi preciso remover dois átomos de Al. Dessa forma, chegou-se a uma célula com 40 átomos, contendo 8 unidades de Al_2O_3 . Como as duas vacâncias geradas podiam estar tanto em geometria octaédrica, OO, quanto em posições tetraédricas, TT, ou ainda, podiam estar em posições alternadas, OT, chegou-se a um total de 153 combinações (aproximadamente, 66 OO, 72 OT, e 15 TT). Analisando essas configurações, o autor descobriu que existiam apenas 14 configurações não equivalentes, 4 OO, 6 TO e 4 TT. O próximo passo deste trabalho foi analisar energeticamente e eletronicamente as 14 estruturas para fornecer o melhor modelo, numa estrutura do tipo espinélio, com 40 átomos e duas vacâncias em posições octaédricas, mais distantes possíveis uma da outra.

O terceiro modelo teórico mencionado para a estrutura de gama-alumina foi proposto poucos anos depois dos citados anteriormente (PAGLIA, 2003). Para comparar com o primeiro (KROKIDIS, 2001), ele foi citado por cerca de 70 trabalhos. Nessa proposta de célula unitária, o autor se baseou em difrações de nêutrons, microscopia eletrônica de transmissão e experimentos de RMN para propor um modelo tetragonal para a gama-alumina

derivada da boehmita, com grupo espacial $I4_1/amd$ ao invés de $Fd\bar{3}m$. Segundo o autor, também foi demonstrado que o modelo estrutural para o óxido em estudo não pode ser obtido se os cátions estiverem restritos à posições de espinélio.

Uma comparação entre os modelos teóricos da célula unitária de gama-alumina pode ser observada na figura 1.8 (LOYOLA, 2010).

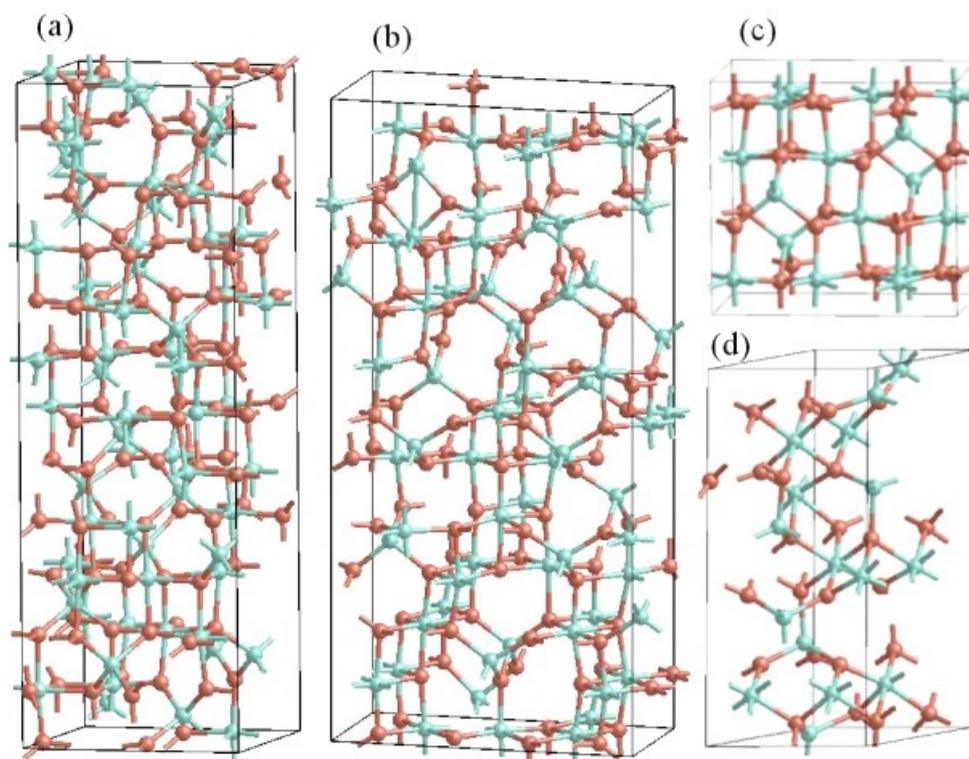


Figura 1.8: Células unitárias dos diferentes modelos estruturais de gama-alumina. As estruturas são o $f\bar{d}3m$ (a) e $I4_1/amd$ (b) (PAGLIA, 2005; PAGLIA, 2004), $P2_1/m$ (c) (KROKIDIS, 2001; DIGNE, 2004), e o modelo de espinélio defeituoso (d) (GUTIÉRREZ, 2001; MENÉNDEZ-PROUPIN, 2005).

Dos modelos de bulk supracitados, o mais importante é o proposto por Krokidis (KROKIDIS, 2001), e o modelo de superfície mais adotado é baseado nesse mesmo modelo (DIGNE, 2002). O modelo de hidratação proposto nesse trabalho foi feito obtendo curvas de energia de Gibbs para todos os graus de hidratação possíveis para as superfícies (100) e (110). Entretanto, os cálculos feitos para a obtenção da energia de Gibbs para as moléculas de água não consideraram a contribuição vibracional das mesmas. Essa correção só foi feita posteriormente, com o mesmo modelo de célula unitária (FERREIRA, 2013). Esse trabalho

evidenciou que a contribuição vibracional para moléculas deve ser considerada, uma vez que os modelos de superfície hidratada obtidos foram discrepantes em relação aos modelos publicados anteriormente.

2 – OBJETIVOS

A presente tese possui dois objetivos principais. O primeiro deles é a investigação das interações presentes na adsorção de filmes ultrafinos do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ sobre a superfície da gama-alumina, em um nível atomístico, através da simulação da estrutura eletrônica desses sistemas. O intuito desse objetivo é extrair informações sobre a interface sólido-líquido formada por essa adsorção, além de propriedades macroscópicas desses sistemas. O segundo objetivo desse trabalho é estudar a degradação do líquido iônico suportado em gama-alumina, experimental e teoricamente, para que se possa, futuramente, tentar prever a temperatura e o mecanismo de degradação para outros sistemas de mesma natureza.

A simulação computacional desses sistemas será realizada por cálculos DFT com condições de contorno periódicas para estudar a interação entre o líquido iônico e o suporte. A compreensão dessa interação pode ajudar a prever propriedades e prever se os sistemas estudados têm potencial para se tornarem materiais catalíticos eficientes, e, em caso afirmativo, em quais reações e condições, já que líquidos iônicos suportados têm como característica, grande seletividade. Para a obtenção desses resultados, os líquidos iônicos serão adsorvidos nas superfícies de gama-alumina, tanto a (100) quanto a (110). Ainda serão realizadas análises eletrônicas, geométricas, energéticas, de transferência, de densidade de carga e da natureza da interação das espécies.

Para se estudar a degradação do sal fundido, serão realizados experimentos de termogravimetria e de espectroscopia vibracional. Esses experimentos também serão simulados computacionalmente a fim de realizar uma comparação direta com dados experimentais com o intuito de validar os modelos criados e de auxiliar na interpretação dos dados obtidos experimentalmente. As reações propostas para essa parte do trabalho terão como produto a superfície fluoretada do óxido.

3 – METODOLOGIA

O exposto trabalho pode ser dividido em duas partes: uma parte experimental, menor, e uma parte teórica, majoritária. Entretanto, embora tenha sido uma parte diminuta do presente estudo, os resultados experimentais foram relevantes nos trabalhos teóricos. Baseado nos resultados termogravimétricos, foi possível definir com segurança uma faixa de temperatura, e conseqüentemente o grau de hidratação superficial, para que fosse realizado o estudo de adsorção do filme ultrafino de líquido iônico sobre a superfície. E devido aos resultados termogravimétricos e os espectros vibracionais obtidos foi possível sugerir propostas para as reações de degradação, utilizadas na simulação da degradação térmica do líquido iônico suportado.

3.1 – Metodologia experimental

3.1.1 – Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TGA) foram obtidas em um aparelho Shimadzu DTG-60. As amostras líquidas (líquido iônico puro) e sólidas (líquidos iônicos suportados) foram cedidas pelo CENPES/PETROBRAS e as amostras sólidas continham 20% da massa de líquido iônico. As análises foram feitas com as amostras variando bastante em massa, sendo aquecidas em uma taxa de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 900°C em uma atmosfera inerte, de nitrogênio, e oxidante, de ar, ambas em uma taxa de fluxo de 100mL/min.

3.1.2 – Análises espectroscópicas na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando um aparelho FT-IR BOMEM MB 102, na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Todas as amostras foram devidamente suportadas em pastilhas de KBr e uma boa relação sinal-ruído foi obtida usando resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 64 acumulações.

3.2 – Metodologia teórica

O primeiro passo desse estudo foi escolher qual dos diversos tipos de líquidos iônicos seria adsorvido em gama-alumina. O primeiro critério utilizado para essa escolha foi o cátion presente no sal, e, dada a importância da família dos líquidos iônicos imidazólicos, o cátion escolhido foi o $[C_4C_1Im]^+$ (SUÁREZ, 1996). Dentre os ânions, optou-se por utilizar o $[BF_4]^-$, pois apresenta uma menor quantidade de átomos e, por isso, um volume menor. Essas características foram determinantes devido ao grande número de átomos utilizados para descrever os modelos para a superfície do suporte. A quantidade de átomos da célula da gama-alumina ainda precisou ser duplicada para suportar o líquido iônico, menor em relação aos outros da mesma família, e que seria quadruplicada se o ânion escolhido tivesse um volume maior. Por esse motivo, a escolha de um líquido iônico com um volume maior resultaria em uma impossibilidade de realizar alguns cálculos de pós-processamento desenvolvidos nesse estudo.

Como consequência da escolha do ânion, o líquido iônico escolhido foi o $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$, cujo nome é 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato. Esse líquido iônico também é utilizado pela PETROBRAS para estudar experimentalmente líquidos iônicos suportados. A Figura 3.1 mostra a estrutura molecular do líquido iônico escolhido.

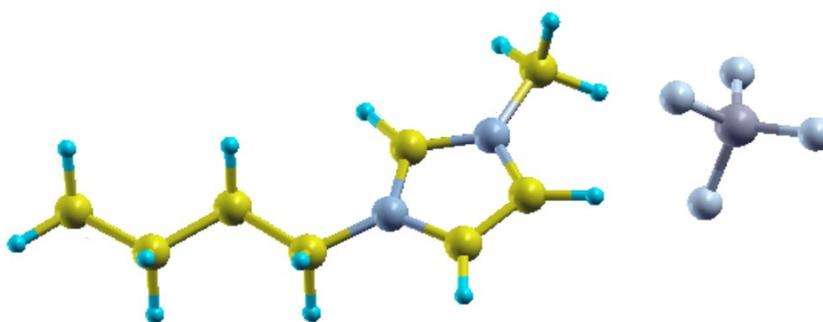


Figura 3.1: Estrutura molecular do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$. Onde os átomos de carbono são representados pelas esferas amarelas, os de nitrogênio, pelas cinzas, os hidrogênios pelas azuis, no cátion. No ânion, o átomo de Boro está representado pela esfera maior e os átomos de flúor, pelas menores.

Quanto aos cálculos quânticos de estrutura eletrônica presentes nesse trabalho, todos foram realizados utilizando o pacote de *softwares* Quantum ESPRESSO (BARONI, 2001). O Quantum ESPRESSO é um pacote de *softwares* livres, distribuídos sob a licença pública geral GNU GPL (do inglês, General Public License), cujos programas permitem calcular, dentre outras coisas, a energia total, a densidade de cargas e a estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Esse pacote utiliza a teoria do funcional da densidade (DFT), condições periódicas de contorno e a base de ondas planas para realizar os cálculos de estrutura eletrônica. Os cálculos foram realizados utilizando a aproximação do gradiente generalizado (do inglês, GGA) para simular o potencial de troca e correlação e a aproximação do pseudopotencial para descrever os elétrons de caroço, sendo que os mesmos foram do tipo ultrasuaves. Todas essas aproximações e teorias serão detalhadas no capítulo seguinte.

Como explicitado no capítulo anterior, os objetivos principais desse trabalho foram o estudo teórico da simulação do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ sobre a superfície de gama-alumina e o estudo da simulação da degradação desse líquido iônico suportado. Porém, quando foi proposta a reação de degradação para que o mesmo pudesse ser simulado, ficou evidenciado que um estudo da fluoretação da superfície precisava ser realizado. Dessa forma, os estudos teóricos se dividiram em três partes: A adsorção do líquido iônico sobre as superfícies de gama-alumina, a fluoretação da superfície de gama-alumina e a simulação da degradação térmica do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ suportado em gama-alumina.

Como as citadas superfícies envolvem os cortes cristalográficos (100) e (110), o estudo da simulação da adsorção do líquido iônico foi realizado em ambas. Entretanto, como a superfície (110) é mais abundante que a (100), cerca de 70 a 83% da superfície equivale a essa direção (BEAUFILS, 1981; NORTIER, 1990), os estudos da fluoretação da superfície e de degradação do líquido iônico suportado foram realizados apenas neste corte cristalográfico.

A seguir, a metodologia utilizada em cada um dos trabalhos teóricos é mostrada:

3.2.1 – Simulação da adsorção do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ sobre a superfície (100) da gama-alumina

Para simular a adsorção do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ sobre a superfície (100) da gama-alumina, foram utilizados pseudopotenciais ultrasuaves do tipo Vanderbilt com a aproximação do gradiente generalizado do tipo GGA-PBE. O valor de energia de corte utilizado foi de 40Ry para os cálculos de otimização e 50Ry para os de pós-processamento. A amostragem de pontos-k utilizada foi de 2x1x1 para os cálculos de otimização e 4x2x2 para os de pós-processamento.

O modelo para a superfície (100) usado neste trabalho possui 40 átomos, excluindo os átomos das hidroxilas superficiais, e a camada de vácuo utilizada foi de 12Å. A célula unitária precisou ser propagada para que as dimensões do suporte fossem suficientes para se ajustarem à estrutura molecular do líquido iônico estudado. A camada de vácuo (12Å), a espessura do *slab* (6Å) e o número de átomos congelados (20 por célula unitária) foram mantidos durante todos os cálculos de otimização da estrutura.

A análise gráfica da DOS (sigla em inglês para Densidade de Estados) foi realizada pelo *software* edosv (do inglês, *Electronic Density of States Viewer*), que foi construído dentro do próprio grupo GFQSI e encontra-se disponível para download no endereço eletrônico <http://qe-forge.org/gf/project/edosviewer/>.

Os mapas da diferença da densidade de cargas também foram calculados aplicando a equação

$$\rho_{dif}(\vec{r}) = \rho_{LI/sup}(\vec{r}) - \rho_{sup}(\vec{r}) - \rho_{LI}(\vec{r}) \quad (3.1)$$

Onde $\rho_{dif}(\vec{r})$ é a diferença da densidade eletrônica, $\rho_{LI/sup}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica para todo o sistema, $\rho_{sup}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica para a superfície isolada e $\rho_{LI}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica para o líquido iônico isolado. Para as espécies isoladas, foram usadas as geometrias obtidas do sistema inteiro.

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

A análise de Bader (BADER, 1990) foi feita com o intuito de verificar a distribuição de cargas nos átomos da superfície e do líquido iônico. O *software* usado nesse processo consiste em um algoritmo rápido para realizar essa análise numa amostra da densidade de cargas (HENKELMAN, 2006; SANVILE, 2007; TANG, 2009).

Como é sabido, a interação de dispersão não é corretamente descrita pela DFT. Neste trabalho, tal interação foi estimada por um termo empírico incluído no funcional PBE conhecida por PBE-D. Este termo adicional computa o termo de dispersão de energia levando em conta as condições periódicas de contorno por meio de um somatório no espaço real (BARONE, 2009). A energia DFT-D foi então calculada adicionando o termo da energia de dispersão para a energia eletrônica do sistema ($E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}$) (BARONE, 2009). O termo E_{disp} como usado no ESPRESSO é baseado no trabalho de Grimme (GRIMME, 2006).

A energia de adsorção do líquido iônico sobre as superfícies foi calculada usando as energias de referência para a superfície isolada e para os íons isolados, como mostrado abaixo:

$$\Delta E = E_{\text{LI/sup}} - E_{+} - E_{-} - E_{\text{sup}} \quad (3.2)$$

Onde todos os termos foram computados no nível PBE-D. A diferença da energia é uma função da energia do sistema, $E_{\text{LI/sup}}$, a energia da superfície, E_{sup} , a energia do cátion isolado, E_{+} , e a energia do ânion isolado, E_{-} .

As figuras das estruturas mostradas nesta seção foram geradas pelo *software* de visualização tridimensional *XcrysDen* (KOKALJ, 1999).

3.2.2 – Simulação da adsorção do $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$ sobre a superfície (110) da gama-alumina

Para simular a adsorção do líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$ sobre a superfície (110) da gama-alumina, também foram utilizados pseudopotenciais ultrasoft do tipo Vanderbilt com a aproximação do gradiente generalizado do tipo GGA-PBE. O valor de energia de corte utilizado foi de 40Ry para os cálculos de otimização e 60Ry para os de pós-processamento. A

amostragem de pontos-k utilizada foi de 1x1x2 para os cálculos de otimização e 2x2x4 para os de pós-processamento.

O modelo para a superfície (110) utilizado neste estudo também possui 60 átomos, excluindo os átomos das hidroxilas superficiais, e a camada de de vácuo utilizada foi de 12Å novamente. A célula unitária também precisou ser propagada para que as dimensões do suporte fossem suficientes para se ajustarem à estrutura molecular do líquido iônico estudado. A camada de vácuo (12Å), a espessura do *slab* (9Å) e o número de átomos congelados (30 por célula unitária) foram mantidos durante todos os cálculos de otimização da estrutura.

Os programas utilizados para o estudo da densidade projetada de estados, análise de Bader e gerar as figuras, a equação para o cálculo da energia de adsorção e as metodologias utilizadas para obter os mapas das densidades de carga, calcular a diferença entre elas e para computar as interações de dispersão foram os mesmos descritos na seção anterior (3.1.1).

3.2.3 – Estudo da simulação da fluoretação da superfície (110) de gama-alumina

Nesta parte do trabalho foi utilizada a mesma energia de corte, a mesma amostragem de pontos-k, a mesma célula unitária e a mesma superfície descrita na seção anterior (3.2.1). Porém, os pseudopotenciais utilizados foram do tipo PAW (do inglês, *Plane Augmented-Wave*) (BLÖCHL, 1994; KRESSE, 1999) com a aproximação do gradiente generalizado do tipo GGA-REVPBE (ZHANG, 1998). A alteração do tipo de pseudopotencial foi necessária, uma vez que é imprescindível para a simulação dos espectros de RMN. O uso de uma outra descrição gradiente generalizado é justificado pela mudança no método utilizado para computar as forças de dispersão. Para essa parte do trabalho, um método com funcional não local, não parametrizado foi utilizado, a vdW-DF (DION, 2004; LANGRETH, 2010).

Assim como nas seções anteriores, os aplicativos para a análise da densidade de cargas e para a geração das figuras das estruturas foram os mesmos.

O programa utilizado para o cálculo dos deslocamentos químicos foi o GIPAW (do inglês, Gauge Including Projector Augmented Waves) (PICKARD, 2001), que utiliza as funções de onda geradas pelos cálculos de estrutura eletrônica do pacote Quantum ESPRESSO. O software utilizado para gerar os espectros de RMN, com os deslocamentos químicos fornecidos pelo GIPAW foi o QuadFit (KEMP, 2009).

Os espectros vibracionais e os valores das energias de Gibbs foram obtidos por aplicativos desenvolvidos pelo GFQSI e até a presente data não estão disponíveis para download. Ambos utilizam os modos vibracionais das frequências de fônons calculadas pelo pacote Quantum Espresso.

As variações da energia livre de Gibbs para as reações de fluoretação foram obtidas através da equação:

$$\Delta G = \sum G_{\text{produtos}} - \sum G_{\text{reagentes}} \quad (3.3)$$

Onde G representa a energia livre de Gibbs para cada composto.

3.2.4 – Estudo teórico da degradação do $[C_4C_1Im]^+ [BF_4]^-$ sobre a superfície de γ -alumina

Para a simulação da degradação do líquido iônico suportado, assim como no estudo da fluoretação da superfície, foram calculados as variações da energia de Gibbs para as reações de degradação através da equação 3.3. Os valores da energia de Gibbs para os produtos e para os reagentes foram obtidos através do mesmo aplicativo citado na seção anterior.

Os cálculos de estrutura eletrônica foram todos realizados fazendo uso de pseudopotenciais ultrasuaves do tipo Vanderbilt com a aproximação do gradiente generalizado do tipo GGA-PBE. Como a superfície (110) é a mais abundante dentre as superfícies do óxido, apenas ela foi utilizada nessa parte do trabalho, o que implica nos mesmos valores tanto para a energia de corte quanto para a amostragem de pontos-k descritos na seção 3.2.2.

4 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Em 1927 o físico austríaco Erwin Schrödinger marcou o início da Mecânica Quântica moderna ao propor a famosa equação que hoje carrega o seu nome, a equação de Schrödinger. Esta equação, ilusoriamente simples, aplica o operador hamiltoniano sobre a função de onda $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ de um determinado sistema, para obter a energia total do mesmo – seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido - e é representada da seguinte forma:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_t \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.1)$$

Onde \hat{H} é o operador hamiltoniano, E_t é a energia total do sistema, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda quântica do sistema e \vec{R} e \vec{r} simbolizam todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente (KOHN, 1999).

A função de onda contém toda a informação necessária para determinar o estado do sistema em estudo, pois ela guarda a localização de cada elétron e núcleo contido nele. Por sua vez, o hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \\ & = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \end{aligned} \quad (4.2)$$

Onde \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 4.1 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 da energia

potencial. Assim, para resolvê-la é preciso, na prática, recorrer a aproximações. Por esse motivo, os físicos e os químicos passaram os últimos 80 anos tentando descobrir formas aproximadas de resolver a equação de Schrödinger.

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 significa 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 uma configuração congelada dos núcleos (PAYNE, 1992).

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema ao tornar as coordenadas \vec{R} das equações 4.1 e 4.2 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 4.1 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:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad (4.3)$$

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 4.3) 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, 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 spin-orbitais, $\psi_i(\vec{r}_i) = \phi_i \sigma$, onde ϕ_i é uma função orbital e σ é uma função de spin. A segunda é que 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 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 spin-orbitais. Tal determinante é conhecido como *determinante de Slater*.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_N) & \Psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.4)$$

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

A energia para a função de onda descrita em (4.4) será dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N J_{ij} - K_{ij} \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \quad (4.5)$$

Onde $h_i = \langle \psi_i(\vec{r}_i) | \hat{h}_i | \psi_i(\vec{r}_i) \rangle$ e 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; $K_{ij} = \left\langle \Psi_i(\vec{r}_i) \left| \left\langle \Psi_j(\vec{r}_j) \left| \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \Psi_i(\vec{r}_j) \right\rangle \right| \Psi_j(\vec{r}_i) \right\rangle$ é chamada de integral de troca, que não possui análogo clássico e aparece como consequência da antissimetrização da função de onda, contribuindo assim, 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 $m_{s_i} = m_{s_j}$.

Os valores para o delta de Kronecker mostram que as integrais de troca só não são nulas entre elétrons de mesmo spin. As integrais de Coulomb, J_{ij} , revelam que é energeticamente desfavorável um elétron ficar próximo ao outro, explicando assim, a repulsão entre os mesmos. Já as integrais de troca vão além: é energeticamente desfavorável elétrons de mesmo spin ficarem próximos.

Realizar a troca dos 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).

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (4.6)$$

Para calcular a energia de correlação deve-se recorrer a outros métodos: os chamados *pós Hartree-Fock*. Porém, esses métodos são altamente custosos computacionalmente, o que os impossibilita de serem aplicados a problemas com muitos átomos, incluindo os cálculos de matéria condensada.

Outra abordagem possível, menos custosa computacionalmente que os métodos *pós Hartree-Fock*, é escrever os componentes da equação (4.1) em termos da densidade de partículas (JONES, 1989). Essa alternativa foi proposta em 1964 pelo químico norte-americano de origem austríaca Walter Kohn, que publicou, juntamente com o seu aluno Pierre Hohenberg, um trabalho no qual apresentavam uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas na densidade eletrônica (HOHENBERG, 1964). Esta densidade, normalmente representada por $\rho(\vec{r})$, mede a probabilidade de encontrarmos um elétron em qualquer ponto de coordenadas do sistema. Essa teoria recebeu o nome de Teoria

do Funcional da Densidade (DFT, na sigla em inglês).

Embora a proposta de escrever a energia em termos da densidade de partículas seja conhecida desde os estudos de Thomas (THOMAS, 1927) e Fermi (FERMI, 1928), foi somente no citado trabalho que veio a demonstração de que as propriedades do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes são funcionais de $\rho(\vec{r})$. Hohenberg e Kohn provaram que todos os observáveis, isto é, todas as grandezas físicas que podem ser medidas para um determinado sistema, podem ser determinadas por $\rho(\vec{r})$, ou seja, são funcionais da densidade eletrônica. Em outras palavras, para que se conheça qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, é necessário que se saiba apenas qual é a sua densidade eletrônica. Aplicando essa teoria na equação 4.2, a energia de um sistema será conhecida pela expressão:

$$E[\rho(\vec{r})]=T[\rho(\vec{r})]+U[\rho(\vec{r})]+\int d^3r \rho(\vec{r})v(\vec{r})=T[\rho(\vec{r})]+U[\rho(\vec{r})]+V[\rho(\vec{r})] \quad (4.7)$$

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

Hohenberg e Kohn também propuseram nesse trabalho os dois teoremas básicos da Teoria do Funcional da Densidade:

Teorema 1: o potencial externo sentido pelos elétrons ($v(\vec{r})$) na equação 4.7) é funcional unívoco da densidade de partículas $\rho(\vec{r})$;

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 $\rho(\vec{r})$ e minimizando este funcional, obter-se-á a densidade de partículas do estado fundamental do

sistema. Feito isto, pode-se calcular, em princípio, qualquer outra propriedade do sistema a partir desta densidade.

Entretanto, a minimização explícita do funcional da energia, na prática, não é trivial. Para isso, escreve-se o termo $T[\rho(\vec{r})]$ como:

$$T[\rho(\vec{r})]=T_s[\rho(\vec{r})]+T_c[\rho(\vec{r})] \quad (4.8)$$

Onde $T_s[\rho(\vec{r})]$ representa a energia cinética de partículas não interagentes e $T_c[\rho(\vec{r})]$ descreve a correlação eletrônica (KOHN, 1999).

Embora não se conheça a forma explícita de $T_s[\rho(\vec{r})]$ como um funcional de $\rho(\vec{r})$, essa entidade pode ser facilmente expressa em termos de orbitais $\phi_i(\vec{r}_i)$ de um sistema não interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. Como todos os $\phi_i(\vec{r}_i)$ são funcionais de $\rho(\vec{r})$, então pode-se reescrever a equação 4.7 como:

$$E[\rho(\vec{r})]=T_s[\{\phi_i[\rho(\vec{r})]\}] + U_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] \quad (4.9)$$

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* (CAPELLE, 2006).

A equação 4.9 é formalmente exata. Sua condição de minimização é:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \\ &= \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.10)$$

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 ϕ_i , não é possível fazer a minimização direta de (4.9) com relação a $\rho(\vec{r})$. Assim, faz-se necessário recorrer a um esquema proposto em 1965, por Kohn e Sham (KOHN, 1965).

4.1.1 – Equação de Kohn-Sham

O problema consistia em determinar a densidade eletrônica do sistema em que elétrons interagem entre si. A ideia então foi construir um sistema de elétrons fictícios, no qual os mesmos não interagissem uns com os outros, mas cuja densidade fosse igual à densidade do sistema original. Para isso, os elétrons fictícios são emergidos em um potencial efetivo, o potencial de Kohn-Sham, $v_s(\vec{r})$, escolhido de forma a que esta condição seja satisfeita.

Dessa forma, a condição de minimização será dada simplesmente por:

$$0 = \frac{\delta E}{\delta \rho_s(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho_s(\vec{r})} + v_s(\vec{r}) \quad (4.11)$$

Escolhendo $v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$, a solução da equação (4.11) será $\rho_s(\vec{r}) \equiv \rho(\vec{r})$ e esta se torna equivalente a equação (4.10). Assim, é possível calcular a energia do sistema através de:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s^{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (4.12)$$

Que é conhecida como equação de Kohn-Sham.

Onde os orbitais $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ são conhecidos como orbitais de Kohn-Sham e o potencial $v_s(\vec{r})$, como potencial de Kohn-Sham. $v_s(\vec{r})$ é formado pela soma de três termos, $v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$. O primeiro representa o potencial externo, que numa molécula ou num sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos. O segundo, o potencial de Hartree, já presente na teoria de Thomas-Fermi, leva em consideração a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação. Claramente, o problema agora é encontrar boas aproximações para este termo.

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.

4.1.2 – Potencial de troca e correlação

Como pode ser visto na equação 4.11, a solução da equação de Kohn-Sham depende do conhecimento do potencial de troca e correlação, $v_{xc}(\vec{r})$. E conforme já foi discutido, embora o teorema de Hohenberg-Kohn garanta sua existência como um funcional da densidade de partículas, sua forma explícita não é conhecida. Dessa forma, é necessário recorrer a aproximações.

A aproximação mais simples para o potencial de troca e correlação, $v_{xc}(\vec{r})$, é a aproximação da densidade local (LDA, sigla em inglês para *Local Density Approximation*), proposta por Kohn e Sham (KOHN, 1965). A LDA está baseada no paradigma mais utilizado em Física do Estado Sólido, o gás homogêneo de elétrons, um sistema idealizado onde os núcleos atômicos são substituídos por uma carga positiva contínua e constante. Nesta aproximação, o sistema eletrônico é construído assumindo que a energia de troca e correlação por elétron no ponto \vec{r} seja igual àquela de um gás de elétrons. $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, é igual, portanto, à energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade (VIANNA, 2004). Com esta aproximação, as equações de Kohn-Sham se tornam um pouco mais difíceis de serem resolvidas do que o átomo de hidrogênio, que é um sistema simples.

Apesar da sua simplicidade, a LDA dá resultados espantosos. Para sistemas finitos, átomos e moléculas, a precisão é equivalente à do método de Hartree-Fock, uma teoria muito precisa, porém, mais pesada do ponto de vista computacional. 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, $\nabla\rho(\vec{r})$. Tal aproximação é conhecida como GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês *Generalized Gradient Approximation*) (PERDEW, 1977), que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r \quad (4.13)$$

Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam na escolha da função $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$. Atualmente, os GGAs mais populares são o PBE (PERDEW, 1996), PW91 (PERDEW, 1992) 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).

4.1.2.1 – GGA-PBE

A aproximação do gradiente generalizado (GGA) do tipo PBE foi proposta em 1996 como uma simples derivação de uma GGA simples, em que todos os parâmetros são constantes fundamentais, exceto os da densidade local de spin (PERDEW, 1996). A sigla PBE significa a junção das iniciais dos autores desta aproximação (Perdew, Burke e Ernzerhof).

Como mencionado anteriormente, a aproximação do gradiente generalizado pode ser escrita na forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r \quad (4.13)$$

E, como mencionado também, os diferentes tipos de GGA diferem entre si na escolha de $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$.

A aproximação do gradiente generalizado do tipo PBE é calculada pela expressão:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\epsilon_X^{unif}(\rho(\vec{r})) F_{XC}(r_s, \zeta, s)) d^3r \quad (4.14)$$

Onde o termo $\epsilon_X^{unif}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula em um gás homogêneo de elétrons e $F_{XC}(r_s, \zeta, s)$ é o fator que descreve a não linearidade do sistema, r_s o raio local, ζ a polarização relativa de spin e s um gradiente adimensional.

4.1.2.2 – GGA-revPBE

Dois anos após a publicação da aproximação do gradiente generalizado do tipo PBE, onde os autores diziam que nesse GGA “todos os parâmetros são constantes fundamentais, exceto os da densidade local de spin”, um outro trabalho, questionando essa afirmação foi publicado (ZHANG, 1998). Nele, os autores mencionam que a constante k , presente no fator F_{XC} da equação 4.14 e definido como 0,804 no trabalho original, possui flexibilidade no funcional de troca, e isso tornaria a afirmação acima inverídica.

Os autores do trabalho em questão, não somente questionam a frase, como também propõem um novo valor para a constante k , 1,245. Essa alteração, segundos resultados mostrados na publicação, é capaz de tornar o funcional PBE dez vezes melhor, em resultados de energias atômica e de atomização molecular. Esse novo funcional foi chamado de revPBE.

4.2 – Teoria do estado sólido

4.2.1 – Condições de contorno periódicas

Um sólido, geralmente, é definido por sua estrutura interna. As posições espaciais e a interação entre seus constituintes definem suas propriedades macroscópicas. Em relação a sua estrutura, um sólido pode ser definido como cristalino ou amorfo.

Um sólido cristalino é aquele que mantém uma ordem estrutural de longo alcance, isto é, que apresenta uma simetria de translação espacial. Por sua vez, um sólido amorfo é aquele que não tem uma ordem estrutural de longo alcance (figura 4.1).

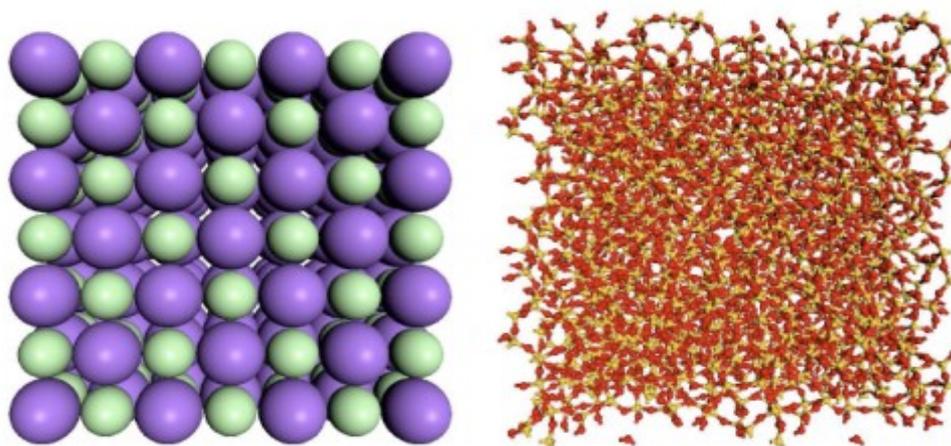


Figura 4.1: Estrutura de um sólido genérico cristalino (esquerda) e de um sólido genérico amorfo (direita).

Um sólido cristalino é formado por átomos ou um grupo de átomos que ocupam um retículo espacial, que é um conjunto infinito de pontos discretos formado pela translação de uma célula unitária (KITTEL, 2004). Uma ilustração de um sólidos cristalino bidimensional formado por um conjunto infinito de células unitárias, com simetria translacional, pode ser visto na figura 4.2.

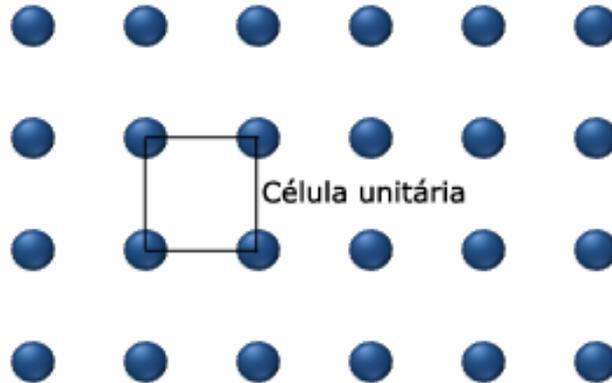


Figura 4.2: Representação bidimensional de um sólido cristalino formado pela translação de infinitas células unitárias.

Devido à periodicidade imposta pela simetria translacional, o sistema, que podia ser considerado infinito do ponto de vista eletrônico, se torna finito por meio de uma célula unitária, que são equivalentes entre si e se repetem periodicamente por todo o cristal. Assim, os íons em sistemas dessa natureza são dispostos em um arranjo periódico, e portanto, é necessário considerar o problema de um elétron na presença de um potencial externo $\widehat{V}_{ext}(\vec{r})$ com a periodicidade da rede: $\widehat{V}_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = \widehat{V}_{ext}(\vec{r})$, onde \vec{R} , é o vetor que localiza todos os pontos de uma rede, tal que $\vec{R} = a_1\vec{v}_1 + a_2\vec{v}_2 + a_3\vec{v}_3$ (a_i são números inteiros, enquanto \vec{v}_i são vetores não-coplanares, chamados vetores da rede primitiva). As células unitárias que constituem todo o sólido também podem ser chamadas de redes de Bravais.

Dessa forma, as condições de contorno periódicas permitem que, ao se estudar a estrutura eletrônica de um sistema sólido, apenas os elétrons dos átomos não equivalentes por simetria translacional sejam simulados, diminuindo sensivelmente o custo computacional e o tempo dispendido com os cálculos quânticos. Uma representação da redução de átomos feita pelas condições de contorno periódicas pode ser vista na figura 4.3.

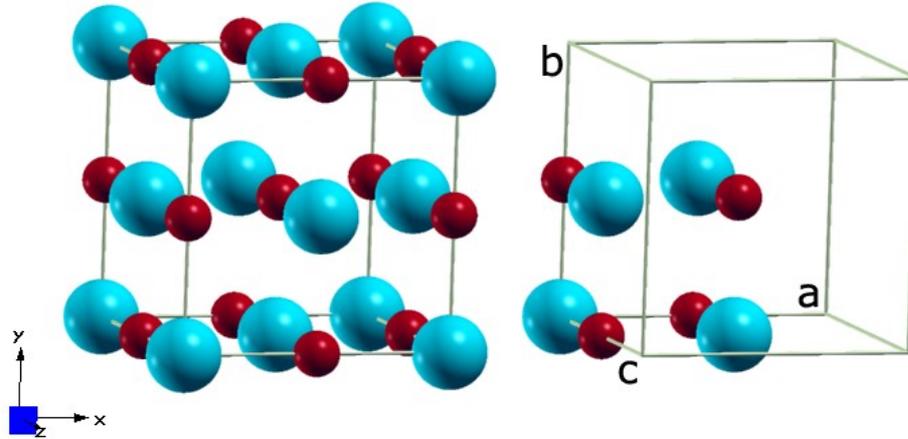


Figura 4.3: Representação gráfica da utilização das condições de contorno periódicas, onde uma célula unitária genérica é mostrada com todos os átomos (à esquerda) e apenas com os átomos não equivalentes por simetria translacional.

4.2.2 – Espaço recíproco

Para definir o conceito de rede recíproca, o vetor \vec{R} , da rede de Bravais deve ser considerado, onde $\vec{R} = a_1 \vec{v}_1 + a_2 \vec{v}_2 + a_3 \vec{v}_3$, a_i são números inteiros e \vec{v}_i são vetores não-coplanares, chamados vetores da rede primitiva. A periodicidade da rede de Bravais é definida pelo vetor R , ou seja, para cada R está associada uma operação de simetria de translação que deixa a rede invariante.

Considerando então uma função “onda plana” em três dimensões, $e^{ik \cdot r}$, para um vetor de onda k genérico. Esta função de onda não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais (ou seja, não será invariante pelas mesmas operações de simetria). Porém, para um conjunto discreto de vetores $k = K$, isto ocorrerá e estes vetores de onda G definem a rede recíproca. Portanto, a rede recíproca é o conjunto de todos os vetores de onda G tais que as correspondentes ondas planas $e^{iK \cdot r}$ têm a mesma periodicidade da rede de Bravais. Em outras palavras, a onda plana $e^{iK \cdot r}$ é invariante pelas mesmas operações de simetria de translação da rede de Bravais, ou seja,

$$T_R e^{iK \cdot r} = e^{iK \cdot (r+R)} = e^{iK \cdot r} \quad (4.15)$$

para todos os pontos R da rede.

Dessa forma, $e^{iK \cdot R} = 1$, ou seja, $K \cdot R = 2\pi m$, onde m é um número inteiro.

Cada rede de Bravais, R, tem sua rede recíproca, K, correspondente. A rede de Bravais é definida como um conjunto de pontos no espaço real (dimensão de [L]), enquanto que a rede recíproca é formada por um conjunto de pontos no espaço dos vetores de onda (dimensão de [1/L]), também conhecido como espaço recíproco ou espaço k.

Os vetores primitivos, b, da rede recíproca podem ser definidos a partir dos vetores primitivos da rede de Bravais, a, como:

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}; \quad b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)}; \quad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (4.16)$$

Para mostrar que os vetores primitivos b satisfazem a condição $K \cdot R = 2\pi m$,

$$b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (4.17)$$

Onde δ_{ij} é o delta de Kronecker, que assume valor 0, caso $i \neq j$, ou 1, caso $i = j$.

Dessa forma, K pode ser escrito como uma combinação linear de b_i :

$$K = k_1 b_1 + k_2 b_2 + k_3 b_3 \quad (4.18)$$

Como $\vec{R} = a_1 \vec{v}_1 + a_2 \vec{v}_2 + a_3 \vec{v}_3$, então

$$K \cdot R = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3) \quad (4.19)$$

Como todos os k_i e n_i são inteiros, a soma dos produtos $k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3$ também é. Assim, a condição $K \cdot R = 2\pi m$ é satisfeita. Portanto, fica comprovado assim que a rede recíproca é uma rede de Bravais gerada a partir dos vetores primitivos b_i .

4.2.3 – Base de ondas planas

Os orbitais de Kohn-Sham, $\phi_i(\vec{r}_i)$, podem ser expandidos em um conjunto de bases representado por $[\phi_i^{KS}(\vec{r})] = \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij}[\phi_i^b(\vec{r})]$, onde $[\phi_i^b(\vec{r})]$ são funções de base e c_{ij} são os coeficientes da expansão. Em sistemas cristalinos, por terem um grande número de elétrons, que por sua vez implicam em infinitas funções de ondas eletrônicas, essa expansão é infinita.

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):

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (4.15)$$

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:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i, \vec{k} + \vec{G}} e^{[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]} \quad (4.16)$$

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} . Porém, 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, *ecut*. 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) *Descrição completa do sistema no limite $ecut \rightarrow \infty$, podendo ser sistematicamente melhorada.*

Porém, como as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço, elas podem ser desvantajosas na descrição de estados muito localizados.

4.3 – Aproximação do pseudopotencial

4.3.1 – Pseudopotenciais ultra-suaves

Uma base formada por ondas planas não privilegia regiões do espaço e, com isso, pode ser desvantajosa na descrição de estados muito localizados. Portanto, para expandir os orbitais de caroço (mais internos) extremamente localizados, são necessárias um grande número de funções de base do tipo onda plana. As funções de onda que representam os elétrons de caroço praticamente não se alteram, quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Desta forma, uma boa aproximação é substituir o forte potencial iônico e os elétrons de caroço por um pseudopotencial, e utilizar as ondas planas na descrição apenas dos elétrons de valência (PAYNE, 1992).

Na aproximação do pseudopotencial os termos $v_H(\vec{r})$ e $v_{xc}(\vec{r})$ do potencial efetivo da equação de Kohn-Sham, são calculados apenas para a densidade de valência $\rho_v(\vec{r})$, e para incluir a contribuição do caroço, substitui-se $v(\vec{r})$ pelo pseudopotencial $v_{ext}^{PS}[\rho(\vec{r})]$. Com isso, o potencial efetivo da equação de Kohn-Sham fica dado por:

$$v_s^{KS}(\vec{r}) = v_H[\rho_v(\vec{r})] + v_{xc}[\rho_v(\vec{r})] + v_{ext}^{PS}[\rho_v(\vec{r})] \quad . \quad v_{ext}^{PS}(\vec{r}) \text{ é obtido a partir do cálculo de um } v_{ef}^{PS}(\vec{r}) \text{ para todos os elétrons. Para produzir um pseudopotencial que representa apenas a região do caroço, possibilitando a sua transferência para ambientes diferentes do atômico, subtrai-se as contribuições de } v_H[\rho_v^{at}(\vec{r})] \text{ e } v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})] \text{ ficando:}$$

$$v_{ext}^{PS}(\vec{r}) = v_{ef}^{at}[\rho(\vec{r})] - v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})] - v_H[\rho_v(\vec{r})] \quad (4.17)$$

As pseudofunções obtidas para os pseudopotenciais são construídas, em geral, com a condição de conservar a norma das funções de onda de todos os elétrons do átomo. Esses pseudopotenciais recebem o nome de pseudopotencial de norma conservada (TROULLIER, 1991). Nesse tipo de pseudopotenciais a função de onda de todos elétrons ϕ_l é substituída, dentro de uma esfera com raio r_c , por uma pseudofunção de onda ϕ_l^{PS} suave e sem nós,

de forma que para regiões onde $r \geq r_c$ as duas funções sejam iguais.

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

$$\int_0^{r_c} |\rho_l(\vec{r})|^2 d^3 r = \int_0^{r_c} |\rho_l^{PS}(\vec{r})|^2 d^3 r \quad (4.18)$$

Um pseudopotencial de confiança deve apresentar uma boa transferibilidade, ou seja, deve ser capaz de descrever corretamente as interações entre os íons e elétrons de valência em diferentes ambientes químicos. Um critério para avaliar a transferibilidade é dado pela regra de soma de Friedel:

$$2\pi \left[(r\varphi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \varphi \right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |\varphi|^2 r^2 dr \quad (4.19)$$

Onde φ é a solução radial da equação de Schrödinger para a energia ε e potencial $V[\rho(\vec{r})]$.

Logo, se a pseudofunção de onda conserva a norma, a mudança de fase δ provocada pelo espalhamento devido ao pseudopotencial será idêntica a do espalhamento do potencial real. Por isso, a boa transferibilidade desse tipo de pseudopotenciais é assegurada, desde que o raio de corte r_c fique próximo ao máximo mais extremo da função de onda de todos os elétrons. Com isso, os pseudopotenciais de norma conservada enfrentam alguns problemas para materiais que envolvem os átomos do segundo período da tabela periódica e os metais de transição. Isto ocorre porque um grande número de ondas planas é necessário para descrever os orbitais localizados 2p e 3d que ficam na valência destes materiais.

O aumento do raio de corte aumenta a suavidade do pseudopotencial mas compromete a transferibilidade. Por esse motivo, neste trabalho, utilizou-se pseudopotenciais ultrasuaves construídos segundo os critérios de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990). Neste método, a condição de conservação da norma é removida, tornando-se, então, possível escolher um raio

de corte maior, independente do máximo da função de onda, gerando, com isso, pseudo-funções muito mais suaves, sem perder a transferibilidade. Raios de corte maiores, significam uma diminuição da energia de corte nas ondas planas da função de onda, ocasionando uma diminuição do custo computacional do cálculo.

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

Através do uso de um operador de sobreposição não local, Vanderbilt demonstrou que a condição da conservação da norma (equação 4.20) não é necessária.

$$Q_{ij}^l = \langle \Psi_{ilm} | \Psi_{jlm} \rangle_{r_c} - \langle \Phi_{ilm}^{PS} | \Phi_{jlm}^{PS} \rangle_{r_c} = 0 \quad (4.20)$$

Esse operador de sobreposição não local é definido como se segue:

$$\hat{S} = \hat{T} + \sum_{i,j} Q_{ij}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (4.21)$$

Definindo também o potencial não local como:

$$\Delta \hat{V}_{nl}^{US} = \sum_{i,j} D_{ij}^{l-ion} |\mathbf{B}_i^{lm}\rangle \langle \mathbf{B}_j^{lm}| \quad (4.22)$$

Onde $|\beta_i^{lm}\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij}^l |\chi_j^{lm}\rangle$ e o termo $D_{ij}^{l-ion} = B_{ij}^l + \varepsilon_{il} Q_{ij}^l$, onde Q_{ij}^l é dado pela equação 4.20 e ε_{il} são os autovalores para as pseudofunções atômicas obtidas no método da separação do pseudopotencial em uma parte não local, $\Delta \hat{V}_{nl}^{PS}$, e em uma parte local, \hat{V}_{loc}^{PS} .

Tem-se então $(\hat{T} + \hat{V}^{PS})|\phi_{ilm}^{PS}\rangle = (\hat{T} + \hat{V}_{loc}^{PS} + \Delta \hat{V}_{nl}^{PS})|\phi_{ilm}^{PS}\rangle = \varepsilon_{il}|\phi_{ilm}^{PS}\rangle$.

Através desse procedimento, fazendo $\hat{H}|\phi_{ilm}^{PS}\rangle = \varepsilon_{il}\hat{S}|\phi_{ilm}^{PS}\rangle$, é possível assim redefinir a conservação da norma como:

$$\langle \Psi_{ilm} | \Psi_{jlm} \rangle_{r_c} = \langle \Phi_{ilm}^{PS} | \hat{S} | \Phi_{jlm}^{PS} \rangle_{r_c} \quad (4.23)$$

Apesar de a equação 4.23 demonstrar que a condição de ortonormalidade definida com o operador de projeção não local é consistente com a conservação da carga, a densidade eletrônica do cálculo com pseudofunções é deficiente em relação ao cálculo com todos os elétrons. Isto ocorre devido a não conservação da norma na região do caroço. Para compensar a carga deficitária, a densidade de carga da valência é definida como:

$$\rho_v(\vec{r}) = \sum_n \langle \varphi_n(\vec{r}) | \varphi_n(\vec{r}) \rangle + \sum_{i,j} \rho_{ij} Q_{ij}(\vec{r}) \quad (4.24)$$

Onde $\rho_{ij} = \sum_{n,k} \langle \beta_i^{lm} | \varphi_{n,k} \rangle \langle \varphi_{n,k} | \beta_j^{lm} \rangle$ e a correção da densidade é feita ao final de cada ciclo de autoconsistência.

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

$$\begin{aligned} N &= \int \rho_v(\vec{r}) d^3r = \sum_n \langle \varphi_n(\vec{r}) | \varphi_n(\vec{r}) \rangle + \sum_{i,j} \langle \varphi_n | \beta_i^{lm} \rangle Q_{ij}^l(\vec{r}) \langle \beta_j^{lm} | \varphi_n \rangle \\ &= \sum_n \langle \varphi_n(\vec{r}) | \left(\hat{I} + \sum_{i,j} | \beta_i^{lm} \rangle Q_{ij}^l(\vec{r}) \langle \beta_i^{lm} | \right) | \varphi_n(\vec{r}) \rangle \\ &= \sum_n \langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_n \rangle \end{aligned} \quad (4.25)$$

Com $\hat{H} | \varphi_n \rangle = \epsilon_n \hat{S} | \varphi_n \rangle$.

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

$$v_{loc} = v_{loc}^{PS} + v_H[\rho_v(\vec{r})] + v_{xc}[\rho_v(\vec{r})] \quad (4.26)$$

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

$$D_{ij}^l = D_{ij}^{l-ion} + \int v_{loc} Q_{ij}^l(\vec{r}) d^3 r \quad (4.27)$$

e

$$\Delta \hat{V}_l^{PS-US} = \sum_{i,j} D_{ij}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (4.28)$$

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

$$E^{US} = \sum_n \langle \varphi_n(\vec{r}) | -\nabla^2 + \Delta \hat{V}_l^{PS-US} | \varphi_n(\vec{r}) \rangle + \int v_{loc} \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (4.29)$$

Uma comparação entre uma função de onda considerando todos os elétrons, uma pseudo-função com a norma conservada e outra ultrasuave é mostrada na figura 4.4.

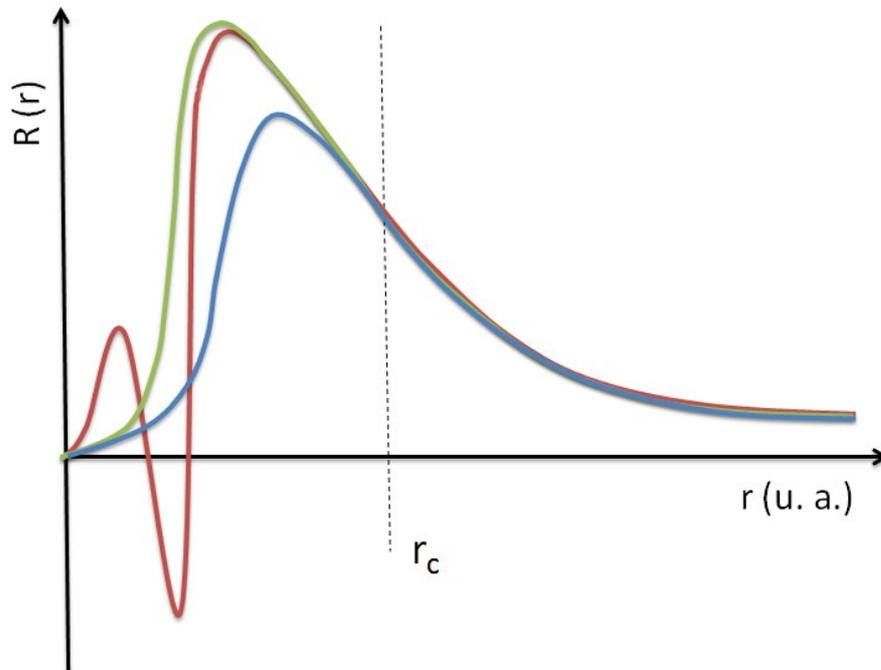


Figura 4.4: Comparação entre uma função de onda considerando todos os elétrons (linha vermelha) com pseudo-funções, uma com a norma conservada (linha verde) e outra ultrasuave (linha azul).

4.3.2 – PAW

A utilização de pseudopotenciais reduz significativamente o custo computacional dos cálculos quânticos ao substituir as funções de onda do caroço dos átomos por funções suaves, sem nós. Entretanto, esse método falha na descrição de grandezas que necessitam de informações nas regiões próximas ao núcleo dos átomos. Para corrigir esse problema, foi proposto um método que recupera as informações da citada região utilizando as pseudo-funções de onda geradas pelo uso dos pseudopotenciais. Esse método é chamado de PAW.

O método PAW (do inglês, *Projector Augmented-Wave*) foi desenvolvido aliando o método dos pseudopotenciais e o método LAPW (do inglês, *Linear Augmented Plane Wave*) (BLÖCHL, 1994). Este método possui a finalidade de reconstruir os orbitais de todos os elétrons a partir dos pseudo-orbitais fornecidos pelos pseudopotenciais, através de uma transformação linear.

$$|\psi_i\rangle = \hat{T}|\tilde{\psi}_i\rangle \quad (4.30)$$

Onde $|\psi_i\rangle$ representa os orbitais de todos os elétrons, \hat{T} é a transformação linear e $|\tilde{\psi}_i\rangle$ representa os pseudo-orbitais. A citada transformação linear é descrita como:

$$|\psi_i\rangle = \hat{T}|\tilde{\psi}_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_l (|\phi_l\rangle - |\tilde{\phi}_l\rangle) \langle\beta_l|\tilde{\psi}_i\rangle \quad (4.31)$$

Onde $|\phi_l\rangle$ representa as funções de onda parciais (soluções da equação de Schrödinger para os átomos isolados), $|\tilde{\phi}_l\rangle$ as funções de onda parciais auxiliares e β_l é o operador projetor.

A equação 4.31 pode ser escrita como:

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + |\psi_i^1\rangle - |\tilde{\psi}_i^1\rangle \quad (4.32)$$

Onde $|\psi_i^1\rangle$ é a função de onda exata da região atômica aumentada, a região do caroço, e $|\tilde{\psi}_i^1\rangle$ é uma função de onda suave em toda região, idêntica à $|\psi_i^1\rangle$ na região interatômica e à $|\tilde{\psi}_i\rangle$ na região aumentada.

Uma representação gráfica da equação 4.32 é mostrada na figura 4.5.

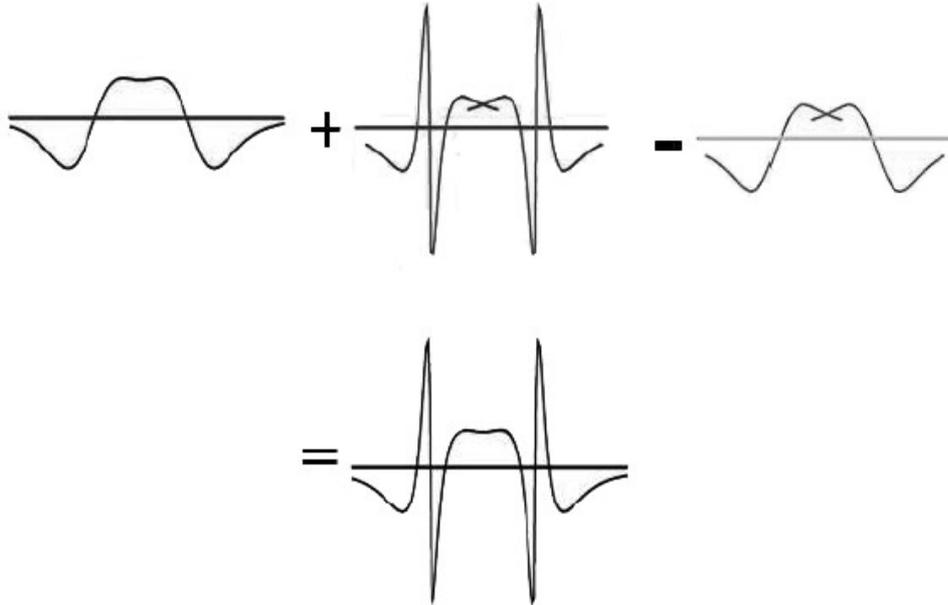


Figura 4.5: Representação da obtenção da função de onda “real” a partir da pseudo-função de onda.

No método PAW, os elétrons de caroço são tratados utilizando a aproximação do caroço congelado, onde a densidade eletrônica do caroço é a mesma do átomo correspondente isolado.

4.4 – Interações de dispersão

Em físico-química, as forças de van der Waals (ou interações de van der Waals), nome dado em homenagem ao cientista holandês Johannes Diderik van der Waals, é a soma de todas as forças atrativas ou repulsivas, não pertencentes às ligações covalentes entre moléculas (ou entre partes da mesma molécula) ou forças devido à interação eletrostática de íons. Essas interações possuem um papel muito importante em diversos sistemas químicos, porém, não são bem descritas pelos funcionais da DFT. Para corrigir esse problema, diversas aproximações vêm sendo estudadas nos últimos anos e, no presente trabalho, foram utilizadas duas dessas teorias, a DFT-D (DFT com dispersão) (GRIMME, 2006) e a vdW-DF (do inglês, *Van der Waals Density Functional Theory*) (DION, 2004).

4.4.1 – DFT-D

A DFT-D é uma teoria que adiciona a contribuição das interações de dispersão à energia eletrônica, calculada por DFT, através de um termo parametrizado, fornecendo um resultado conhecido como energia DFT-D, através da seguinte equação:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (4.33)$$

Onde E_{DFT-D} é a energia DFT-D, E_{DFT} é a energia eletrônica e E_{disp} é a contribuição das forças de dispersão.

O termo da contribuição de dispersão é parametrizado e leva em consideração as interações de van der Waals entre todos os átomos do sistema, sendo que, as interações entre os átomos é inversamente proporcional à distância entre eles.

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{Nat-1} \sum_{j=i+1}^{Nat} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (4.34)$$

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

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/Rr-1)}} \quad (4.35)$$

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

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

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (4.36)$$

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

$$C_6^a = 0,05 N I_p^a \alpha^a \quad (4.37)$$

onde, N é um valor tabelado para cada linha (de 1 a 5) da tabela periódica, I_p é o potencial de ionização atômico e α é o dipolo de polarizabilidade estático.

4.4.2 – vdW-DF

A energia atribuída às forças de dispersão são computadas nos cálculos de estrutura eletrônica pela teoria vdW-DF através da expressão:

$$E_{XC} = E_{XC}^{GGA} + E_C \quad (4.38)$$

Onde E_{XC} é a energia total do termo de troca e correlação, E_{XC}^{GGA} é a energia do funcional de troca e correlação e E_C é a contribuição energética das interações de dispersão.

O GGA utilizado pelos autores da teoria vdW-DF foi o revPBE (ZHANG, 1998). Por isso, a necessidade de se utilizar pseudopotenciais com esse funcional de troca e correlação para calcular a contribuição das forças de dispersão com vdW-DF.

O termo E_C por sua vez, é calculado pela soma de outros dois termos:

$$E_C = E_C^0 + E_C^{nl} \quad (4.39)$$

Onde o termo E_C^0 é a contribuição a curta distância e é calculado utilizando o funcional LDA. E_C^{nl} é a contribuição a longa distância, e contém os principais termos das forças de dispersão.

A energia do termo E_C^{nl} é calculada da seguinte forma:

$$E_C^{nl} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \rho(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (4.40)$$

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

A equação 4.40 pode ser escrita para qualquer geometria através da formula:

$$E_C^{nl} \approx \int_0^\infty \frac{du}{4\pi} \text{tr} \left[S^2 - \left(\frac{\nabla S \cdot \nabla V}{4\pi e^2} \right)^2 \right] \quad (4.41)$$

Onde u é a frequência imaginária, V é a interação coulombiana intereletrônica e S é uma expansão de segunda ordem definida por $S \equiv 1 - \epsilon^{-1}$, onde ϵ é uma função dielétrica adequadamente aproximada.

A expansão S substitui a solução exata para a equação de Poisson para todas as

geometrias possíveis dos potenciais externos.

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

$$E_{\text{vdW-DF}} = E^{\text{PBE-GGA}} - E_{\text{XC}}^{\text{PBE-GGA}} + \left(E_x^{\text{revPBE-GGA}} + E_C^{\text{LDA}} \right) + E_C^{\text{nl}} \quad (4.42)$$

4.5 – Cálculos de pós-processamento

4.5.1 – Análise da densidade de estados

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, λ . O comprimento de onda é relacionado a k pela relação:

$$k = \frac{(2\pi)}{\lambda} \quad (4.43)$$

Em sistemas quânticos a magnitude de λ 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:

$$N = \frac{sV_k}{d\Omega} \quad (4.44)$$

Onde 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):

$$g(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} \quad (4.45)$$

A equação 4.45 à aplicada a sistemas pela forma como se segue (ASHCROFT, 1976):

$$g(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^2} \sum_n \int_{\vec{k}} \delta(E - e_{n,k}) d\vec{k} \quad (4.46)$$

Onde n é o índice da banda, \vec{k} são todos os vetores da primeira zona de Brillouin, δ é uma função gaussiana, e $e_{n,k}$ são os autovalores de Kohn-Sham.

A densidade dos estados projetadas sobre um conjunto de funções atômicas $\langle il_m \rangle$, em que o índice i corresponde ao sítio atômico e l_m à componente do momento angular do átomo é dada por (ASHCROFT, 1976):

$$g_{ilm}(\partial) d\partial = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\vec{k}} \delta(\partial - e_{n,k}) |\langle il_m | \Psi_n \rangle|^2 d\vec{k} \quad (4.47)$$

4.5.2 – Análise da densidade de carga

A análise da densidade de carga é utilizada para obter os mapas de densidade de carga das estruturas otimizadas. Para isso, a densidade de cargas $\rho(\vec{r})$ de um dado sistema é obtida utilizando as funções de onda $|\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|$ geradas nos cálculos de estrutura eletrônica através da expressão:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (4.48)$$

Onde e é a carga do elétron e equivale à $1,6021733 \times 10^{-19}$ Coulombs.

4.5.3 – Análise de Bader

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:

$$\nabla \rho_x = \frac{\rho(i+1, j, k) - \rho(i-1, j, k)}{|\vec{r}(i+1, j, k) - \vec{r}(i-1, j, k)|} \quad (4.49)$$

$$\nabla \rho_y = \frac{\rho(i, j+1, k) - \rho(i, j-1, k)}{|\vec{r}(i, j+1, k) - \vec{r}(i, j-1, k)|} \quad (4.50)$$

$$\nabla \rho_z = \frac{\rho(i, j, k+1) - \rho(i, j, k-1)}{|\vec{r}(i, j, k+1) - \vec{r}(i, j, k-1)|} \quad (4.51)$$

O gradiente é dado por:

$$\vec{r}_{grad} = c(\nabla \rho_x, \nabla \rho_y, \nabla \rho_z) \quad (4.52)$$

onde a constante c é dada por:

$$c = \min(dx/|\nabla \rho_x|, dy/|\nabla \rho_y|, dz/|\nabla \rho_z|) \quad (4.53)$$

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.

4.5.4 – Cálculos de fônons

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, ω , os padrões de deslocamento, U_I^α , para a componente cartesiana α de um átomo I , na posição R_I , são determinadas pela equação secular:

$$\sum_{J,\beta} (C_{IJ}^{\alpha\beta} - M_I \omega^2 \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta}) U_J^\beta = 0 \quad (4.54)$$

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.

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\{R\})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} \quad (4.55)$$

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

$$\sum_{t,\beta} (C_{st}^{\alpha\beta}(q) - M_s \omega^2(q) \delta_{st} \delta_{\alpha\beta}) U_t^\beta(q) = 0 \quad (4.56)$$

Ao se introduzir uma perturbação u para as posições atômicas $R_l = R_l + \tau_s$.

$$R_l[u_s(q)] = R_l + \tau_s + u_s(q) e^{iq \cdot R_l} \quad (4.57)$$

Onde R_l significa o vetor da rede e τ_s é a posição de equilíbrio de um átomo na célula unitária.

A transformada de Fourier das constantes de força em q são derivadas segundas da energia em relação as perturbações monocromáticas.

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta} \equiv \sum_R e^{-iq \cdot R} C_{st}^{\alpha\beta} = \frac{1}{N_C} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^\alpha(q) \partial u_t^\beta(q)} \quad (4.58)$$

$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}$ 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 q .

A partir das cargas efetivas (Z) e dos padrões de deslocamento (U), pode-se obter as intensidades do espectro de IV pela equação abaixo:

$$I_{IV}(v) = \sum_\alpha \left[\sum_{s\beta} Z_s^{\alpha\beta} U_s^\beta(v) \right]^2 \quad (4.59)$$

4.5.5 – Análise termodinâmica

A termodinâmica estatística faz o elo entre as grandezas microscópicas e macroscópicas, e por isso, é possível obter, com essa ferramenta, grandezas como a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs das reações, com os resultados obtidos em cálculos quânticos. Uma vez obtidos os valores dessas grandezas, é possível calcular quais reações são favoráveis ou não e qual termo dá a maior contribuição para a energia de Gibbs da reação, se é a entalpia ou a entropia.

A energia livre de Gibbs é dada pela equação:

$$G = H - TS \quad (4.60)$$

Onde H é a entalpia, S é a entropia e T é a temperatura absoluta.

A entalpia é definida como:

$$H = U + pV \quad (4.61)$$

Onde U é a energia interna, p é a pressão e V é o volume. A energia interna à 0K é igual a energia eletrônica acrescido o termo da energia de ponto zero.

Em sólidos, o termo ΔpV pode ser ignorado, assim $\Delta H \approx \Delta U$ e a energia de Gibbs é aproximadamente igual à energia livre de Helmholtz.

$$A = U - TS \quad (4.62)$$

A energia livre de Helmholtz para sólidos pode ser obtida pela equação 4.63.

$$A = E_{el} + E_{vib} - T(S_{vib} + S_{el}) = E_{el} + \sum_{i=1}^{3N-3} \frac{\hbar \omega_i}{2} + k_B T \sum_{i=1}^{3N-3} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) \right) \quad (4.63)$$

$$\text{Onde } E_{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar \omega_i}{\exp \left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) - 1} + \frac{\hbar \omega_i}{2} \right],$$

$$S_{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}{\exp \left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) - 1} - \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) \right) \right], \text{ N é o número de átomos na}$$

célula, i é o índice do modo vibracional, $\hbar \omega_i$ é a energia vibracional do modo i e k_B é a constante de Boltzmann. O primeiro termo de E_{vib} corresponde à contribuição da energia interna vibracional em função da temperatura, o segundo termo é a energia de ponto zero.

O termo S_{el} é igual ao número de estados degenerados no estado fundamental. Como nenhuma estrutura estudada no trabalho tem estados degenerados no estado fundamental,

$S_{el}=0$ sempre.

Para moléculas, o termo pV e contribuições relativas à translação e a rotação devem ser consideradas. Portanto, a entalpia e a entropia podem ser calculadas, respectivamente, como:

$$H = E_{el} + E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + k_B T \quad (4.64)$$

Onde $E_{rot}(T) = \frac{3}{2} k_B T$ para moléculas poliatômicas não lineares, $E_{rot}(T) = k_B T$

para moléculas lineares e $E_{trans}(T) = \frac{3}{2} k_B T$.

$$S = S_{el} + S_{vib} + S_{rot} + S_{trans} \quad (4.65)$$

Onde $S_{rot}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\}$ para moléculas poliatômicas

não lineares, $S_{rot(linear)}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{I_A I_B}}{\sigma} \left(\frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right) \right] + 1 \right\}$ para moléculas lineares, I_A, I_B, I_C

são os principais momentos de inércia, σ é o número de simetria da molécula,

$$S_{trans}(P, T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2 \pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \right] + \frac{5}{2} \right\} \text{ e } M \text{ é a massa molecular.}$$

4.5.6 – GIPAW

Gipaw (do inglês, *Gauge Including Projector Augmented Waves*) é um método baseado em DFT para calcular as propriedades de ressonância magnética nuclear (RMN), fazendo uso da simetria translacional dos cristais, ondas planas e pseudopotenciais do tipo

PAW (PICKARD, 2001).

Um campo magnético, uniforme e externo, B aplicado em uma amostra qualquer cria uma corrente elétrica induzida. Em um material isolante, apenas o movimento orbital dos elétrons contribuem para esta corrente. Além disso, para os campos de força normalmente utilizados em experiências de RMN, a corrente eletrônica induzida é proporcional ao campo externo B e à corrente induzida de primeira ordem, $j^{(1)}(r')$. A corrente $j^{(1)}(r')$ produz um campo magnético não uniforme de forma:

$$B^{(1)}(r) = \frac{1}{c} \int d^3 r' j^{(1)}(r') \times \frac{r-r'}{|r-r'|^3} \quad (4.66)$$

O deslocamento químico de um átomo, grandeza observada nos experimentos de RMN, depende da vizinhança do mesmo e é medido sempre em relação a outro do mesmo elemento em uma vizinhança diferente. Essa grandeza é proporcional à constante de blindagem do mesmo, $\sigma(r)$, que é obtida através de uma razão entre os campos magnéticos induzido, $B^{(1)}(r)$, e o aplicado à amostra, B :

$$B^{(1)}(r) = -\vec{\sigma}(r)B \quad (4.67)$$

Onde $\vec{\sigma}(r)$ é tensor da constante de blindagem. A constante de blindagem é dada por $\sigma(r) = \frac{Tr \vec{\sigma}(r)}{3}$. Onde Tr é o traço da matriz do tensor.

Para computar o tensor da constante de blindagem, é necessário computar anteriormente a corrente eletrônica induzida de primeira ordem, $j^{(1)}(r')$. Esta é calculada pela teoria da perturbação como:

$$j^{(1)}(r') = 2 \sum_0 [\langle \psi_0^{(0)} | J^p(r') | \psi_0^{(1)} \rangle + \langle \psi_0^{(1)} | J^p(r') | \psi_0^{(0)} \rangle] + 2 \sum_0 [\langle \psi_0^{(0)} | J^d(r') | \psi_0^{(0)} \rangle] \quad (4.68)$$

Onde os operadores J podem ser escritos como a soma dos termos paramagnéticos e diamagnéticos como:

$$J(r') = J^d(r') + J^p(r') \quad (4.69)$$

$$\text{Onde } J^d(r') = \frac{e^2}{m_e} A(r') |r'\rangle \langle r'|, \quad J^p(r') = -\frac{e^2}{m_e} p |r'\rangle \langle r'| + |r'\rangle \langle r'| p \quad e$$

$$A(r) = \frac{1}{2} B \times r .$$

Com a teoria da perturbação, $|\psi_0^{(1)}\rangle$ é dado por:

$$|\psi_0^{(1)}\rangle + \frac{\sum_e |\psi_e^{(0)}\rangle \langle \psi_e^{(0)}|}{\epsilon - \epsilon_e} H^{(1)} |\psi_0^{(0)}\rangle = G(\epsilon_o^{(0)})^{(1)} |\psi_0^{(0)}\rangle \quad (4.70)$$

Onde $G(\epsilon_o^{(0)})^{(1)}$ é a função de Green.

Como o Hamiltoniano de primeira ordem é dado por $H^{(1)} = \frac{e}{m_e} A \cdot p$, a expressão da corrente induzida fica:

$$j^{(1)}(r') = \frac{4e}{m_e} \sum_0 \text{Re} \left[\langle \psi_0^{(0)} | J^p(r') G(\epsilon_o^{(0)}) r \times p | \psi_0^{(0)} \rangle \right] \cdot B - \frac{e^2}{2m_e} \rho(r') B \cdot r' \quad (4.71)$$

Onde $\rho(r')$ é a densidade de cargas do sistema.

Até a equação 4.71 não foi feita nenhuma distinção entre sistemas finitos e estendidos. A citada equação calcula diretamente a corrente induzida para sistemas finitos, entretanto, para sistemas estendidos, o termo diamagnético da equação irá gerar uma larga contribuição quando $r = 0$, fazendo o termo divergir.

Para corrigir isto, é necessário atribuir que uma divergência igual, porém oposta, ocorre no primeiro termo da equação, e assim, a soma dos dois termos fica bem definida. Fazendo uso da regra de soma para solucionar o problema mencionado, a equação 4.71 fica:

$$j^{(1)}(r') = \frac{4e}{m_e} \sum_0 Re \left[\langle \psi_0^{(0)} | J^p(r') G(\epsilon_0^{(0)})(r-r') \times p | \psi_0^{(0)} \rangle \right] \cdot B \quad (4.72)$$

A equação acima não é adequada ainda para tal cálculo, uma vez que as posições do operador não consideram a periodicidade da célula unitária. Uma solução para esse fato é considerar a resposta para o campo magnético com um comprimento de onda finito, q . Com essa nova consideração, a corrente induzida é calculada por:

$$j^{(1)}(r') = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{2q} [S(r', q) - S(r', -q)] \quad (4.73)$$

Onde, $q_i = q \hat{u}_i$, N_k é o número de pontos k utilizados,

$$S(r', q) = 2 \frac{e}{m_e N_k} \sum_{i=x,y,z} \sum_{0,k} Re \left[\frac{1}{i} \times \langle u_{o,k}^{(0)} | J_{k,k+q_i}^p(r') G_{k+q_i}(\epsilon_o, k) B \times \hat{u}_i \cdot (p+k) | u_{o,k}^{(0)} \rangle \right] \quad e$$

$$J_{k,k+q_i}^p = -\frac{e}{2m_e} (p+k) |r'\rangle \langle r'| + |r'\rangle \langle r'| (p+k+q_i) \quad .$$

Quando uma base de ondas planas é utilizada, $j^{(1)}(r')$ é obtida nos pontos da grade da transformada de Fourier. Em geral, estes não coincidem com as posições dos núcleos, e assim para calcular o campo induzido, $B^{(1)}(R)$, a equação 4.66 e a corrente induzida são transformadas de Fourier no espaço recíproco. O campo magnético induzido pode então ser simplesmente calculado por:

$$B^{(1)}(K) = \frac{4\pi}{c} \frac{iK \times j^{(1)}(K)}{K^2} \quad (4.74)$$

Onde K representa o espaço recíproco.

O campo magnético induzido é subsequentemente calculado para o espaço real por:

$$B^{(1)}(R) = \sum_K e^{iK \cdot R} B^{(1)}(K) \quad (4.75)$$

Aplicando a equação 4.75 na equação 4.67, obtém-se assim a constante de blindagem. O valor do deslocamento químico pode ser calculado diretamente por:

$$\delta = -[\sigma - \sigma_{ref}] \quad (4.76)$$

Onde σ_{ref} é a constante de blindagem isotrópica do composto de referência.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Estudo experimental da degradação do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ suportado em γ -alumina

5.1.1 – Análise termogravimétrica

Para estudar a degradação do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ suportado em gama-alumina, foram realizados alguns procedimentos experimentais. O primeiro deles foi a análise termogravimétrica (TGA) para o líquido iônico puro e para o mesmo suportado em gama-alumina. A primeira dessas análises foi feita para a amostra do líquido iônico puro, tanto em atmosfera inerte, quanto em atmosfera oxidante. A curva do percentual da perda de massa da amostra líquida por grau centígrado e a análise térmica diferencial da mesma (DTA), em ambas as atmosferas, estão mostradas na figura 5.1.

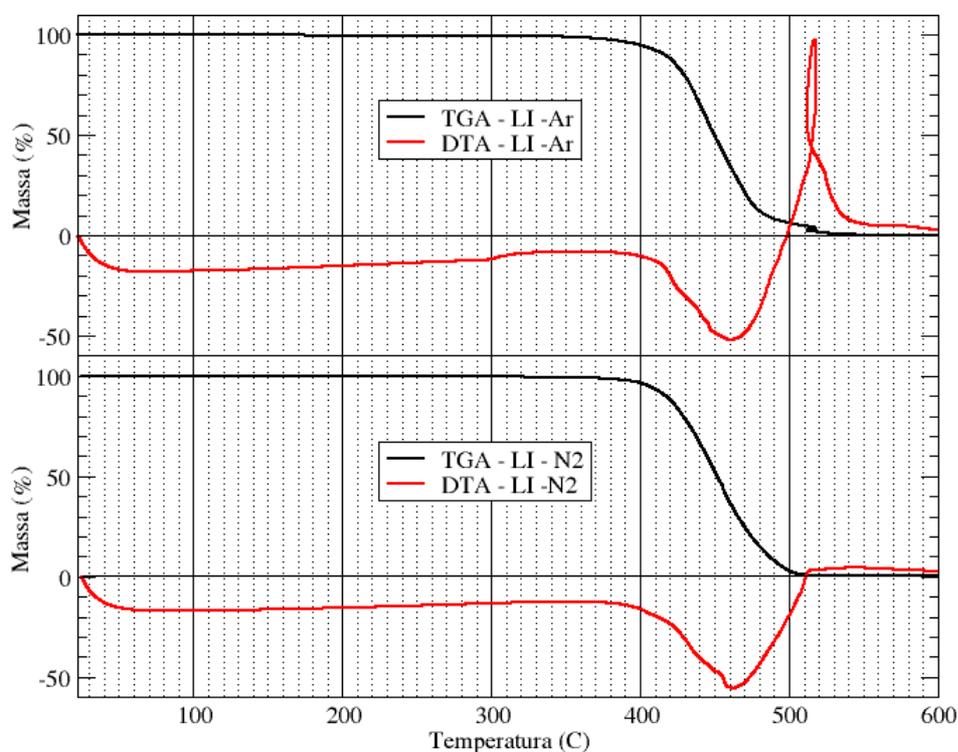


Figura 5.1: Análise termogravimétrica para o líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ puro, em atmosfera oxidante (acima) e atmosfera inerte (abaixo). As curvas pretas representam a análise de TGA e as vermelhas, curvas de DTA.

As análises acima mostram que, em se tratando da perda de massa do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$, o tipo de atmosfera em que são realizadas as calcinações não influencia a curva termogravimétrica, uma vez que toda a massa do composto é perdida em torno de $500^\circ C$, com o ponto de inflexão de ambas em torno de 460° . Porém, a DTA indica que após o processo de evaporação, ocorre uma outra reação quando a amostra é tratada em atmosfera oxidante. Essa afirmação é feita baseada no fato de que ambas as curvas apresentam um pico endotérmico (para baixo), o que indica evaporação, e que apenas na curva obtida em atmosfera oxidante observa-se um pico exotérmico (para cima), que sugere uma degradação oxidativa. Essa observação permite concluir que a evaporação do líquido iônico acontece em uma única etapa, na mesma temperatura, tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera contendo oxigênio e que, nessa última, os produtos da evaporação sofrem combustão. A anomalia observada próxima a $500^\circ C$ no termograma obtido em atmosfera de ar é devido a grande liberação de calor no evento ocorrido, visto que, o termostato registra um aumento inesperado da temperatura e retrocede o processo de aquecimento, causando o comportamento inesperado da curvas de DTA.

A análise termogravimétrica para amostra de líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ suportado em gama-alumina, numa razão em massa de 20%, foi feita tanto para atmosfera de N_2 quanto a de ar, e é mostrada mostrada na figura 5.2. Os termogramas obtidos para o líquido iônico suportado mostram, assim como em outros trabalhos (CHIARO, 2011), que nessas condições, a degradação do sal acontece em temperaturas menores do que quando o mesmo está em seu estado natural, líquido.

Assim como na análise termogravimétrica feita para o líquido iônico puro, a análise realizada para o mesmo suportado, não mostra diferenças significativas entre as atmosferas quando observada apenas a perda de massa do composto em relação à temperatura (curva de DTA). Da mesma forma, no caso do sal suportado, também não são observadas diferenças significativas apenas nas curvas de DTA, uma vez que ambas as curvas apresentam um pico endotérmico, no começo da curva, antes dos $100^\circ C$ e um exotérmico ($360^\circ C$ na curva em atmosfera contendo oxigênio e em torno de $440^\circ C$ na curva obtida em atmosfera inerte). O primeiro evento observado nas duas curvas, por volta de $60^\circ C$, também é observado, mais intensamente, no mesmo experimento feito para a gama-alumina (figura 5.3) e representa a perda de água superficial do óxido. Após a saída das águas de superfície, as amostras perdem

massa de maneira constante até as regiões do segundo evento e, após o mesmo, a perda de massa continua constante, porém mais acentuada, até o fim da análise.

A análise quantitativa da perda de massa percentual feita para a curva obtida em atmosfera oxidante revela que na região do evento endotérmico (23°C -100°C), a saída das águas superficiais ocasionou uma perda de massa de 4,13%. Após a desidratação mencionada, e antes do segundo evento, na região da curva situada entre 100 e 300°C, houve perda de 5,92% da massa total da amostra. Na região que compreende o evento exotérmico (300°C – 400°C), onde ocorre uma degradação oxidativa, a perda de massa percentual foi de 3,68. E, finalmente, na região após a degradação do líquido iônico (400°C – 900°C), a perda de massa foi de 6,13%. Ao se somar todas as perdas de massa da análise dessa curva, o resultado foi de uma diminuição de 19,86% do total da amostra.

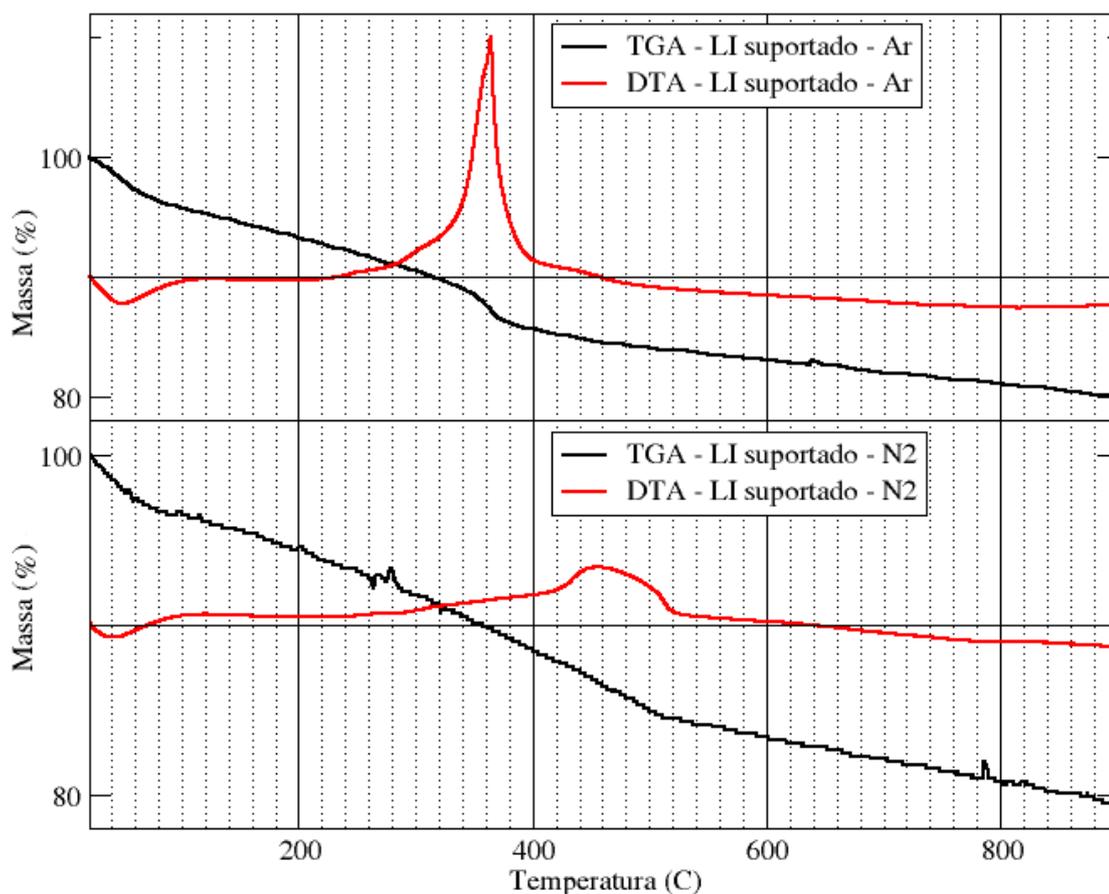


Figura 5.2: Análise termogravimétrica para o líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ suportado em atmosfera oxidante (acima) e atmosfera inerte (abaixo). As curvas pretas representam a análise de TGA e as vermelhas, curvas de DTA.

Sobre o termograma obtido em atmosfera inerte, a curva mostra que na região da desidratação superficial, entre 23°C e 60°C, a perda de massa foi de 3,49%. Após a saída das águas, e antes do pico endotérmico, na região localizada entre 60 e 420°C, houve perda de massa percentual de 5,41. Na região em que ocorre a degradação do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ (420°C – 520°C), a perda de massa percentual foi de 6,62. E, por fim, na região após a reação degradativa (520°C – 900°C), a perda de massa foi de 5,19 %. Somando a perda percentual de massa em todas as áreas da curva, o resultado total da análise termogravimétrica para essa atmosfera revela uma perda de 20,71% da massa da amostra.

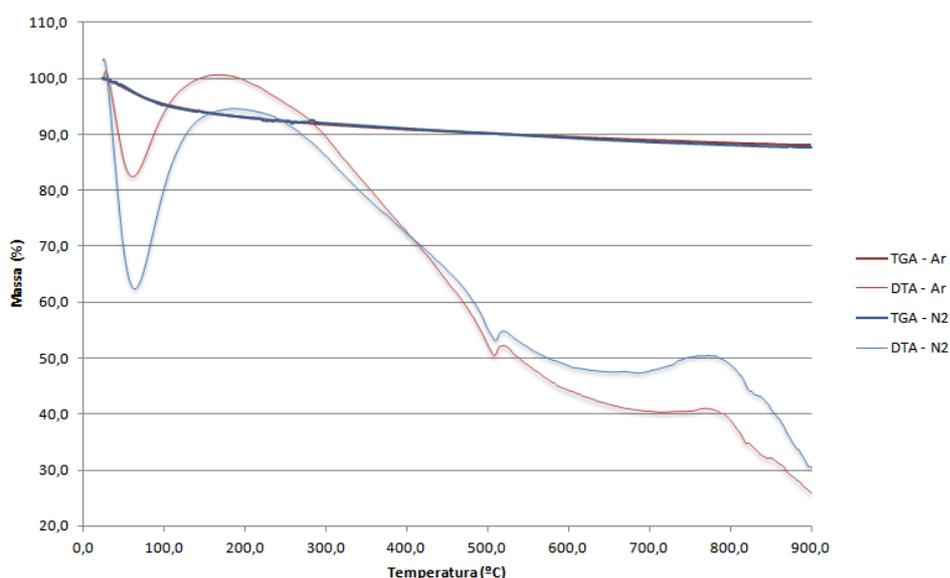


Figura 5.3: Análise de TGA e DTA para a gama-alumina em atmosfera de ar e de nitrogênio.

Para uma análise mais objetiva, as observações realizadas no parágrafo anterior estão dispostas na tabela 5.1.

Tabela 5.1. Valores percentuais das perdas de massa, em cada região do termograma, para a amostra de $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ suportado em gama-alumina em atmosferas de ar e de nitrogênio.

Atmosfera do experimento	Perda de massa da amostra (%)				Total
	Primeiro evento	Entre os eventos	Segundo evento	Após o segundo evento	
Ar	4,13	5,92	3,68	6,13	19,86
N ₂	3,49	5,41	6,62	5,19	20,71

Analisando a tabela 5.1 e considerando a simulação da desidratação da superfície de gama-alumina (FERREIRA, 2013) pode-se inferir que a primeira perda observada nos termogramas se deve à saída das águas fisissorvidas no suporte. A segunda perda, entre os eventos, seria atribuída à perda de água oriunda das hidroxilas da superfície (100). O segundo evento seria ocasionado pela perda da massa de líquido iônico, após o mesmo reagir com a superfície, deixando um fluoreto e retirando uma hidroxila. Por fim, na região correspondente à quarta perda de massa, ocorreria a saída das águas provenientes das hidroxilas da superfície (110).

Os valores das perdas de massa mencionados nos parágrafos anteriores e mostrados na tabela 5.1 indicam à primeira vista que toda a massa de líquido iônico é perdida, pois as amostras continham 20% em massa de $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ e, após os experimentos, cerca de 20% da massa total foi perdida. Entretanto, análises elementares (CHIARO, 2011) mostram que o percentual de líquido iônico adsorvido é significativamente menor que o percentual teórico de líquido iônico desse tipo de amostra. Além dessa informação, ao se observar o primeiro evento, tanto a região quanto comportamento da curva de DTA observa-se a ocorrência de desidratação, também constatada após a perda do líquido iônico.

Dessa forma, pelos resultados obtidos nas duas curvas de TGA e DTA, o mecanismo de degradação mais provável para o $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ nesse sistema é a reação do mesmo com a superfície. Pois, se o mesmo sofresse evaporação, como observado na figura 5.1, o pico endotérmico deveria ser observado. Como a superfície (110) é totalmente hidroxilada, a citada reação entre os compostos deve envolver as hidroxilas superficiais. Uma proposta para essa reação seria a substituição de uma hidroxila superficial por um fluoreto, com conseqüente transferência da mesma para o ânion, neutralizando os íons do sal.

5.1.2 – Análise vibracional

Para corroborar a hipótese formulada na subseção anterior, foi realizado um estudo experimental para a obtenção dos espectros das frequências vibracionais na região do infravermelho das seguintes amostras: gama-alumina pura, $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ adsorvido sobre gama-alumina em temperatura ambiente, $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ adsorvido sobre gama-alumina

calcinado até 300°C e $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ adsorvido sobre gama-alumina após o experimento termogravimétrico (resíduo). Os espectros vibracionais obtidos estão mostrados na figura 5.4.

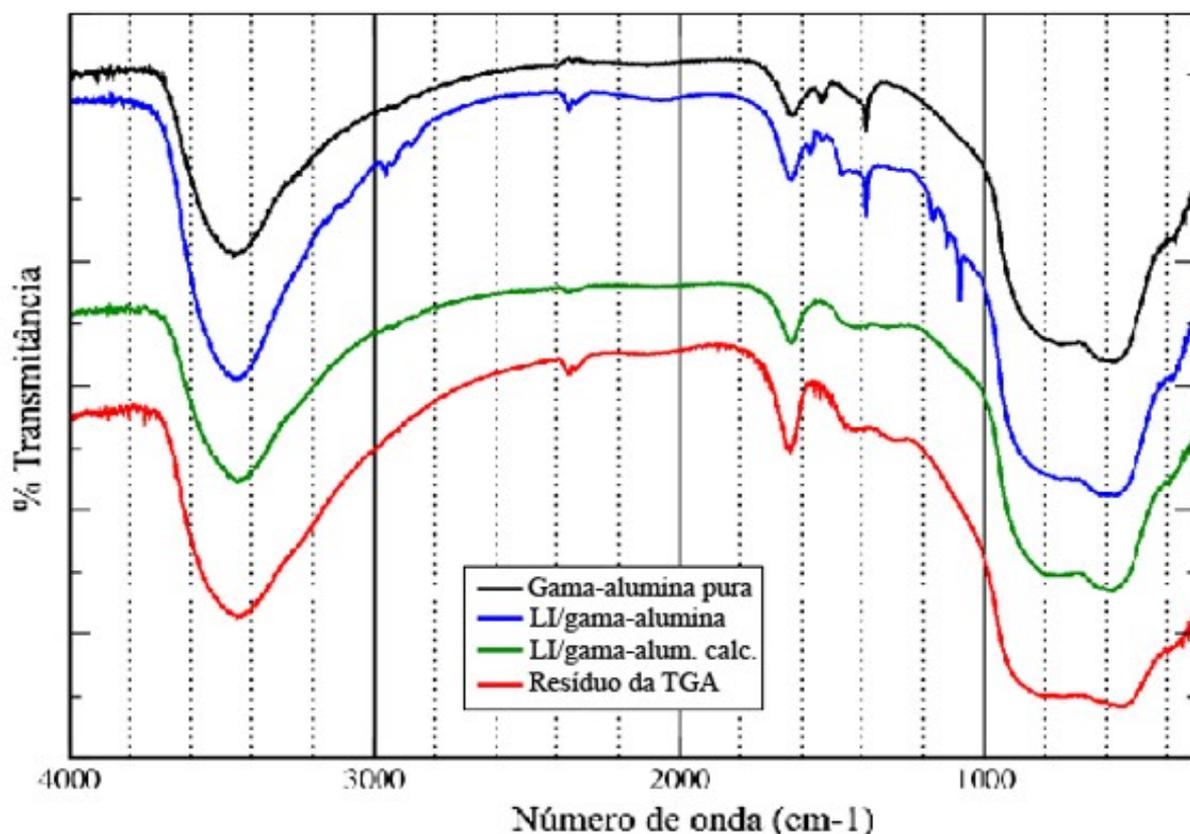


Figura 5.4: Espectros vibracionais para a gama-alumina pura (preto), líquido iônico adsorvido sobre gama-alumina em temperatura ambiente (azul), líquido iônico adsorvido sobre gama-alumina a 300°C e líquido iônico adsorvido sobre gama-alumina após o experimento de TGA (resíduo).

Os espectros vibracionais apresentados na figura 5.4 mostram que o líquido iônico adsorvido sobre a gama-alumina (espectro azul) adiciona ao espectro do óxido puro (em preto) vibrações entre 1200 e 1000 cm^{-1} , provenientes do estiramento de ligações da estrutura molecular do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ adsorvido sobre gama-alumina e do mesmo com as hidroxilas superficiais, e vibrações entre 3000 e 2800 cm^{-1} , atribuídas às ligações C-H presentes na cadeia carbônica que constitui a estrutura molecular catiônica do sal. Essa comparação entre os espectros citados ainda evidencia que nenhuma banda vibracional presente no espectro do óxido de alumínio deixa de existir quando o líquido iônico é adsorvido sobre ele.

Quando os espectros do líquido iônico suportado à temperatura ambiente (azul) e calcinado à 300°C (verde) são comparados, as vibrações atribuídas ao cátion do líquido iônico (regiões de 1200-1000 e 3000 e 2800 cm^{-1}), como sugerido na subseção anterior, desaparecem, o que confirma a degradação do mesmo. Além da falta de bandas nessas regiões no espectro calcinado, uma outra desaparece nesse espectro, aquela situada na região de 1400 cm^{-1} . Essa banda é característica de hidroxila, o que serve para fortalecer o argumento de que algumas hidroxilas superficiais são trocadas por fluoretos oriundos do ânion do $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+$ $[\text{BF}_4]^-$.

A última comparação a ser feita entre os espectros presentes na figura 5.4 é entre os da amostra calcinada e o resíduo da termogravimetria. Nessa análise, nota-se que não existem diferenças significativas entre os mesmos. Essa observação é coerente com o experimento termogravimétrico, uma vez que depois da região da degradação oxidativa (segundo evento), nenhuma grande mudança estrutural acontece com o sistema.

5.1.3 – Proposta para as reações de degradação do líquido iônico suportado

Após as conclusões dos estudos experimentais realizados acima, foram formuladas duas propostas para os mecanismos de degradação do $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$ adsorvido em gama-alumina, em ar e em nitrogênio. Essas propostas são mostradas na figura 5.5.

As reações mostradas na figura 5.5, nas quais acontece reação do líquido iônico com a superfície do óxido, troca de um fluoreto do ânion por uma hidroxila da superfície, foram baseadas nos resultados termogravimétricos e nos espectros vibracionais na região do infravermelho. Os espectros vibracionais obtidos, por sua vez, indicam que o cátion não fica adsorvido na superfície após a temperatura onde é observado o evento exotérmico nos termogramas de líquido iônico suportado, uma vez que não são observadas as bandas vibracionais nas regiões características de vibração para a ligação C-H.

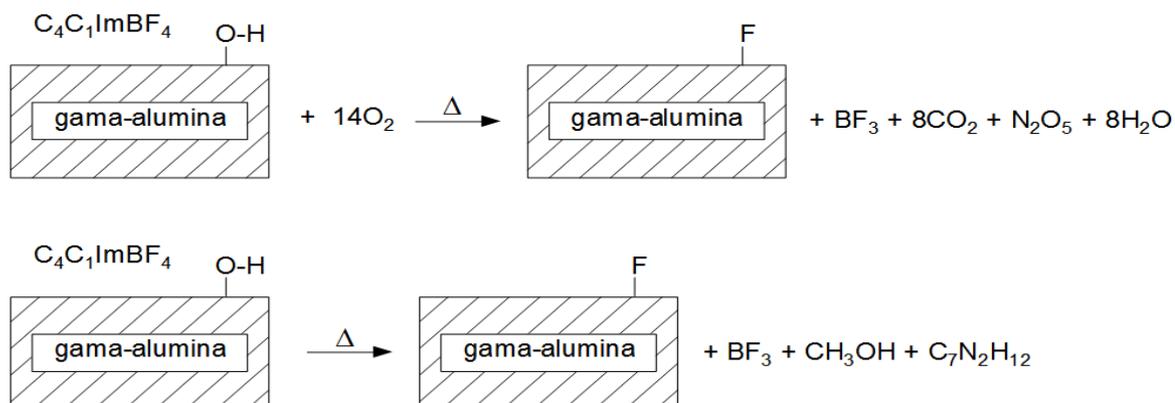


Figura 5.5: Propostas para as reações de degradação do líquido iônico suportado em gama-alumina em atmosfera de ar (acima) e em atmosfera inerte (abaixo).

A primeira reação mostrada na figura 5.5 é referente à degradação em atmosfera contendo oxigênio, logo, o cátion é convertido completamente nos produtos de queima completa de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CO₂, H₂O e N₂O₅, respectivamente) mais o produto originado do ânion, uma molécula de BF₃. Já a reação de degradação em atmosfera inerte levaria à quebra do cátion em duas moléculas maiores, metanol e 1-butil imidazol, além do próprio BF₃. A formação do metanol seria derivada da ligação do grupamento CH₃ ligado ao imidazol com a hidroxila superficial que foi substituída por um fluoreto do ânion.

5.2 – Simulação da adsorção do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ sobre a superfície (100) da γ -alumina

5.2.1 – Modelo teórico da superfície

Embora a superfície (100) seja consideravelmente menos abundante que a (110), cerca de 70 a 83% da superfície equivale ao corte cristalográfico (110) (BEAUFILS, 1981; NORTIER, 1990). A simulação da adsorção do líquido iônico foi iniciada por ela, uma vez que a sua construção é mais simples que a da (110). Logo, o primeiro passo desse trabalho foi definir a superfície (100) de gama-alumina a ser utilizada como suporte para a simulação da adsorção do líquido iônico. O modelo de célula unitária escolhido foi o proposto por Krokidis (KROKIDIS, 2001), um dos mais citados na literatura. Já a superfície desse *bulk* foi baseada em um modelo também já existente (DIGNE, 2002). Sobre esta superfície, seis átomos de oxigênio (ácidos de Lewis) e quatro átomos de alumínio (bases de Lewis) foram expostos. A densidade projetada de estados (PDOS) de cada sítio foi usada para classificar a sua acidez/alcalinidade e, assim, obter os modelos com diferentes graus de hidroxilação (em unidades de número de moléculas de água por Angstroms cúbicos). Dessa forma, o modelo estrutural com duas hidroxilas, resultantes da adsorção dissociativa da primeira molécula de água sobre a superfície, foi alcançado pelo posicionamento de uma hidroxila sobre o sítio mais ácido e um próton sobre o seu primeiro vizinho mais básico. Esta estrutura foi otimizada, resultando em um novo modelo de superfície com grau hidroxilação equivalente à uma molécula de água por célula unitária. Seguindo os mesmos passos, pode-se construir outros modelos de superfície com diferentes graus de hidratação (FERREIRA, 2013).

No entanto, estudos descrevem as duas hidroxilas como associadas devido à ligação de hidrogênio existente entre elas (SLAVOV, 1995). Além disso, a migração de prótons através dos sítios superficiais básicos também foi discutida na literatura e pode ocorrer a temperaturas mais elevadas (PERI, 1964). Então, foi proposto um modelo com grupos isolados de hidroxila a fim de simular a superfície em altas temperaturas. Para este trabalho, foi necessária a duplicação do modelo de superfície, criando assim uma supercélula 2x1x1 do modelo original, pois o comprimento estrutural do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ é maior que qualquer um dos dos

eixos perpendiculares ao eixo em que foi criada a superfície (eixo z).

Os modelos de superfície em que as hidroxilas estão associadas serão referidos como superfície A, e os modelos de superfície em que as hidroxilas estão isoladas umas das outras como superfície B (Figura 5.6). A denominação dos modelos para os sistemas seguiu a mesma lógica, o sistema em que o líquido iônico foi adsorvido na superfície A foi chamado de sistema A, analogamente, o sistema em que o líquido iônico foi ancorado na superfície B, recebeu o nome de sistema B.

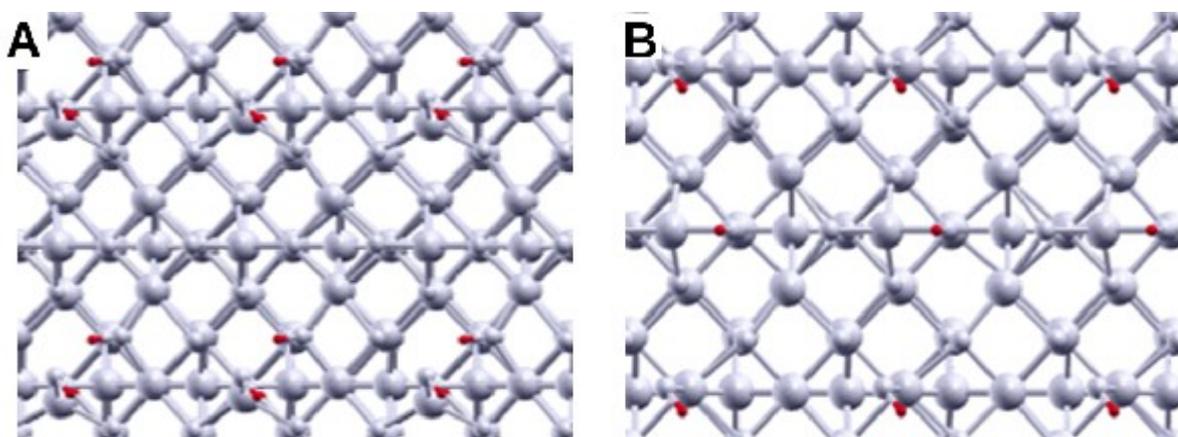


Figura 5.6: Vista superior dos átomos que tiveram suas posições otimizadas para a superfície A (esquerda) e para a superfície B (direita). As esferas maiores são átomos de Al, esferas médias são átomos de O e esferas pequenas e vermelhas são átomos de H, para uma melhor visualização.

5.2.2 – Simulação da adsorção

O modelo para estudar a adsorção do líquido iônico sobre a superfície do óxido foi construído em duas etapas. A primeira delas foi escolher o local em que o ânion seria ancorado sobre os modelos de superfícies (A e B). De maneira semelhante ao estudo de hidratação da superfície, nessa etapa, foi realizada a densidade de estados projetada. Foi verificado qual dos seis átomos superficiais de alumínio restantes, após a adsorção da molécula de água, era o mais ácido e, conseqüentemente o sítio onde o ânion deveria ser ancorado. Na figura 5.7 são mostrados os resultados do estudo da densidade projetada de estados para os átomos de alumínio superficiais para as superfícies A e B.

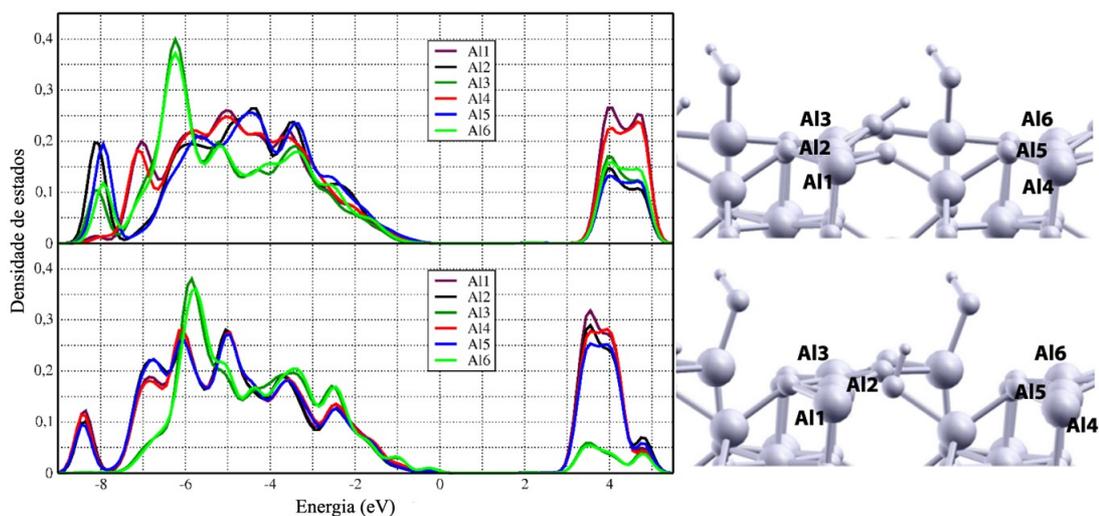


Figura 5.7: Densidade projetada de estados para os átomos de Al da superfície A (acima) e da superfície B (abaixo). Na direita, a vista frontal da superfície A (acima) e da superfície de B (abaixo).

Como pode ser observado, o átomo de alumínio indexado como Al1 apresenta uma densidade de estados maior nos menores níveis de energia desocupados em qualquer uma das superfícies. Dessa forma, o átomo Al1 pode ser considerado como o mais ácido dentre os átomos de Al superficiais, em qualquer um dos casos.

O segundo passo para estudar a adsorção citada foi ancorar o $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$, pelo ânion sobre o Al1 de ambas as superfícies, seguido da otimização dessas estruturas (átomos do $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$ e das superfícies).

Com o objetivo de verificar como o arranjo do par iônico sobre a superfície pode interferir na estabilidade dos sistemas, um mapeamento angular do cátion foi feito. A varredura foi realizada mantendo a posição e geometria do ânion, enquanto o cátion foi rotacionado em intervalos de 45° , obtendo-se oito estruturas que varrem os 360° . Todas essas estruturas foram otimizadas novamente com os mesmos critérios de convergência da primeira otimização, que recebeu o nome de A-0, para o sistema A, e B-0, para o sistema B. As outras estruturas foram nomeadas como A-ângulo ou B-ângulo, onde ângulo significa o ângulo de rotação do cátion em relação ao ânion da estrutura A-0 ou B-0, respectivamente. A fim de visualização, todas as estruturas otimizadas do mapeamento angular estão mostradas nas figuras 5.8 e 5.9.

As energias de adsorção relativas para as 16 estruturas mostradas acima estão dispostas na tabela 5.2.

Tabela 5.2. Valores da energia de adsorção relativos do mapeamento angular. As energias são relativas às energias mais estáveis.

Estrutura	Energia relativa ^a /(kcal mol ⁻¹)	Estrutura	Energia relativa ^b /(kcal mol ⁻¹)
A-0	11,7	B-0	3,8
A-45	0,0	B-45	1,7
A-90	2,1	B-90	0,0
A-135	1,3	B-135	5,5
A-180	6,2	B-180	1,8
A-225	2,0	B-225	7,0
A-270	12,1	B-270	1,3
A-315	2,5	B-315	2,4

^a Valores de energia em relação à configuração A-45.

^b Valores de energia em relação à configuração B-90.

Uma análise da tabela acima revela que a configuração A-45 é a mais estável do sistema A e a configuração B-90 é a mais estável energeticamente para o sistema B, após o mapeamento angular. Uma outra interpretação possível ao se analisar a tabela 5.2 é sobre as barreiras rotacionais do cátion. Se for considerada a estrutura mais estável (A-45, para o sistema A e B-90 para o sistema B), pode-se observar que as barreiras energéticas para o sistema A (11,7 kcal mol⁻¹ no sentido horário e 2,1 kcal mol⁻¹ no sentido anti-horário) são maiores que as do sistema B em média (1,7 kcal mol⁻¹ no sentido horário e 5,5 kcal mol⁻¹ no sentido anti-horário). O que significa que o sistema em estudo é mais flexível rotacionalmente quando tratado em temperaturas elevadas.

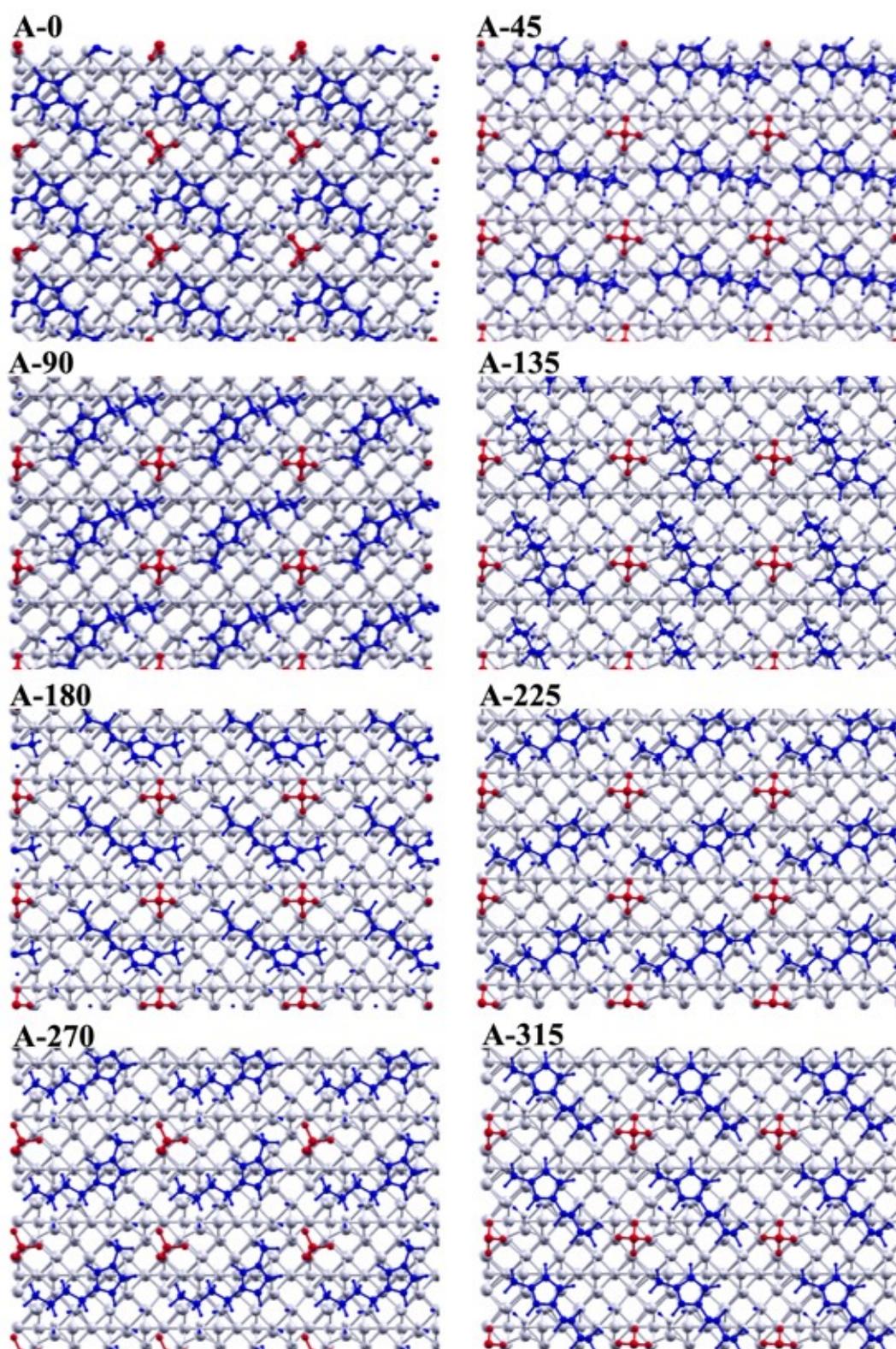


Figura 5.8: Estruturas otimizadas do mapeamento angular para a superfície A. Para uma melhor visualização, os ânions estão em vermelho, os cátions em azul e toda a superfície em branco.

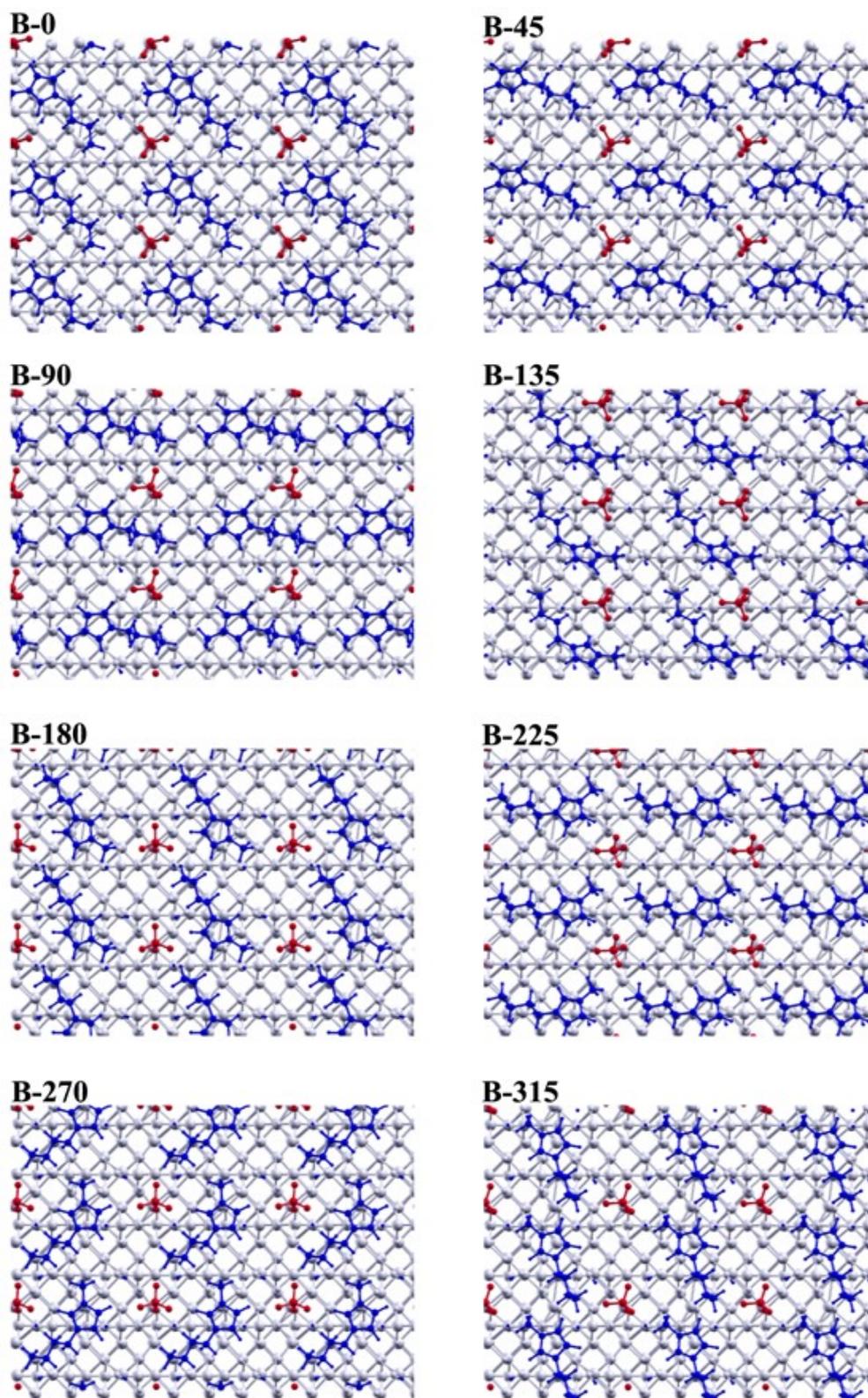


Figura 5.9: Estruturas otimizadas do mapeamento angular para a superfície B. Para uma melhor visualização, os ânions estão em vermelho, os cátions em azul e toda a superfície em branco.

5.2.3 – Contribuição das forças de dispersão

Todos os cálculos realizados na seção anterior foram feitos em um nível PBE, sem computar a correção de dispersão empírica. Por isso, o passo seguinte ao mapeamento angular do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ sobre a superfície foi a verificação da contribuição das forças de van der Waals para a energia de adsorção do sistema em estudo. As figuras 5.10 e 5.11 mostram as energias de adsorção relativas do mapeamento angular com e sem a contribuição das forças de dispersão para todas as configurações geradas na varredura angular.

A inclusão das forças de dispersão alteram sutilmente as energias relativas para quatorze das dezesseis estruturas geradas no mapeamento angular, pois, para duas delas (A-315 e B-315) a inclusão dessas forças altera de tal forma a energia relativa, que faz com que essas estruturas se tornem ainda mais estáveis energeticamente que as de mais baixa energia sem as forças de van der Waals (A-45 e B-90). Mensurando essa diferença, as estruturas A-315 e B-315 no nível PBE-D são -0,9 kcal mol e -0,7 kcal mol mais estáveis que as estruturas A-45 e B-90 no nível PBE, respectivamente.

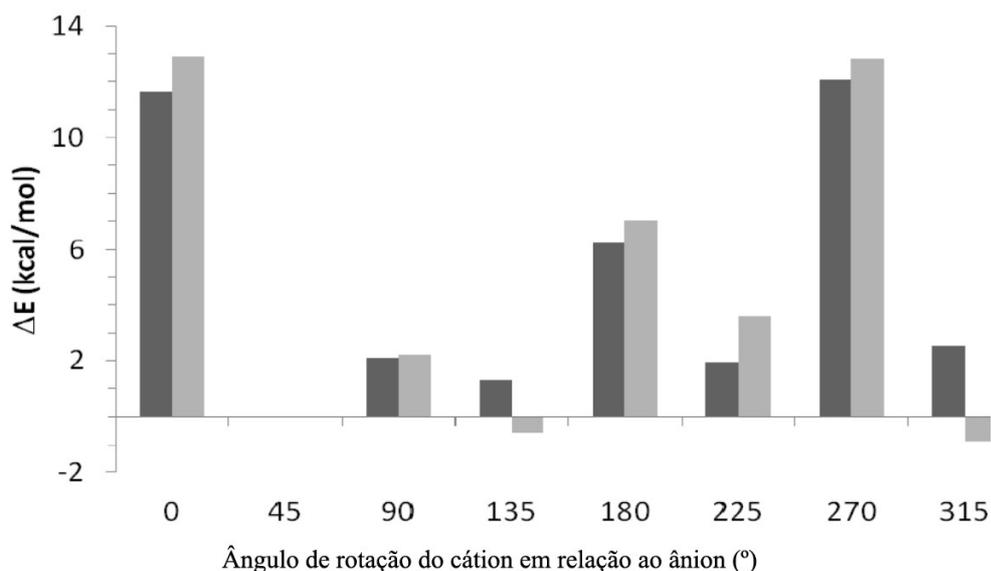


Figura 5.10. Energias relativas para o sistema A calculadas com PBE (barras escuras) e com PBE-D (barras claras).

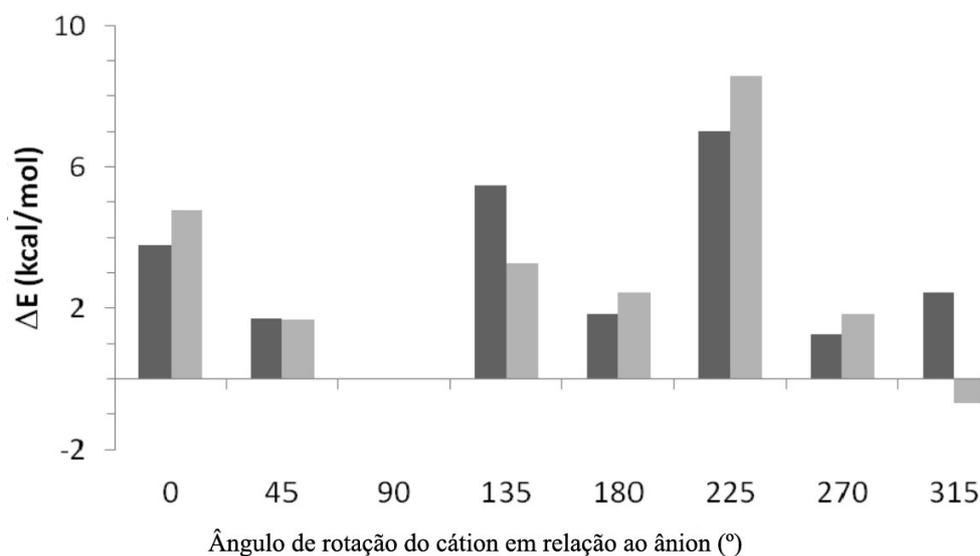


Figura 5.11. Energias relativas para o sistema B calculadas com PBE (barras escuras) e com PBE-D (barras claras).

A inclusão das forças de dispersão alteram sutilmente as energias relativas para quatorze das dezesseis estruturas geradas no mapeamento angular, pois, para duas delas (A-315 e B-315) a inclusão dessas forças altera de tal forma a energia relativa, que faz com que essas estruturas se tornem ainda mais estáveis energeticamente que as de mais baixa energia sem as forças de van der Waals (A-45 e B-90). Mensurando essa diferença, as estruturas A-315 e B-315 no nível PBE-D são -0,9 kcal mol e -0,7 kcal mol mais estáveis que as estruturas A-45 e B-90 no nível PBE, respectivamente.

Os resultados mostrados nas figuras 5.10 e 5.11 também revelam um outro dado interessante, quando são analisadas as barreiras rotacionais. Os valores médios dessas barreiras são alterados, aumentam no sistema A (para a rotação no sentido horário, de 11,7 para 12,9 kcal mol) e diminuem no sistema B (para a rotação no sentido anti-horário de 5,5 para 3,3 kcal mol). Dessa forma, quando as forças de dispersão são computadas, a maleabilidade rotacional desse sistema aumenta em altas temperaturas.

Embora a inclusão dos termos que computam a interação de dispersão causem as mudanças citadas anteriormente, não se trata da contribuição mais importante no processo de suporte desse líquido iônico sobre a superfície estudada. As forças de dispersão são

responsáveis por, aproximadamente, 20% da energia de adsorção desse sistema (tabela 5.3).

Tabela 5.3. Energias de adsorção para as configurações mais estáveis energeticamente dos sistemas A e B e suas respectivas contribuições de dispersão.

Sistema	ΔE /kcal mol ⁻¹	E_{DISP} /kcal mol ⁻¹	% E_{DISP}
A-45	-110,7	-18,5	17,3
A-315	-108,1	-21,8	19,8
B-90	-131,6	-19,0	14,2
B-315	-129,1	-22,2	17,4

É importante mencionar que esses valores em si não podem ser considerados rigorosamente, pois o funcional PBE inclui alguma interação de dispersão numa escala de comprimento intermediário. Nesse sentido, a interação de dispersão é contada duplamente na aproximação DFT-D (GRIMME, 2006). Por outro lado, a estabilização do par iônico sobre a superfície é na mesma direção do campo elétrico local de blindagem proveniente do substrato. Tal mecanismo foi observado em recentes simulações de dinâmica molecular de líquidos iônicos sobre substratos sólidos (SHIMIZU, 2011 e BOVIO, 2009). Assim, é ainda possível afirmar que a interação eletrostática, blindada ou não por polarização intermolecular, é dominante para este processo de adsorção.

5.2.4 – Comportamento das cargas

Os mapas da densidade de cargas foram calculados para os sistemas A-45 e B-90 (mais estáveis sem as forças de dispersão) e a diferença entre os mapas dos sistemas em questão e a superfície do óxido e o líquido iônico puro foram obtidas. A análise gráfica das diferenças obtidas nesse estudo está mostrada na figura 5.12, onde as superfícies vermelhas representam os valores positivos e as superfícies azuis representam os valores negativos. O cátion foi omitido nas duas estruturas para uma melhor visualização.

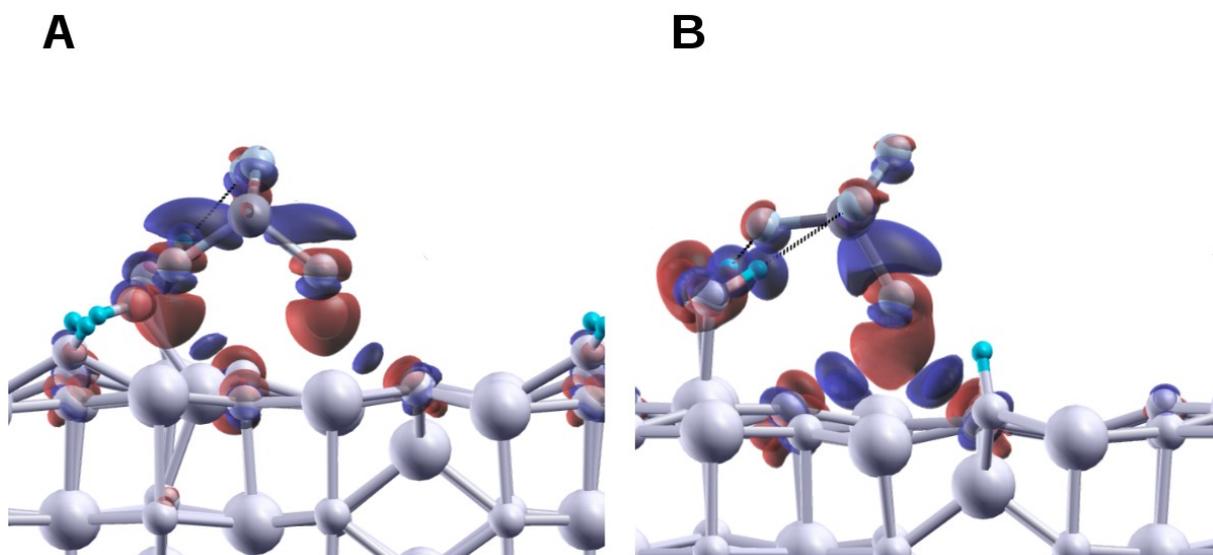


Figura 5.12: Diferença da densidade de cargas para o sistema A (esquerda) e B (direita). O cátion foi omitido nas duas estruturas para uma melhor visualização.

Ao observar a figura acima, pode-se notar que a interação do $[\text{BF}_4]^-$ com a superfície (100) da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é muito parecida em ambos os sistemas. A diferença ocorre devido à mudança na conformação com a qual o ânion se liga à superfície. No sistema A, ele interage com a superfície através de dois dos seus átomos de flúor e um terceiro faz ligação de hidrogênio com uma hidroxila superficial. No sistema B, apenas um átomo de flúor do ânion interage com a superfície e outros dois fluoretos fazem ligações de hidrogênio com as hidroxilas superficiais. De fato, considerando que a polarização ocorreu pelo ligação B-F, é razoável esperar espécies mais estáveis quando o ânion interage com dois sítios de alumínio ao invés de apenas um.

Após o estudo da densidade de cargas, uma análise das cargas de Bader foi realizada para todas as estruturas geradas pelo mapeamento angular. Os resultados mostraram que a rotação catiônica não afeta a carga total das espécies. As cargas catiônicas e aniônicas, para todas as estruturas, foram $+0,9 e^-$ e $-1,0 e^-$, respectivamente, sugerindo alguma transferência de carga a partir do substrato para o cátion, pois os valores da carga Bader para os pares iônicos isolados foram de $1,0 e^-$ em valor absoluto.

Recentemente, Cremer (CREMER, 2010) encontrou 0,94 e 0,96 para o par $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}]^+$

$[\text{BF}_4]^-$ nas configurações plana e suportada, respectivamente, e 0,97 para o par $[\text{C}_8\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}]^+$ $[\text{BF}_4]^-$ suportado, usando a análise populacional natural (NPA, em inglês). A menor quantidade de transferência de carga para o sistema $[\text{R-Im}]^+[\text{BF}_4]^-$ foi relacionada à diminuição da força de coordenação e fraca mistura de orbitais moleculares. Assim, para ambos os modelos, a transferência de carga parece ausente ou ocorre muito pouco para os líquidos iônicos do tipo imidazólio alquil-substituído tetrafluoroborato. Uma visão interessante sobre a questão da transferência de carga foi apresentada por Wendler (WENDLER, 2012), baseada na teoria de Leontyev e Stuchebrukhov (LEONTYEV, 2009): “é possível racionalizar a carga reduzida (efetiva) do íon (q_{ef}) como um indicador de efeito da polarização local proveniente de um dimensionamento de carga relacionado com o índice de refração do meio (n) (ou seja, $q_{\text{ef}} \sim q_{\text{rede}}/n$).”

5.2.5 – Validação do método de escolha do sítio preferencial de adsorção

O último passo desse estudo, foi validar o método usado na decisão de qual dos átomos de alumínio superficiais o ânion seria ancorado. O método utilizado foi a determinação da acidez dos átomos através do estudo da densidade de estados projetada em cada um deles. Foi observado que a adsorção do ânion ocorreu no átomo alumínio mais ácido. Foram usadas, novamente, as estruturas A-45 e B-90, pois são as mais estáveis se forem desconsideradas as forças de dispersão. O líquido iônico suportado e otimizado (ânion e cátion) foi transladado sobre as superfícies A e B, de forma que o ânion ficasse sobre os outros átomos de alumínio superficiais. Dessa forma, foram criadas outras cinco estruturas para cada superfície, além da estrutura onde o ânion estava sobre o átomo indexado como A11. As energias relativas para comparação entre todas esses diferentes modelos e o(s) átomo(s) em que o ânion se ancorou após a otimização com a(s) respectiva(s) distância(s) F-Al estão mostradas na tabela 5.4.

Tabela 5.4. Energias relativas de ligação para o tetrafluoroborato sobre os sítios superficiais e as distâncias mais próximas entre um átomo de F e o sítio de Al superficial. As energias são relativas aos sítios de menor energia. A coluna “sítio” se refere ao sítio em que o ânion foi ancorado antes da otimização.

Sistema A			Sistema B		
Sítio	Energia relativa / (kcal mol ⁻¹)	Sítios (distâncias) (/Å)	Sítio	Energia relativa / (kcal mol ⁻¹)	Sítios (distâncias) (/Å)
A11	3,69	A11 (2,07) e A15 (2,31)	A11	0,00	A11 (2,01)
A12	10,07	A13 (2,01) e A12 (3,35)	A12	1,97	A12 (2,14) e A11 (2,17)
A13	8,17	A13 (2,01) e A12 (3,35)	A13	0,67	A11 (2,02)
A14	0,00	A14 (2,11) e A18 (2,13)	A14	1,31	A14 (2,02)
A15	5,30	A14 (2,05)	A15	5,01	A14 (2,18) e A15 (2,16)
A16	0,02	A14 (2,12) e A16 (2,15)	A16	1,97	A14 (2,04)

Os valores mostrados na tabela 5.4 sugerem que o modelo de escolha dos sítios superficiais baseado na densidade projetada de estados é válido. Para a superfície A, o estudo da densidade de estados mostrou que os melhores sítios superficiais eram o A11 e o A14 (figura 5.7). O mesmo foi observado na tabela 5.4, após uma varredura superficial. Os sistemas em que o ânion se ligou ao A11 ou A14 (A11, A14 e A16) mostraram menor energia, o único a não mostrar esse comportamento foi o A15. Nesse caso, o ganho energético se deve à conformação do ânion, que se ligou à superfície por apenas um átomo de flúor. Nos sistemas em que o cátion não se ligou aos átomos citados (A12 e A13), a energia ficou bem acima dos demais (10,07 e 8,17 kcal mol⁻¹, respectivamente).

O estudo da densidade de estados projetada mostrou para a superfície B que os melhores átomos para o ânion ser adsorvido eram A11, A12, A14 e A15 (figura 5.7), com uma menor tendência ao A15. Essa preferência energética é observada claramente na tabela 5.4. Os sítios A13 e A16 não eram ácidos o bastante e quando o ânion foi colocado sobre eles, o mesmo migrou-se para sítios mais propensos a adsorver o ânion, ficando assim, com a energia mais baixa que estruturas em que o ânion ficou sobre sítios mais indicados. O átomo mais ácido segundo o estudo, foi o A11, e foi esse sítio que apresentou a menor energia, tanto quando o ânion foi ancorado sobre ele, quando foi ancorado no A13 e migrou para o A11. Como observado no estudo da diferença da densidade de cargas (figura 5.12) sobre a superfície B, o ânion prefere se ligar apenas por um átomo de flúor, e esse fato também foi

observado na tabela 5.4, as configurações mais energéticas foram aquelas em que o ânion interage com a superfície através de dois átomos de flúor.

5.3 – Simulação da adsorção do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ sobre a superfície (110) da γ -alumina

5.3.1 – Modelo teórico da superfície

A superfície (110) de gama-alumina a ser utilizada como suporte para a simulação da adsorção do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ também foi a proposta por Krokidis (KROKIDIS, 2001). Esse modelo é o mais utilizado para simular a célula unitária do óxido e também a sua superfície, além de apresentar uma boa relação entre a estrutura eletrônica e o número de átomos utilizados para descrevê-lo (FERREIRA, 2011-a).

Embora o modelo de *bulk* e o corte superficial utilizado para essa superfície fosse o mesmo relatado por Krokidis (KROKIDIS, 2001), o modelo de hidratação dessa superfície proposto por Digne (DIGNE, 2002), geralmente adotado por quem faz uso desse modelo de célula unitária não foi usada no presente trabalho. Esse modelo de hidratação foi preterido por, durante estudos paralelos no grupo, apresentar algumas inconsistências com resultados experimentais, por exemplo, na simulação do espectro vibracional na região do infravermelho.

O modelo escolhido para a hidratação da superfície (110) de gama-alumina foi então concebido no nosso próprio grupo de pesquisa (FERREIRA, 2013). Essa proposta de hidroxilação para a superfície foi feita de maneira inversa à construção da superfície (100), explicada na seção 5.2.1. Como descrito anteriormente, a superfície (100) estava totalmente desidratada e as águas dissociadas foram sendo adicionadas uma a uma no terraço do óxido. Após a superfície estar completamente hidroxilada, foi realizado um estudo termodinâmico para determinar os graus de hidratação em cada temperatura. Para a superfície (110), ao invés de ter sido feito um estudo de hidratação, foi realizado um estudo de desidratação. Dessa forma, o estudo da hidratação da superfície seria mais verossímil, uma vez que a gama-alumina é proveniente da desidratação da boehmita (KROKIDIS, 2001), e, sendo assim, ela possui originalmente sua superfície completamente hidratada. Esse estudo foi iniciado com a superfície (110) totalmente hidratada e passo a passo, as águas dissociadas foram sendo retiradas da superfície até que a mesma ficasse completamente desidratada. A cada água dissociada retirada da superfície, um estudo energético para determinar a estrutura mais

estável foi feito, para cada modelo de hidroxilação possível naquele grau de hidratação obtido com a retirada de cada par hidroxila/próton. Após esse processo, foi realizado um estudo termodinâmico para determinar o grau de hidroxilação para qualquer temperatura desejada (FERREIRA, 2013).

Nesse trabalho, o grau de hidratação da superfície utilizado foi de 12,0 OH/nm², pois em temperatura ambiente, a temperatura na qual é realizada a impregnação da superfície pelo líquido iônico (CHIARO, 2011), este grau é o predominante termodinamicamente. Além da informação de que a impregnação é feita na temperatura ambiente, os resultados termogravimétricos mostrados na seção 5.1 sugerem que o estudo desse líquido iônico suportado dever ser feito até 450°C, uma vez que após essa temperatura, o mesmo se degrada, e até essa temperatura, a superfície com o grau de hidratação de 12,0 OH/nm² é a mais estável energeticamente (FERREIRA, 2013).

5.3.2 – Simulação da adsorção

O passo inicial da simulação da adsorção foi definir o sítio onde o adsorbato seria ancorado. No estudo mostrado na seção anterior, com a superfície (100) (MARTINS, 2012), foi necessário realizar uma verificação sistemática sobre a verificação do sítio catiônico preferencial para a adsorção do ânion, pois essa superfície possui 6 átomos de alumínio superficiais aptos a se ligarem a um dos quatro fluoretos do ânion. Em cada um dos alumínios foi adsorvido o ânion para que fosse verificado em qual deles a estrutura menos energética seria gerada. Com a superfície (110) essa sistemática não foi necessária, uma vez que essa superfície é totalmente hidroxilada (FERREIRA, 2013), e por isso, não tem nenhum átomo de alumínio disponível para fazer uma ligação com o ânion.

A segunda característica considerada para adsorver o [C₄C₁Im]⁺[BF₄]⁻ na citada superfície, foi a incompatibilidade geométrica entre o adsorbato e o adsorbente. A citada incompatibilidade refere-se ao comprimento do líquido iônico ser maior que as dimensões da superfície, e por isso, seria necessária a propagação da mesma. Como os vetores de rede perpendiculares à superfície (100) mediam 5,58 e 8,40 Å, ficou evidente que seria necessária a duplicação dessa célula no parâmetro menor para que a superfície comportasse o líquido iônico, que tem o cátion medindo 9,99 Å. Por sua vez, a superfície (110) tem os parâmetros de

rede perpendiculares ao eixo da superfície medindo 8,35 e 8,03 Å (figura 5.13-a), e assim, a direção em que a propagação da célula unitária deveria ser realizada não foi óbvia.

Devido a essas duas diferenças, o estudo que definiria o melhor sítio superficial para o ancoramento do ânion seguiu a seguinte metodologia:

- (i) Como não havia sítios catiônicos para que o ânion fosse adsorvido, a superfície da célula unitária foi dividida em quatro partes (figura 5.13-b), e o átomo de boro, centro de massa do ânion, foi colocado no centro de cada quarto, para que dessa forma, fosse possível verificar em qual dessas regiões superficiais a adsorção seria menos energética.
- (ii) A célula unitária seria propagada individualmente nos dois eixos perpendiculares ao eixo da superfície, (figura 5.13-c e 5.13-d, respectivamente), para que fosse verificada qual seria a supercélula mais estável energeticamente para essa adsorção.

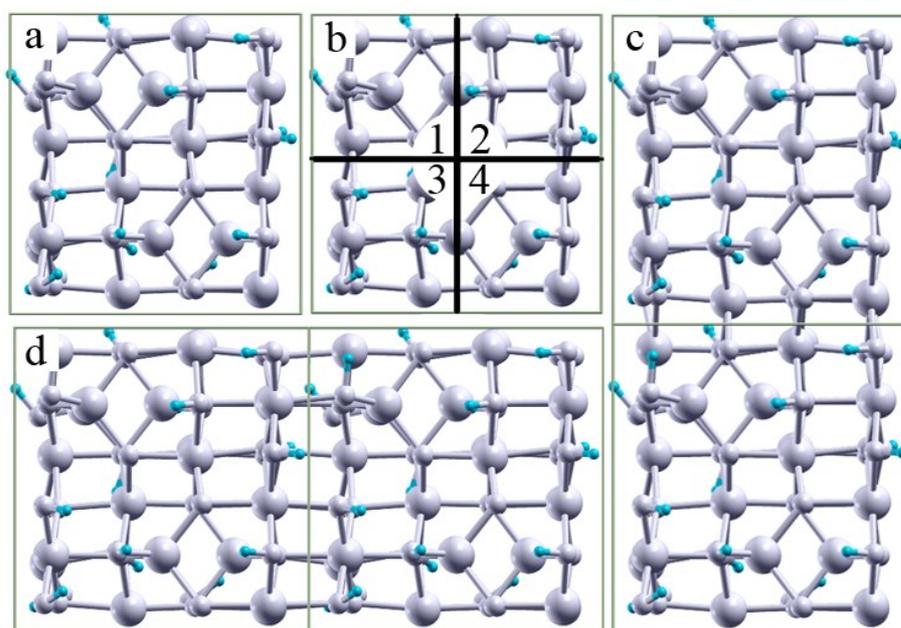


Figura 5.13: (a) Célula unitária da superfície (110) da gama-alumina (b) Representação das quatro regiões criadas na superfície (110) da gama-alumina a fim de adsorver o ânion em cada uma delas. (c) Superfície (110) da gama-alumina propagada no parâmetro cristalográfico a. (d) Superfície (110) da gama-alumina propagada no parâmetro cristalográfico b. Onde, as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio e as esferas azuis representam os átomos de hidrogênio.

Construídas as oito estruturas, uma para cada quarto de cada uma das duas propagações, elas foram otimizadas e os resultados energéticos podem ser vistos na Tabela 5.5, onde as conformações estão nomeadas pela propagação e pela região na qual o ânion foi ancorado. Por exemplo, com a célula propagada em a e o ânion ancorado na área 1, a conformação está denominada por a-1, e assim por diante.

Tabela 5.5. Energias relativas das conformações estudadas. As energias são relativas à estrutura c-1.

Conformação	Energia relativa (kcal mol ⁻¹)
a-1	30,33
a-2	33,10
a-3	29,59
a-4	34,32
b-1	0,00
b-2	5,67
b-3	4,65
b-4	9,16

Uma análise da Tabela 5.5 mostra que a propagação em b é mais favorável energeticamente, pois as quatro estruturas geradas nessa propagação são mais estáveis que as quatro conformações geradas pela propagação do parâmetro a . Já, dentre as quatro estruturas b , a que foi ancorada na região 1 foi a que teve a menor energia. Com esse resultado, todos os cálculos subsequentes foram realizados a partir da estrutura b-1. A grande diferença energética entre as propagações em a e em b pode ser explicada pela distância entre os íons. Devido às condições de contorno periódicas, uma espécie está distante da espécie equivalente a ela por um parâmetro de rede, e, nesse caso, a cadeia carbônica é paralela ao eixo propagado e perpendicular ao eixo menor. Esse fato faz com que os íons fiquem distantes dos seus semelhantes em um parâmetro b , quando a superfície é propagada em a , e em um parâmetro a , quando a mesma é propagada em b . Como o parâmetro a é maior, cerca de 4% em relação à b , quando a superfície é propagada em b , as espécies ficam mais distantes, tendo uma maior liberdade do cátion na superfície durante a otimização de geometria.

Após ter sido definida a propagação da célula para que essa adsorção fosse simulada e também a região da superfície em que o ânion seria ancorado, o passo posterior foi definir a

posição do cátion em relação ao ânion. Para isso, assim como na simulação desse líquido iônico adsorvido na superfície (100), seção 5.2.2, foi realizado um mapeamento angular do cátion $[C_4C_1Im]^+$ sobre a superfície (110) propagada no parâmetro cristalográfico c .

Esse mapeamento angular foi feito exatamente como o descrito na seção 5.2.2, e consistiu em manter o ânion fixo na região superficial menos energética e fazer uma rotação no cátion de 360° , em intervalos de 45° , obtendo assim oito estruturas candidatas a se tornarem a mais estável energeticamente para esse sistema. Os nomes dessas estruturas foram dados analogamente aos nomes das estruturas da seção 5.2.2. A conformação inicial do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ suportado para este teste foi baseada na estrutura b-1 e recebeu o nome de C-000. A partir desse sistema, foram gerados outros sete pela rotação do cátion em relação ao ânion. O sistema em que o cátion $[C_4C_1Im]^+$ foi rotacionado em 45° recebeu o nome de C-045, e assim por diante. Todas essas estruturas tiveram suas geometrias otimizadas e estão mostradas nas figuras 5.14 e 5.15 e as energias relativas de todas elas estão mostradas na tabela 5.6.

Tabela 5.6. Energias relativas das conformações estudadas no mapeamento angular. As energias de adsorção são relativas à estrutura C-225.

Conformação	Energia de adsorção relativa (kcal mol ⁻¹)
C-000	2,47
C-045	2,09
C-090	1,82
C-135	2,77
C-180	1,69
C-225	0,00
C-270	0,57
C-315	2,02

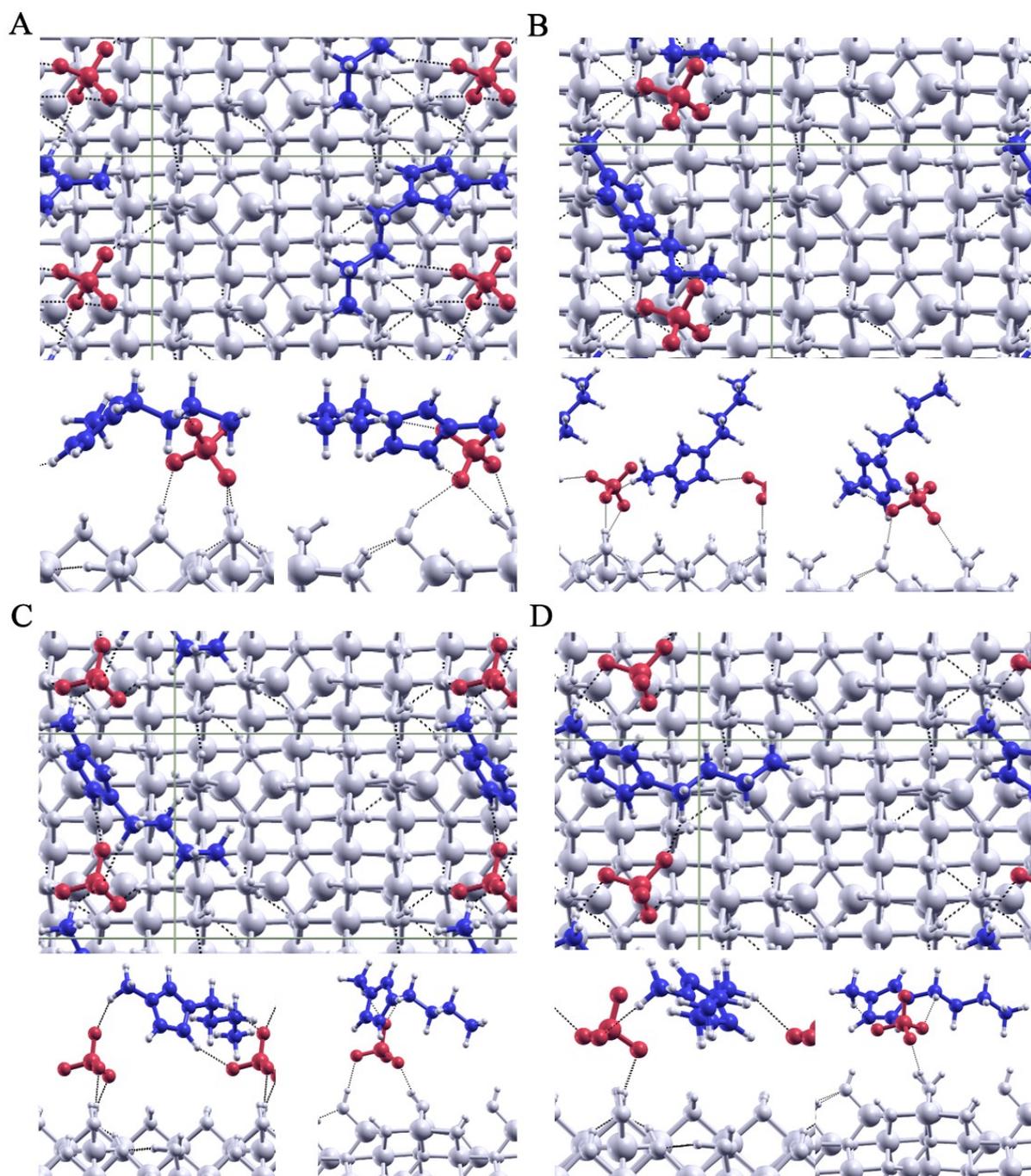


Figura 5.14: Estruturas otimizadas do mapeamento angular. (A) C-000: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (B) C-045: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (C) C-090: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (D) C-135: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). As esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas médias, átomos de oxigênio, as esferas brancas menores representam os átomos de hidrogênio, e, para uma melhor visualização, o ânion está representado de vermelho e o cátion está mostrado na cor azul.

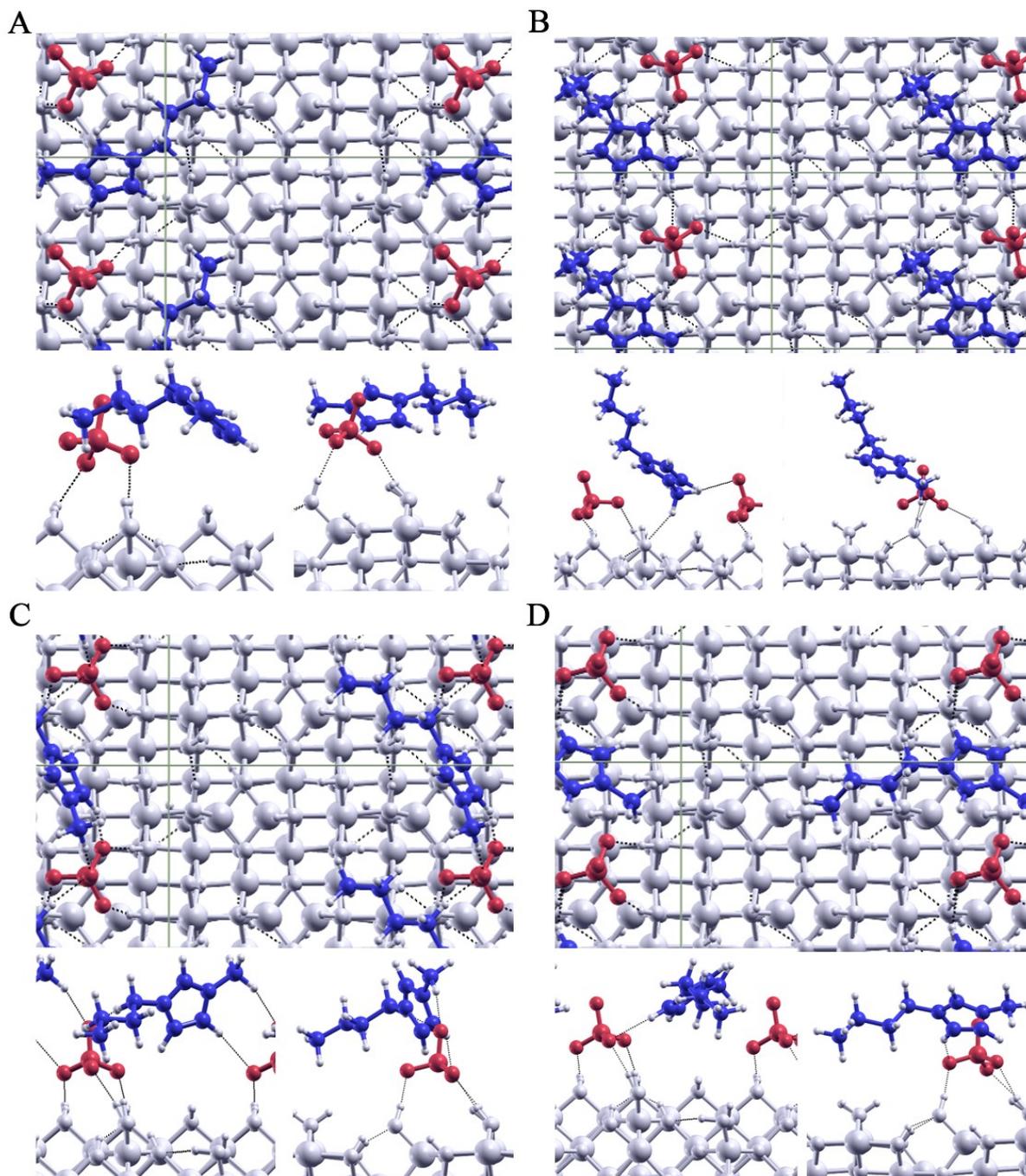


Figura 5.15: Estruturas otimizadas do mapeamento angular. (A) C-180: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (B) C-225: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (C) C-270: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). (D) C-315: Visão superior (topo), visão frontal (abaixo e à esquerda) e visão lateral (abaixo e à direita). As esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas médias, átomos de oxigênio, as esferas brancas menores representam os átomos de hidrogênio, e, para uma melhor visualização, o ânion está representado de vermelho e o cátion está mostrado na cor azul.

Com os resultados de energia total obtidos nesse estudo pode-se concluir que a estrutura mais estável é a C-225. Pode-se afirmar ainda, que as barreiras rotacionais do cátion são sensivelmente menores para essa superfície do que com a superfície anterior, uma vez que a menor barreira é de apenas $0,57 \text{ kcal mol}^{-1}$ e a maior de $1,69 \text{ kcal mol}^{-1}$ (as menores barreiras com a superfície (100) são de $2,1$ e $1,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, e as maiores de $11,7$ e $5,5 \text{ kcal mol}^{-1}$) (MARTINS, 2012). Com esse resultado em mãos, pode-se afirmar que o cátion tem uma maior liberdade rotacional quando adsorvido na superfície (110) em comparação com a (100). Porém, não apenas as estruturas imediatamente vizinhas às mais estáveis possuem a energia mais baixa, as energias de adsorção relativas à de mais baixa energia de todas as conformações desse estudo são notavelmente mais baixas que as construídas com a superfície anterior. Sobre a comparação entre as duas superfícies estudadas, as barreiras de rotação podem ser explicadas pela hidratação completa da superfície (110) e, ainda, pela concentração do líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$ sobre a superfície. A área da supercélula utilizada como modelo para a superfície (110) foi maior do que a supercélula utilizada para a (100) utilizada no anterior estudo, e como o modelo adotado utiliza apenas uma unidade molecular do líquido iônico, a concentração de IL foi inferior. Dessa forma, o sal está mais livre para rotacionar sobre a superfície (110), uma vez que os íons estão mais afastados uns dos outros.

Ainda é possível fazer algumas considerações geométricas sobre as estruturas otimizadas observando as figuras 5.14 e 5.15. A primeira observação é que a posição do ânion em relação à superfície aparentemente não é o fator determinante para a estabilidade energética dessas estruturas, pois tanto a estrutura mais estável (C-225) quanto à menos estável (C-135) possuem três fluoretos voltados para a superfície, enquanto em algumas delas o ânion tem apenas dois fluoretos virados para as hidroxilas superficiais. Quanto à posição do cátion em relação ao ânion, pode-se notar que, devido às condições de contorno periódicas, cada cátion se situa entre dois ânions, por isso, foi feito um estudo para verificar a disposição desta espécie entre os dois ânions vizinhos. Os valores das distâncias entre os íons estão dispostos na tabela 5.7. Onde d_{11} é a distância entre o carbono do CH_3 vizinho ao anel e o fluoreto mais próximo do ânion mais próximo ao mesmo, d_{12} é a distância entre o mesmo carbono e o fluoreto mais próximo do ânion mais distante, d_{21} é a distância entre o carbono do CH_2 vizinho ao anel e o fluoreto mais próximo do ânion mais próximo a ele, já d_{22} é a distância entre o mesmo carbono e o fluoreto mais próximo do ânion mais distante ao mesmo

CH_2 , d_1 é a média entre d_{11} e d_{12} , d_2 é a média entre d_{21} e d_{22} e d é a média entre d_{11} , d_{12} , d_{21} e d_{22} .

Tabela 5.7. Distâncias entre os átomos de carbono vizinhos ao anel imidazólico e os átomos de fluoreto do ânion mais perto a eles.

Estruturas	d_{11} (Å)	d_{12} (Å)	d_{21} (Å)	d_{22} (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d (Å)
C-000	3,35	3,46	3,90	6,71	3,41	5,31	4,36
C-045	3,28	6,58	3,57	5,42	4,93	4,50	4,71
C-090	3,16	6,76	3,68	6,15	4,96	4,92	4,94
C-135	3,61	4,69	3,14	5,12	4,15	4,14	4,15
C-180	3,25	3,62	4,04	6,24	3,44	5,14	4,29
C-225	3,31	3,34	4,02	6,93	3,33	5,48	4,40
C-270	3,16	6,83	3,25	6,72	5,00	4,99	5,00
C-315	3,09	5,19	4,94	5,38	4,14	5,16	4,65

A tabela acima também não apresenta nenhuma relação evidente entre as distâncias medidas e os valores energéticos relativos. Esses resultados, juntamente com a observação de que a posição do cátion parece não influenciar nos padrões energéticos, sugerem que a geometria isolada dos íons não é o fator determinante na estabilidade dessas estruturas.

Uma outra análise foi feita buscando encontrar uma relação entre os padrões energéticos. Trata-se de uma análise química, enfatizada no número de interações de hidrogênio, a interação majoritária dos sistemas estudados, presente em cada uma dessas conformações. Esses valores, para cada uma das estruturas otimizadas, estão mostrados na tabela 5.8. Onde, n_{a-c} significa o número de ligações de hidrogênio entre o ânion e o cátion, n_{a-s} representa a quantidade dessas ligações entre o ânion e o suporte, n_{c-s} o número de interações de hidrogênio entre o cátion e a superfície de gama-alumina e n_H o número total dessas ligações em cada uma dessas estruturas.

Tabela 5.8. Quantidades de ligações de hidrogênio em cada uma das estruturas construídas no estudo do mapeamento angular.

Estruturas	n_{a-c}	n_{a-s}	n_{c-s}	n_H
C-000	3	3	-	6
C-045	2	2	-	4
C-090	3	2	-	5
C-135	2	1	-	3
C-180	-	2	-	2
C-225	1	3	1	5
C-270	3	3	-	6
C-315	1	3	-	4

Uma análise sobre a tabela acima indica que esses resultados possuem alguma relação com o comportamento energético das estruturas criadas para o mapeamento angular, pois, à medida que se aumenta o número de ligações entre os íons e a superfície do óxido de alumínio a energia do sistema diminui. Essa conclusão pode se basear no fato de que as três primeiras estruturas (C-000, C-045 e C-090) possuem apenas dois fluoretos interagindo com a superfície e, embora o número de ligações entre o ânion e a superfície na C-000 seja três (um fluoreto interage com dois hidrogênios das hidroxilas superficiais), possuem o delta de energia relativo com valores muito parecidos, com uma variação de apenas $0,65 \text{ kcal mol}^{-1}$. Já a estrutura C-135 possui apenas um fluoreto do ânion interagindo com uma hidroxila da superfície e, por isso, é a estrutura menos estável energeticamente. A estrutura C-180 também faz duas ligações de hidrogênio com a superfície e possui o valor do seu delta de energia menor que o das três primeiras, esse fato pode ser explicado pela variável d (tabela 5.8) ser bastante inferior em relação à mesma variável das três estruturas iniciais. Pois, ainda que a C-180 possua o mesmo n_{a-s} que as três conformações anteriores, o cátion é menos estabilizado pelos dois ânions vizinhos a ele. A estrutura C-225 possui três fluoretos interagindo com a superfície, mesmo número que a C-270, porém, ela apresenta uma particularidade, é o único caso onde existe interação entre o cátion e a superfície, isso faz a energia do sistema ser ligeiramente mais baixa que a C-270. Como mencionado, a C-270 faz três ligações entre os fluoretos e a superfície (110) da gama-alumina e é a segunda mais estável dentre as oito estruturas otimizadas. Por fim, a C-315 também possui três fluoretos interagindo com a

superfície, todavia, os íons apresentam apenas uma ligação de hidrogênio entre si.

5.3.3 – Comportamento das cargas

O estudo feito para verificar o comportamento das cargas do sistema em questão foi composto por duas análises, as análises de Bader e mapas da diferença dos mapas de densidade de cargas.

Primeiramente, foi feita a análise de Bader para determinar como o processo de adsorção do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ afeta na distribuição das cargas de seus átomos. A estrutura atômica indexada desse sal pode ser vista na figura 5.16.

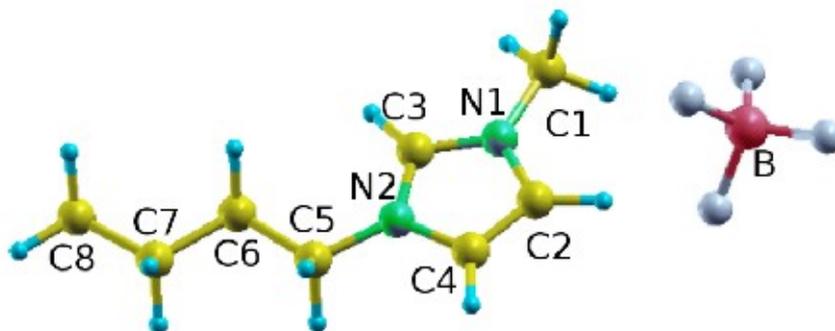


Figura 5.16: Estrutura indexada do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$. Onde as esferas amarelas representam os átomos de carbono, as esferas verdes representam nitrogênios, as esferas azuis representam hidrogênios, a esfera rosa representa o átomo de boro e as esferas cinzas representam os átomos de flúor.

Inicialmente, antes da simulação da adsorção, foi verificada a carga dos íons que constituem o $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$. A carga do cátion medida foi de $0,99 e^-$ e a do ânion, $-0,98 e^-$. Após a otimização das oito estruturas construídas para a realização do mapeamento angular, a carga das mesmas espécies foram medidas, esses valores estão mostrados na tabela 5.9. Onde a indexação dos átomos foi a mesma da figura 5.16.

Tabela 5.9. Cargas das estruturas otimizadas construídas para o mapeamento angular e para o líquido iônico antes da simulação de adsorção (puro). A indexação da tabela seguiu a mesma da figura 5.16.

Grupamentos	LI puro	C-000	C-045	C-090	C-135	C-180	C-225	C-270	C-315
(C1)H ₃	0,80	0,77	0,77	0,75	0,76	0,77	0,76	0,77	0,77
Anel imidazólico	-0,60	-0,60	-0,60	-0,58	-0,59	-0,59	-0,58	-0,60	-0,58
(C5)H ₂	0,69	0,66	0,64	0,66	0,68	0,64	0,63	0,66	0,66
(C6)H ₂	0,01	0,09	0,08	0,05	0,09	0,10	0,07	0,08	0,07
(C7)H ₂	0,07	0,02	0,03	0,05	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03
(C8)H ₃	0,02	0,01	0,04	0,03	0,02	0,02	0,06	0,02	0,03
Cátion total	0,99	0,95	0,96	0,96	0,97	0,96	0,96	0,96	0,98
Ânion	-0,98	-0,94	-0,94	-0,94	-0,95	-0,94	-0,95	-0,93	-0,94
Total	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,04

Nota-se na tabela acima, que a rotação do cátion não ocasiona mudanças significativas na distribuição geral das cargas das espécies iônicas, pois os valores das cargas nos íons são apenas sutilmente alterados com a rotação catiônica. A tabela 5.9 também permite concluir que não há transferência relevante de cargas entre a superfície em questão e o $[C_4C_1Im]^+$ $[BF_4]^-$, pois a maior diferença entre a carga total do líquido iônico puro e uma das estruturas estudadas foi de apenas 0,03 e⁻.

A outra parte do estudo do comportamento das cargas foi a análise da diferença entre os mapas da densidade de cargas. Como as estruturas otimizadas do mapeamento angular não mostraram nenhuma diferença significativa entre elas, esse estudo foi feito apenas com a estrutura C-225, a mais estável energeticamente dentre todas. Os resultados dessa análise estão mostrados na figura 5.17, onde as superfícies vermelhas representam os valores positivos (nuvem eletrônica estabelecida) e as superfícies azuis representam os valores negativos (nuvem eletrônica deslocada) da diferença das cargas.

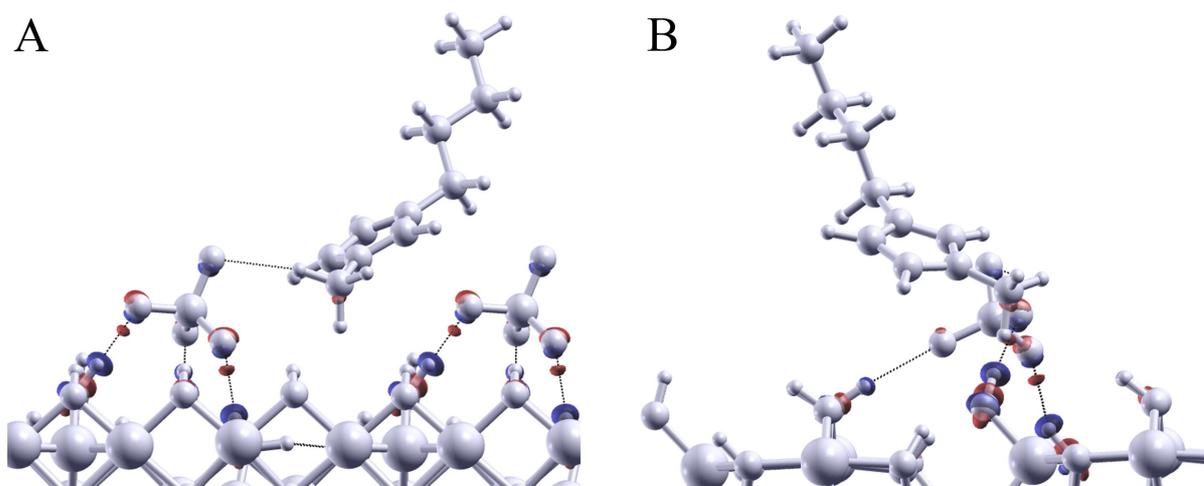


Figura 5.17: Análise da diferença dos mapas de densidade de cargas para a estrutura C-225. Todos os átomos foram descoloridos para facilitar a visualização das nuvens eletrônicas.

A figura 5.17 deixa explícito o que as figuras 5.14 e 5.15 sugerem, ou seja, todas as interações entre o $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$ e a superfície (110) de gama-alumina são ligações de hidrogênio entre os íons e as hidroxilas superficiais. Pode-se observar também que a interação entre o ânion e a superfície (110) é significativamente menor que nas estruturas estudadas com a superfície (100).

Andanson *et al.* (ANDANSON, 2013) publicou um trabalho no qual um líquido iônico semelhante (1-Butil-3-metilimidazólio trifluorometanosulfonato) foi adsorvido na superfície de gama-alumina. Uma das conclusões desse estudo foi que o líquido iônico era adsorvido na superfície através de interações com as hidroxilas superficiais. Nessa publicação, o autor cita o trabalho publicado com a superfície (100), mostrado na seção 5.2 desta tese (MARTINS, 2012) e diz que os resultados desse estudo contrariam os mostrados por ele, uma vez que no estudo anterior ficou evidente uma forte interação do ânion com a superfície.

Essa divergência pode ser explicada pela relevância das superfícies da gama-alumina. Como o trabalho mencionado foi experimental, é de se esperar que a superfície que melhor se adequasse os resultados do mesmo fosse a (110). E foi justamente isso que foi observado. A figura 5.17 mostra que a interação entre o líquido iônico $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$ e a superfície (110) de gama-alumina acontece através de ligações de hidrogênio entre o sal e as hidroxilas superficiais, mesma observação feita pelo autor do resultado experimental (ANDANSON,

2013).

5.3.4 – Contribuição das forças de dispersão

Com o intuito de quantificar a contribuição das forças de Van der Waals nas oito estruturas estudadas, um cálculo de estrutura eletrônica computando essas interações foi feito para cada uma delas. A figura 5.18 mostra um gráfico dos valores relativos da energia de adsorção computando as forças de dispersão para cada uma das oito estruturas confrontados com os valores mostrados na tabela 5.6, que não levam em consideração esse tipo de interação. Todos os valores mostrados nesse gráfico são em relação ao valor da energia de adsorção da estrutura C-225, a mais estável energeticamente.

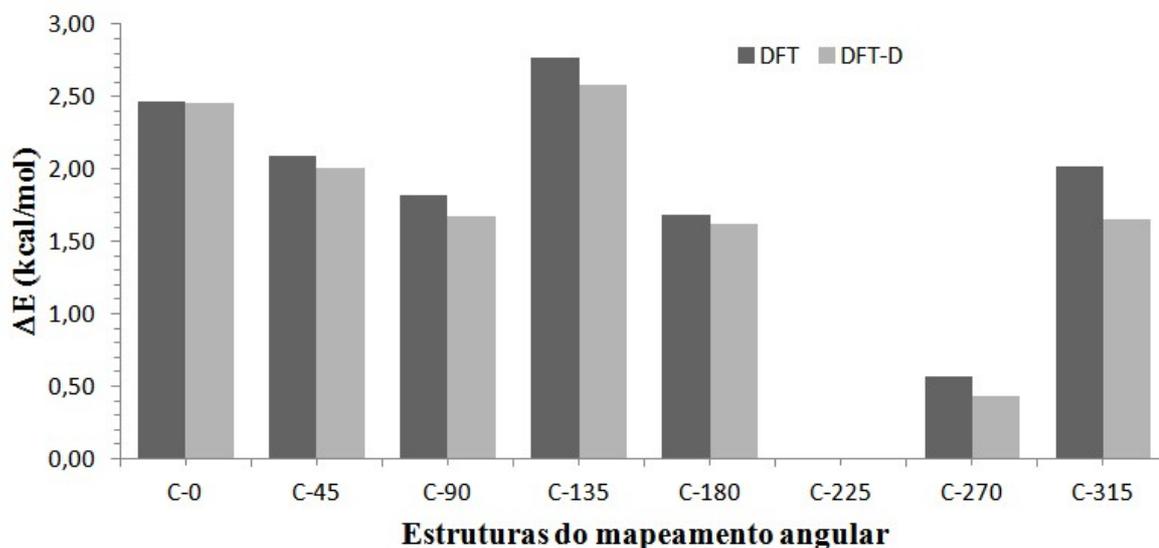


Figura 5.18. Energias relativas de adsorção das estruturas estudadas no mapeamento angular. As barras escuras mostram os valores de energia que não incluíram as forças de dispersão (valores calculados com DFT) e as barras claras representam os valores energéticos que consideraram as forças de London (calculadas com DFT-D).

Analisando esta figura, torna-se evidente que o comportamento das energias de adsorção, quando computadas as forças de dispersão de London, é diferente do comportamento mostrado para a superfície (100), seção 5.2.3, uma vez que, essas forças não

alteram o perfil do gráfico. Na superfície (100), a inserção dessa interação altera o perfil do gráfico, a ponto de fazer com que uma outra estrutura fique mais estável (figuras 5.10 e 5.11).

Os valores da contribuição das forças de Van der Waals na energia de adsorção de cada uma das estruturas estudadas estão mostrados na tabela 5.10.

Tabela 5.10. Contribuição das forças de dispersão na energia de adsorção de cada uma das estruturas do mapeamento angular.

Estruturas	ΔE (kcal mol ⁻¹)	ΔE_{DISP} (kcal mol ⁻¹)	% E_{DISP}
C-000	-127,3	-15,4	12
C-045	-127,7	-13,5	11
C-090	-128,1	-12,8	10
C-135	-127,1	-14,7	12
C-180	-128,1	-16,0	13
C-225	-129,7	-17,8	14
C-270	-129,3	-15,3	12
C-315	-128,1	-14,7	11

A tabela 5.10 mostra que a rotação do cátion sobre a superfície de gama-alumina não afeta de maneira significativa a contribuição das forças de London na energia de adsorção desse sistema. Nota-se também que as interações de dispersão são menos relevantes quando se adsorve o líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ na superfície (110) de gama-alumina em relação à mesma adsorção na superfície (100) (tabela 5.3).

5.4 – Estudo da simulação da fluoretação da superfície (110) de gama-alumina

A reação de degradação térmica do líquido iônico suportado em gama-alumina, proposta na seção 5.1, teve como produto a superfície do óxido fluoretada. Durante o levantamento bibliográfico realizado para verificar experimentalmente a validade dessa suposição, foram encontradas duas publicações onde a fluoretação da superfície foi estudada com espectros de RMN (FISCHER, 2000; ZHANG, 2002). Ambos os trabalhos mostraram fluoretações com diversas cargas de fluoreto, e os espectros obtidos em cada uma delas foram analisados e comparados. Como os dois autores acima citados divergem na atribuição dos deslocamentos químicos gerados pela substituição de uma hidroxila superficial por um fluoreto, um trabalho teórico que simulasse a mencionada troca aniônica com posterior simulação dos espectros poderia dar razão a um dos autores ou, até mesmo, mostrar que as atribuições de ambos não estão corretas. Partindo desse pressuposto, optou-se pela realização do estudo que forneceu os resultados mostrados na presente seção.

5.4.1 – Construção e verificação do pseudopotencial de flúor.

Todos os resultados mostrados até o presente subcapítulo foram feitos com os pseudopotenciais disponíveis para download na página virtual do pacote Quantum ESPRESSO (<http://www.quantum-espresso.org/>). Porém, para a realização da simulação de espectros de RMN, necessita-se que os pseudopotenciais utilizados nos cálculos de obtenção das funções de onda contenham variáveis específicas. Como os pseudopotenciais utilizados anteriormente não possuem essas variáveis, a criação dos mesmos se fez necessária.

Nesse estudo de simulação de espectros de RMN, os átomos a serem utilizados seriam os de alumínio, oxigênio, hidrogênio e flúor. Os três primeiros são os elementos químicos que compõem a superfície de gama-alumina, e os seus respectivos pseudopotenciais já haviam sido criados para estudos anteriores (FERREIRA, 2011-b). O último dos átomos mencionados, o flúor, era o único que ainda não possuía pseudopotencial construído e, por esse motivo, a construção do mesmo foi imprescindível.

O procedimento para a obtenção desse pseudopotencial consistiu inicialmente na criação do arquivo de entrada, e, posteriormente, na execução do programa que, a partir desse *input*, fornece o pseudopotencial desejado.

A configuração eletrônica para o átomo de flúor utilizada nesse arquivo de entrada foi $1s^2 2s^2 2p^5 3d^2$, onde os elétrons do orbital $1s$, nesse caso, são chamados de elétrons de caroço e não participam do cálculo de estrutura eletrônica, tendo suas funções de onda substituídas por uma função, nesse caso, ultra-suave descrita por um conjunto de ondas planas. Os elétrons dos estados $2s$ e $2p$ são, para o átomo de flúor, os elétrons de valência, e participam das ligações desse elemento sendo computados pelo cálculo auto-consistente. O orbital $3d$, que no estado fundamental do flúor não é preenchido, foi simulado com preenchimento -2, para que o cálculo auto-consistente não compute esse estado e que ele seja usado para calcular o potencial local.

Após a execução do programa, o pseudopotencial é gerado. Juntamente com ele, também são fornecidos dois arquivos, um com as pseudo-funções de onda dos estados do átomo em questão, e outro comparando as pseudo-funções dos estados de valência com as respectivas funções de onda dos estados. Além dos arquivos citados, também são geradas as derivadas logarítmicas das funções e pseudo-funções de onda desses estados. As pseudo-funções de onda dos estados, a comparação entre as funções de onda de valência com as respectivas pseudo-funções e as derivadas logarítmicas desses estados são mostradas na figura 5.19.

Na figura 5.19 pode-se observar as pseudo-funções de onda dos estados em $1s$, $2s$, $2p$ e $3d$ para o átomo de flúor (parte de cima da figura). Nota-se, que os estados localizados no orbital $1s$ encontram-se no caroço do átomo, os estados localizados em $2s$ e $2p$ na valência e o orbital $3d$, como era esperado, está vazio. Na parte central da figura, as funções de estado de valência são comparadas com as pseudo-funções correspondentes. Observa-se, que a partir de 1 u.a. as pseudo-funções são equivalentes às funções de onda dos estados. Como, para esse pseudopotencial, o raio de corte para cada estado foi 1,3 u.a., a equivalência entre as funções foi garantida. A comparação das derivadas logarítmicas das pseudo-funções dos estados de valência com as funções dos mesmos estados mostram também que não existe nenhuma divergência entre as curvas e que não há estados fantasmas nas pseudo-funções de valência.

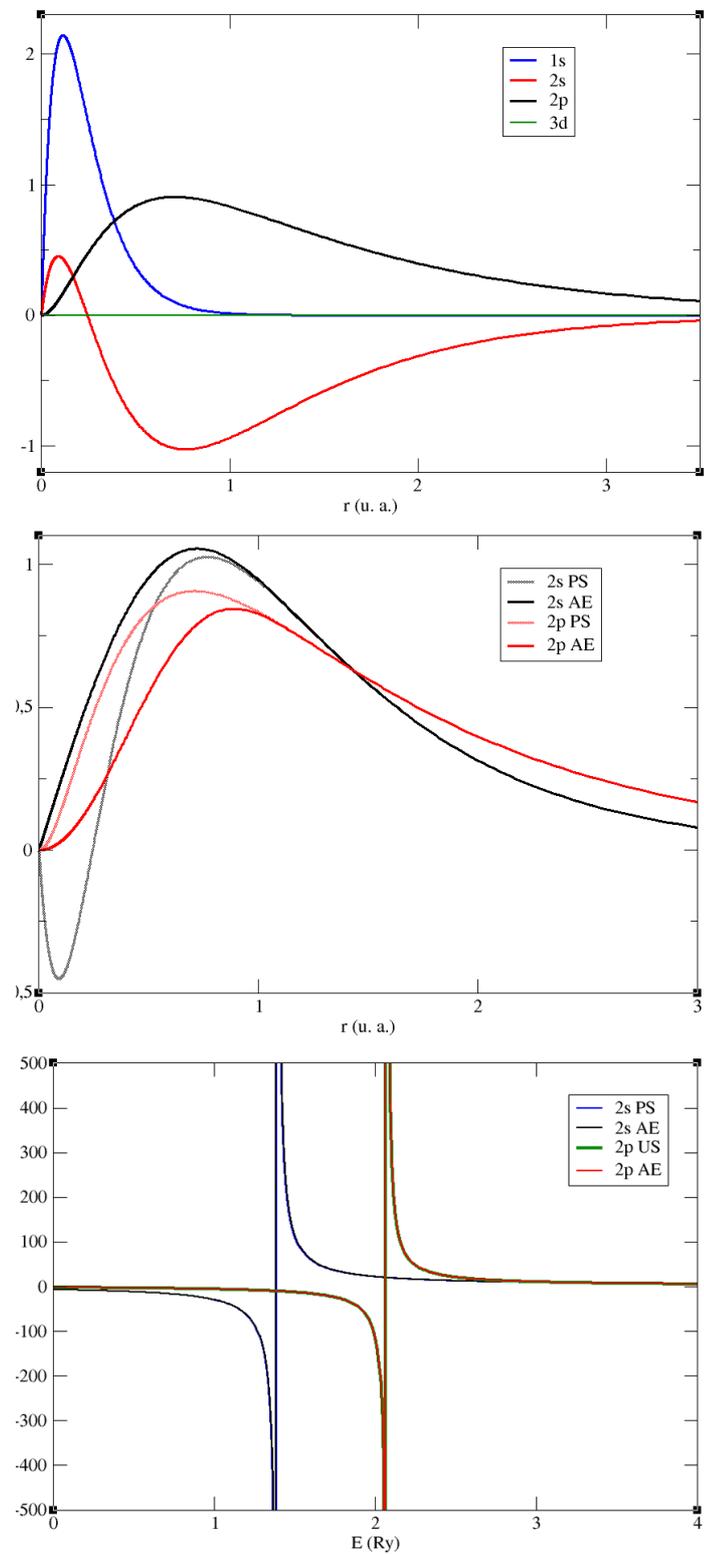


Figura 5.19: Pseudo-funções de onda dos estados do pseudopotencial criado para o átomo de flúor (acima), comparação entre as funções de onda de valência com as respectivas pseudo-funções (no centro) e as derivadas logarítmicas desses estados (abaixo).

As análises feitas sob as pseudo-funções do pseudopotencial construído, com as respectivas derivadas, mostram que o mesmo reproduz bem as funções para todos os elétrons e, por isso, pode ser usado para simular o átomo de flúor em cálculos de estrutura eletrônica.

5.4.2 – Verificação da transferibilidade do pseudopotencial de flúor em moléculas.

Com o pseudopotencial criado, o passo subsequente foi testá-lo em moléculas e comparar com resultados experimentais, para que o mesmo tivesse sua transferibilidade verificada. Como o foco maior dessa etapa do trabalho é no estudo com simulação de espectros de RMN, o pseudopotencial foi testado em cálculos de obtenção de deslocamentos químicos para o átomo de flúor. A primeira espécie testada foi a molécula biatômica de flúor. Os resultados obtidos para esse gás e as comparações experimentais estão mostradas na tabela 5.11.

Tabela 5.11. Comparação entre parâmetros calculados e experimentais para a molécula de F₂.

Parâmetros	Calculado	Experimental
Distância da ligação F-F (Å)	1,42	1,41
σ (ppm)	-289	423

A tabela acima mostra que, geometricamente a molécula de flúor foi bem reproduzida, entretanto, o resultado obtido para o deslocamento químico não foi satisfatório. Porém, como essa medida é um valor relativo, o deslocamento químico do CFCl₃ foi calculado, pois a citada molécula é a referência para o valor do deslocamento químico do F₂. Os deslocamentos químicos comparativos entre as duas espécies mencionadas estão mostrados na tabela 5.12.

Tabela 5.12. Valores dos deslocamentos químicos calculados e experimentais para as moléculas de F₂ e de CFCl₃.

Moléculas	$\sigma_{\text{calculado}}$ (ppm)	$\delta_{\text{experimental}}$ (ppm)
F ₂	-277	423
CFCl ₃	128	0

O valor do deslocamento químico relativo calculado é dado pela seguinte expressão:

$$\delta = -(\sigma - \sigma_{\text{referência}})$$

Onde δ é o valor relativo do deslocamento químico da amostra analisada, σ é o valor calculado para a mesma espécie e $\sigma_{\text{referência}}$ é o valor calculado para a referência.

Substituindo os termos da equação supracitada pelos valores da tabela 5.12, temos:

$$\delta = -(-277 - 128)$$

$$\delta = 405$$

O valor do deslocamento químico relativo obtido pelo cálculo utilizando o pseudopotencial criado foi de 405ppm. O valor do mesmo deslocamento observado experimentalmente é de 423ppm. O erro relativo entre os deltas mencionados é de 4,3%, valor considerado aceitável para cálculos quânticos.

A molécula de hexaflúorbenzeno, C_6F_6 , foi usada como referência em um dos trabalhos mencionados que estudaram a superfície fluoretada de gama-alumina (FISCHER, 2000). Por essa razão, o pseudopotencial de flúor criado para esse trabalho foi testado para essa molécula também. O valor obtido do deslocamento químico para a molécula C_6F_6 e para a molécula $CFCl_3$, referência, juntamente com os valores experimentais estão dispostos na tabela 5.13.

Tabela 5.13. Valores dos deslocamentos químicos calculados e experimentais para as moléculas de C_6F_6 e de $CFCl_3$.

Moléculas	$\sigma_{\text{calculado}}$ (ppm)	$\delta_{\text{experimental}}$ (ppm)
C_6F_6	322	-165
$CFCl_3$	128	0

Analogamente ao valor calculado para a molécula de flúor, o deslocamento químico do hexaflúorbenzeno foi obtido.

$$\delta = -(322 - 128)$$

$$\delta = -194$$

O valor do deslocamento químico calculado para o C_6F_6 foi de -194ppm, o que resulta em um erro de 17,6% em relação ao mesmo valor experimental (-165ppm).

Como o erro apresentado no cálculo do deslocamento químico do C_6F_6 não foi considerado aceitável, uma comparação entre essa molécula e o F_2 foi feita, com o intuito de se verificar mais uma vez a consistência do pseudopotencial criado nesse tipo de cálculo. Essa comparação é mostrada na tabela 5.14.

Tabela 5.14. Valores dos deslocamentos químicos calculados e experimentais para as moléculas de C_6F_6 e de F_2 .

Moléculas	$\sigma_{\text{calculado}}$ (ppm)	$\delta_{\text{experimental}}$ (ppm)
C_6F_6	322	-165
F_2	-277	423

Analogamente ao valor calculado para a molécula de flúor, o deslocamento químico do hexaflúorbenzeno foi obtido.

$$\delta = -(-277 - 322)$$

$$\delta = 599$$

O deslocamento químico entre o F_2 e o C_6F_6 calculado mostrou uma forte concordância, uma vez que o erro para o valor de δ calculado (599ppm) é de 1,8% em relação ao δ experimental (588ppm).

O pseudopotencial de flúor criado nesse trabalho foi testado para a simulação de espectros de ressonância magnética nuclear de moléculas em três ocasiões e, em dois destes casos, mostrou boa concordância com resultados experimentais. Além disso, quando comparados com resultados obtidos com o mesmo método (SADOC, 2011) a convergência dos valores de deslocamento químico calculados é bastante satisfatória. A comparação entre os valores de σ calculados para as três moléculas estudadas e os valores de referência para o σ obtido com cálculos de pseudopotencial e com todos os elétrons é mostrada na tabela 5.15.

Os valores observados na tabela 5.15 mostram que quando comparado com outros métodos de cálculo, o pseudopotencial gerado neste trabalho possui boa concordância, uma vez, que os erros não passaram de 6,7% entre os valores calculados de deslocamento químico e os valores equivalentes obtidos em cálculos realizados com todos os elétrons. Quando

comparados com outros cálculos que fazem uso de pseudopotenciais, o erro para a molécula de CFCl_3 deve ser considerado não aceitável. Porém, os valores de σ para o CFCl_3 calculados pelo autor (SADOC, 2011) apresentam um erro entre si de 5,8%.

Os resultados explicitados anteriormente mostram que o erro fora dos padrões aceitáveis para o δ relativo calculado, entre as moléculas de C_6F_6 e de CFCl_3 , deve ser atribuído ao método utilizado e não ao pseudopotencial em questão.

Tabela 5.15. Valores dos deslocamentos químicos calculados para as moléculas de C_6F_6 , de F_2 e de CFCl_3 .

Moléculas	$\sigma_{\text{calculado}}$ (ppm)	$\sigma_{\text{referência-US}}$ (ppm) ^a	ErrouS (%)	$\sigma_{\text{referência-AE}}$ (ppm) ^a	ErroAE (%)
C_6F_6	322	311	3,5	317	1,6
CFCl_3	128	113	13,3	120	6,7
F_2	-277	-296	6,4	-286	3,2

^a(SADOC, 2011)

5.4.3 – Verificação da transferibilidade do pseudopotencial de flúor em sistemas cristalinos.

A última etapa de verificação da transferibilidade do pseudopotencial, foram os testes com sistemas cristalinos. Ele foi testado em simulações do deslocamento químico nos cristais de LiF e NaF , pois são células pequenas e fáceis de serem reproduzidas, figura 5.20.

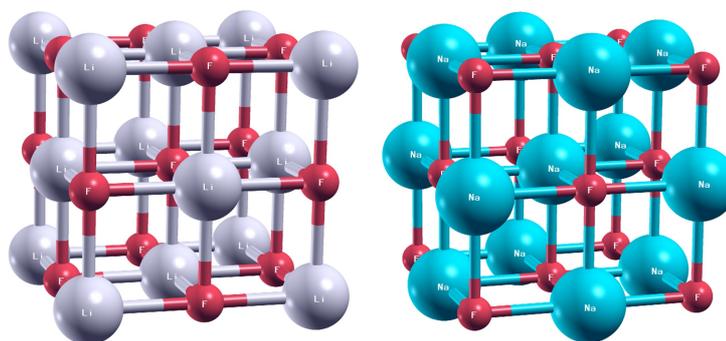


Figura 5.20: Estruturas cristalinas do LiF (esquerda) e do NaF (direita).

Os valores de deslocamento químico para esses sistemas cristalinos estão mostrados na tabela 5.16.

Tabela 5.16. Valores dos deslocamentos químicos calculados e experimentais para os cristais de LiF e de NaF.

Cristais	$\sigma_{\text{calculado}}$ (ppm)	$\sigma_{\text{calculado}}$ (ppm) ^a	$\delta_{\text{experimental}}$ (ppm) ^a
LiF	380	370	-204
NaF	396	396	-224

^a (SADOC, 2011)

Os valores experimentais mostrados na tabela acima, são relativos ao deslocamento químico do CFCl_3 . Corrigindo-se os valores de σ da tabela pelo σ do CFCl_3 calculado em cada trabalho, obtém-se os δ calculados para cada um dos cristais. Esses valores estão mostrados na tabela 5.17.

Tabela 5.17. Valores dos deslocamentos químicos relativos calculados e experimentais para os cristais de LiF e de NaF.

Cristais	$\delta_{\text{calculado}} (\sigma_{\text{CFCl}_3} = 128)$ (ppm)	$\delta_{\text{calculado}} (\sigma_{\text{CFCl}_3} = 113)$ (ppm) ^a	$\delta_{\text{experimental}}$ (ppm) ^a
LiF	-252	-257	-204
NaF	-268	-283	-224

^a (SADOC, 2011)

Os erros relativos dos deslocamentos calculados apresentados na tabela acima, ficam no intervalo entre 19 e 27%, valores considerados muito altos. Entretanto, o autor da citada publicação não compara diretamente os valores de σ calculados com os valores experimentais, alegando que estes são divergentes entre algumas publicações. Então, o mesmo faz uma regressão linear entre os valores de σ calculados para os cristais e os valores de δ experimentais. A equação da regressão é:

$$\delta_{\text{calculado}} = -0,70(4) \sigma_{\text{calculado}} + 57(8)$$

Os resultados dos valores de $\delta_{\text{calculado}}$ obtidos após a regressão linear são mostrados na tabela 5.18.

Tabela 5.18. Valores dos deslocamentos químicos relativos calculados por regressão linear e experimentais para os cristais de LiF e de NaF.

Cristais	$\delta_{\text{calculado}}$ (ppm)	$\delta_{\text{calculado}}$ (ppm) ^a	$\delta_{\text{experimental}}$ (ppm) ^a
LiF	-209	-202	-204
NaF	-220	-220	-224

^a(SADOC, 2011)

Os valores de δ calculados pela regressão linear, mostraram uma boa concordância com os valores de δ experimentais, apresentando erros relativos em um valor máximo de 2,5%.

Após todos os testes realizados com o intuito de verificar a transferibilidade do pseudopotencial criado, o mesmo foi considerado apto para a simulação dos espectros de RMN de ^{19}F da superfície fluoretada de gama-alumina.

5.4.4 – Estudo da simulação de RMN de ^{19}F da superfície (110) fluoretada de gama-alumina

Como mencionado no capítulo introdutório desta seção de resultados, o estudo para simular os espectros de RMN de ^{19}F da superfície (110) fluoretada de gama-alumina teve como base dois trabalhos experimentais (FISCHER, 2000; ZHANG, 2002). Os espectros de RMN de ^{19}F publicados nesses trabalhos estão mostrados na figura 5.21.

Os valores dos deslocamentos químicos de flúor mostrados na figura 5.21 são relativos a referências diferentes. Em um dos trabalhos foi utilizado C_6F_6 como referência (FISCHER, 2000) e CFCl_3 (ZHANG, 2002) foi escolhido para o cálculos dos deslocamentos químicos. A diferença na escolha das referências para os experimentos, obviamente, causou valores divergentes entre os deslocamentos obtidos em cada um dos trabalhos. Entretanto, como deveria ser, os intervalos entre os deslocamentos são razoavelmente semelhantes entre os dois estudos, o que permite comparar qualitativamente os picos de ambas as publicações.

Como os testes realizados na seção 5.4.2 mostraram resultados mais confiáveis para o C_6F_6 em relação ao CFCl_3 , os deslocamentos químicos simulados serão relativos apenas ao hexaflúorbenzeno.

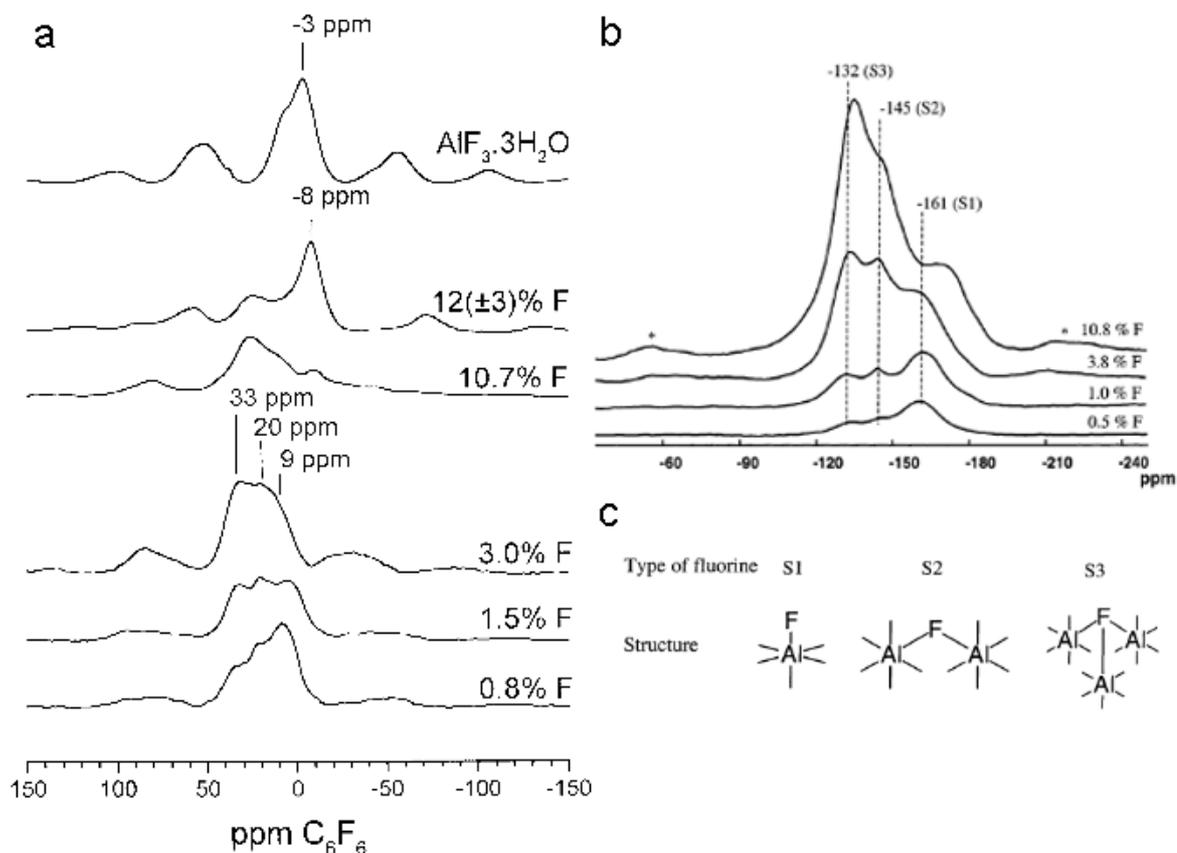


Figura 5.21: Espectros de RMN de ¹⁹F experimentais para a superfície fluoretada de gama-alumina em diversas taxas de fluoretação. Os valores dos deslocamentos químicos são em relação ao C₆F₆ (a) (FISCHER, 2000) e ao CFCl₃ (b) (ZHANG, 2002). Os espectros relativos ao CFCl₃ sugerem atribuições aos deslocamentos, que estão mostradas em c.

O primeiro teste para simular os picos de RMN de ¹⁹F da superfície (110) fluoretada de gama-alumina foi substituir, uma a uma, cada uma das hidroxilas superficiais. Este teste teve como objetivo verificar o deslocamento químico individual de cada um dos fluoretos adsorvidos à superfície do óxido.

Os trabalhos experimentais usados como referência prepararam as amostras de gama-alumina fluoretada a 120°C e depois as calcinaram a 500°C. Em 500°C, o grau de hidratação da superfície (110), superfície mais abundante do óxido e por isso utilizada nesse estudo, é 12,0 OH/nm². O que significa quatro moléculas de água dissociada por célula unitária de gama-alumina (FERREIRA, 2013).

Para diferenciar os fluoretos adsorvidos à superfície, as hidroxilas superficiais foram numeradas, como mostrado na figura 5.22, e as estruturas geradas receberam o nome de

acordo com a hidroxila substituída. Por exemplo, a estrutura gerada pela substituição da hidroxila 1 por um fluoreto recebeu o nome de F-1, a estrutura gerada pela substituição da hidroxila 2 por um fluoreto recebeu o nome de F-2 e assim por diante. A comparação energética entre as estruturas, e os deslocamentos químicos relativos ao C_6F_6 de cada uma delas são mostrados na tabela 5.19.

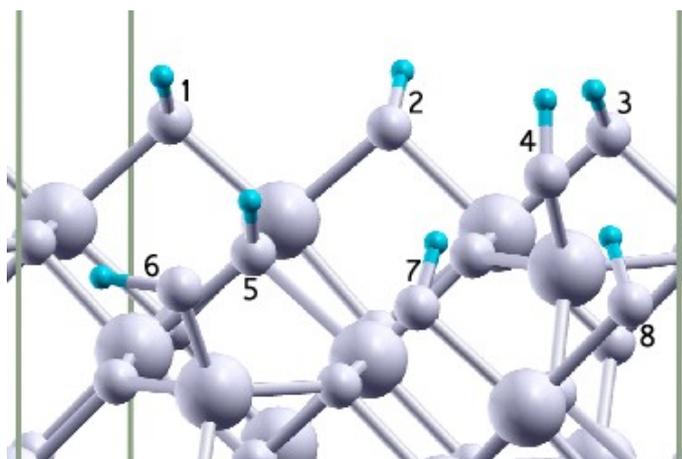


Figura 5.22: Superfície (110) de gama-alumina com grau de hidratação de $12,0 \text{ OH/nm}^2$. Onde as hidroxilas foram indexadas e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio e as esferas azuis representam os átomos de hidrogênio.

Tabela 5.19. Deslocamentos químicos relativos ao C_6F_6 e energias relativas à F-4 para todas as estruturas geradas pela troca individual das hidroxilas superficiais por um fluoreto.

Estruturas	δ (ppm) ^a	Energia relativa (kcal mol^{-1}) ^b
F-1	11	1,6
F-2	6	3,1
F-3	15	0,6
F-4	-27	0,0
F-5	48	4,7
F-6	-2	8,5
F-7	31	2,5
F-8	34	6,3

^a Deslocamentos relativos ao C_6F_6 (322ppm).

^b Valores relativos à F-4 (estrutura de menor energia)

O espectro simulado a partir da soma de todos os deslocamentos químicos mostrados na tabela 5.19 está mostrado na figura 5.23.

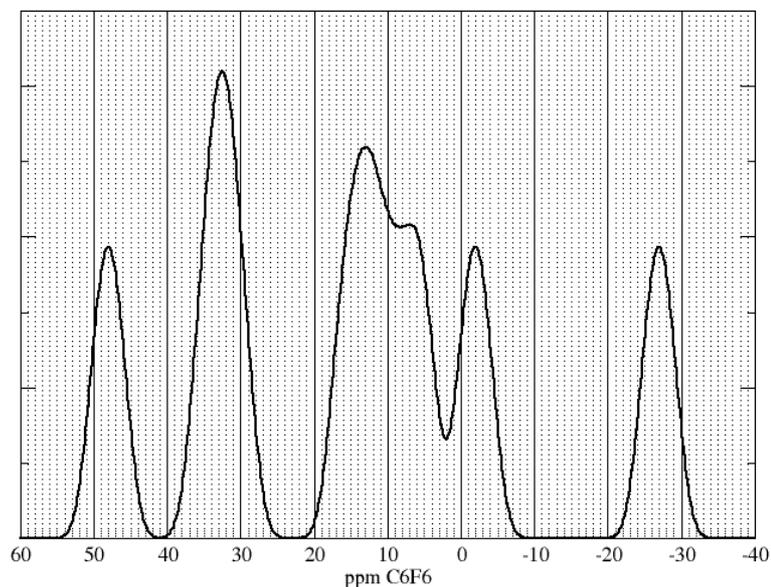


Figura 5.23: Espectro simulado de RMN de ^{19}F para a superfície (110) fluoretada de gama-alumina onde todas as hidroxilas superficiais foram substituídas, individualmente, por um fluoreto.

O espectro mostrado na figura 5.23, é formado pela soma dos deslocamentos químicos individuais de cada uma das estruturas formadas pela substituição de uma hidroxila por um fluoreto, logo, é esperado que ele seja similar aos espectros experimentais obtidos em baixa carga de flúor sobre a superfície (FISCHER, 2000). Assim, fazendo a comparação entre o espectro de RMN de ^{19}F simulado mostrado na figura 5.23 e os espectros experimentais obtidos com carga de flúor sobre a superfície de 0,8 e 1,5% de massa (FISCHER, 2000), observa-se que os picos centrais do espectro simulado (7, 13 e 33ppm) coincidem, em parte, com os existentes nos espectros obtidos experimentalmente (9, 20 e 33ppm).

A tabela 5.19 mostra, além dos deslocamentos químicos das estruturas, a comparação energética entre as mesmas. A partir desses dados e de um critério de corte de 5 kcal mol⁻¹ acima da estrutura mais estável, foram excluídas as estruturas menos estáveis energeticamente. Dessa forma, obteve-se um espectro mais limpo, figura 5.24, com os mesmos picos centrais mencionados no parágrafo anterior além do pico em -27ppm. O

deslocamento químico da estrutura mais estável também é observado na figura 5.24. Esse espectro se assemelha mais aos espectros experimentais obtidos com baixa carga de fluoreto sobre a superfície.

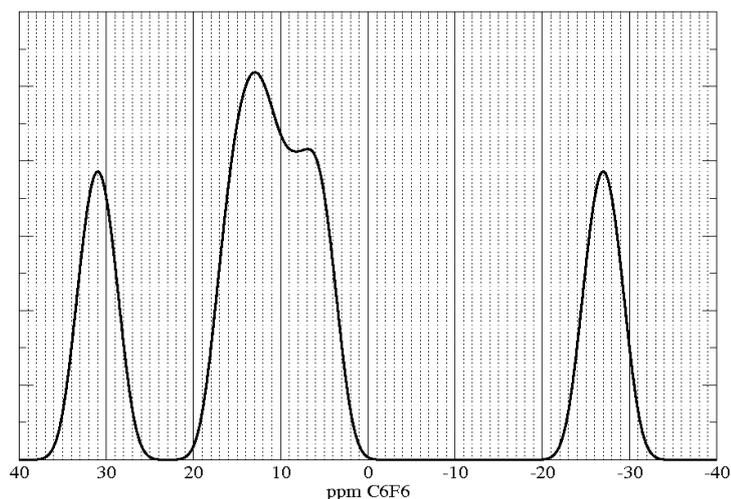


Figura 5.24: Espectro simulado de RMN de ^{19}F para a superfície (110) fluoretada de gama-alumina formado pela soma dos deslocamentos químicos dos fluoretos individuais adsorvidos mais estáveis energeticamente.

O segundo passo do estudo feito para simular e estudar os espectros experimentais de RMN de ^{19}F para a superfície (110) fluoretada de gama-alumina, foi a fluoretação completa da superfície. Esse procedimento foi realizado substituindo concomitantemente todas as hidroxilas superficiais por um fluoreto, e teve como objetivo obter um espectro calculado que simulasse o espectro experimental observado quando se fluoreta a superfície com uma carga alta de fluoreto (FISCHER, 2000). A superfície (110) de gama-alumina totalmente fluoretada é mostrada na figura 5.25, onde os fluoretos estão numerados de acordo com a numeração das hidroxilas mostrada na figura 5.22.

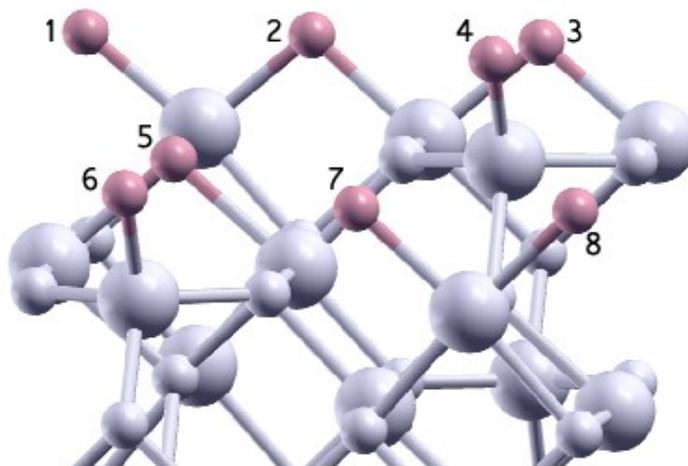


Figura 5.25: Superfície (110) de gama-alumina completamente fluoretada. Onde os fluoretos foram indexados e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio e as esferas rosas representam os átomos de flúor.

Os deslocamentos químicos inerentes aos fluoretos superficiais estão dispostos na tabela 5.20.

Tabela 5.20. Deslocamentos químicos relativos ao C_6F_6 para os fluoretos adsorvidos à superfície de gama-alumina.

Estruturas	δ (ppm) ^a
F-1	-11
F-2	-11
F-3	-4
F-4	-46
F-5	40
F-6	-19
F-7	14
F-8	14

^a Deslocamentos relativos ao C_6F_6 (322ppm).

O espectro simulado de RMN de ^{19}F para a superfície (110) totalmente fluoretada de gama-alumina, obtido com os deslocamentos químicos mostrados na tabela acima, é mostrado na figura 5.26.

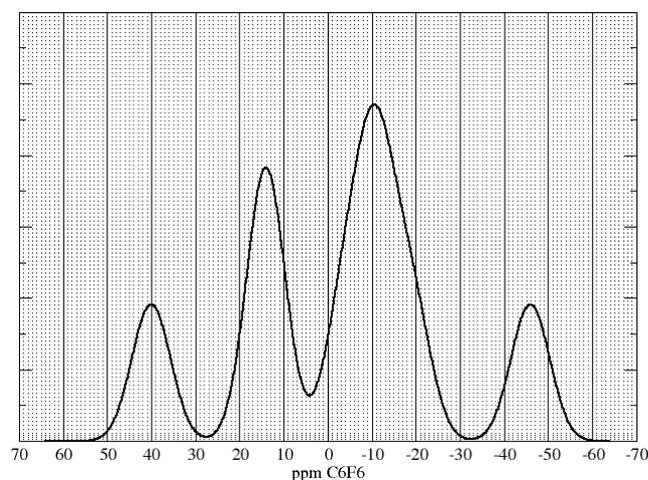


Figura 5.26: Espectro simulado de RMN de ^{19}F para a superfície (110) totalmente fluoretada de gama-alumina.

Uma análise da figura 5.26 e da tabela 5.20 mostra que os deslocamentos químicos dos fluoretos adsorvidos na superfície, assim como no espectro obtido pelos deslocamentos individuais dos fluoretos, concordam parcialmente com os deslocamentos químicos experimentais obtidos em alta carga de flúor (10,7% de massa de flúor) (FISCHER, 2000). Em ambos os espectros, pode ser observado um pico perto de -10ppm, -8ppm no espectro experimental e -14ppm no espectro simulado. Os picos localizados em 14 e 40ppm no espectro simulado não são observados no espectro experimental. Entretanto, nesse espectro, é observada uma banda larga situada entre 0 e 50ppm com um máximo em torno de 30ppm. A largura dessa banda prejudica a comparação entre esses dois espectros nessa região, uma vez que não é possível afirmar que os picos simulados fazem parte dos deslocamentos contidos na banda, e, tampouco pode-se dizer que a banda não é formada, em parte, por esses dois deslocamentos químicos.

A comparação entre os espectros experimental e simulado deixa claro que existem duas diferenças entre os mesmos, a presença de um pico em -46ppm, e a ausência de outro em torno de 30ppm no espectro simulado. O pico em -46ppm é proveniente do fluoreto F-4, o mesmo fluoreto que apresentou um pico que também não foi observado experimentalmente no estudo das substituições individuais. Entretanto, esse fluoreto foi o mais estável energeticamente quando comparado com os outros fluoretos adsorvidos individualmente.

O pico mais alto da banda presente no espectro experimental, como mencionado, não existe no espectro simulado. Entretanto, não pode-se afirmar que esse fato é uma desigualdade

entre os estudos, uma vez que no experimento não há como garantir que todas as hidroxilas sejam substituídas por um fluoreto e, por isso, esse deslocamento químico pode ser proveniente de fluoretos adsorvidos individualmente. Portanto, como observado no estudo das substituições individuais, os fluoretos F-7 e F-8 apresentam deslocamentos químicos em torno de 30ppm.

Os estudos para simular os espectros da superfície fluoretada de gama-alumina, com as substituições individuais e com a superfície totalmente fluoretada representam os extremos da fluoretação superficial, onde apenas uma hidroxila é substituída por um fluoreto de um lado e todas as hidroxilas são substituídas de outro. Para simular algumas situações intermediárias, foram realizados mais três estudos.

O primeiro deles, foi fluoretar simultaneamente as hidroxilas mais favoráveis a serem substituídas por um fluoreto (figura 5.27). A escolha dessas hidroxilas foi baseada nos resultados energéticos mostrados na tabela 5.19 e o critério para essa seleção foi o mesmo utilizado para a obtenção do espectro mostrado na figura 5.24 (os fluoretos que tiveram sua energia relativa menor que 5 kcal mol^{-1} em relação ao fluoreto mais estável). O espectro simulado com os deslocamentos químicos dessa superfície parcialmente fluoretada está mostrado na figura 5.28 e os deslocamentos químicos utilizados para a obtenção deste são mostrados na tabela 5.21.

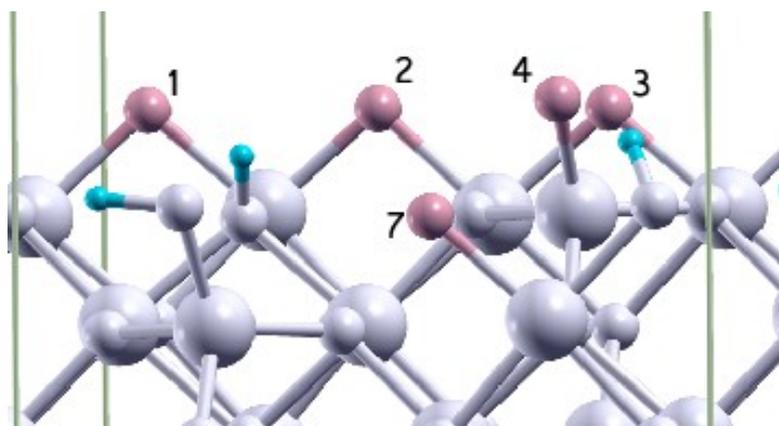


Figura 5.27: Superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos energeticamente mais estáveis. Onde os fluoretos foram indexados e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio, as azuis são átomos de hidrogênio e as esferas rosas representam os átomos de flúor.

Tabela 5.21. Deslocamentos químicos dos fluoretos superficiais menos energéticos.

Estruturas	δ (ppm) ^a
F-1	-1
F-2	-7
F-3	3
F-4	-35
F-7	19

^a Deslocamentos relativos ao C₆F₆ (322ppm).

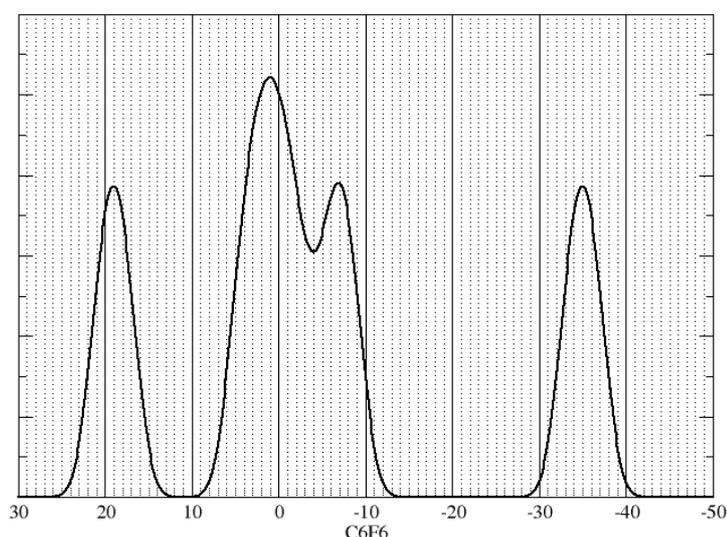


Figura 5.28: Espectro simulado de RMN de ¹⁹F para a superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos menos energéticos.

A tabela acima mostra que quando adsorvidos ao mesmo tempo, os fluoretos menos energéticos individualmente apresentam deslocamentos químicos em -1, -7, 3, -35 e 19ppm. Por sua vez, o espectro mostra picos em -35, -7, 1 e 19ppm.

Os picos observados na figura acima indicam um resultado similar ao obtido com a superfície totalmente fluoretada. O pico proveniente do F-4 possui, para todas as simulações, o deslocamento com valores altamente negativos, porém, este é o fluoreto menos energético. Também é observado um pico -7ppm, mais próximo ao valor observado experimentalmente, -8ppm (FISCHER, 2000). Os picos em 1 e 20ppm localizam-se na região onde os espectros apresentam uma banda, porém o deslocamento químico em 20ppm é observado em todos os espectros experimentais obtidos em baixa carga de fluoreto.

O segundo estudo de fluoretação parcial da superfície foi baseado em uma afirmação realizada em um dos trabalhos experimentais de referência. O autor afirma que à medida em que se aumenta a carga de fluoretos, mais fluoretos ligados dois átomos de alumínio, e posteriormente, a três são formados. Isso explica, segundo o autor, as alterações observadas nos espectros (ZHANG, 2002)

Para verificar essa afirmação, uma estrutura foi criada substituindo as hidroxilas ligadas à apenas um átomo de alumínio por um fluoreto. As hidroxilas ligadas a dois átomos de alumínio ficaram inalteradas. Essa estrutura pode ser vista na figura 5.29.

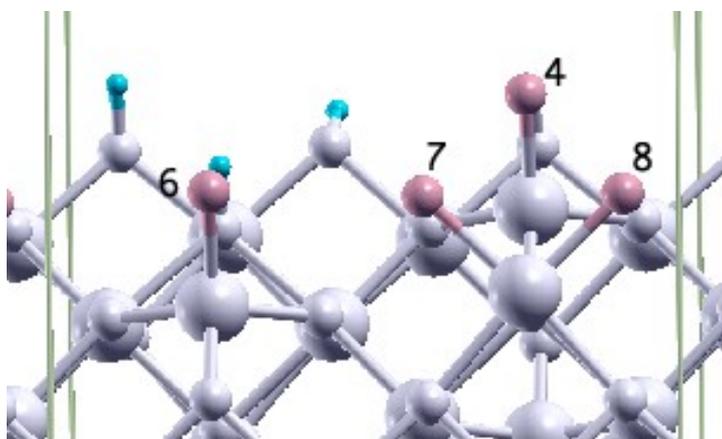


Figura 5.29: Superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos ligados à apenas um átomo de alumínio. Onde os fluoretos foram indexados e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio, as azuis são átomos de hidrogênio e as esferas rosas representam os átomos de flúor.

Os deslocamentos químicos dos fluoretos presentes na estrutura acima são mostrados na tabela 5.22 e o espectro obtido a partir deles é mostrado na figura 5.30.

Tabela 5.22. Deslocamentos químicos dos fluoretos superficiais ligados a apenas um átomo de alumínio.

Estruturas	δ (ppm) ^a
F-4	-46
F-6	-11
F-7	19
F-8	18

^a Deslocamentos relativos ao C₆F₆ (322ppm).

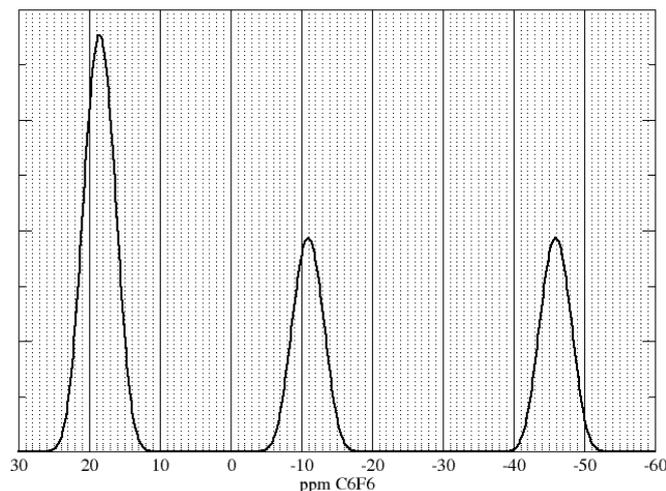


Figura 5.30: Espectro simulado de RMN de ^{19}F para a superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos ligados à apenas um átomo de alumínio.

Os deslocamentos químicos dos fluoretos observados para esta estrutura estão localizados em -46, -11, 18 e 19ppm. Assim como em todos os outros testes, o deslocamento químico do F-4 não é observado experimentalmente. Entretanto, os deslocamentos em torno de -10 e 20ppm são observados nos espectros obtidos quando a carga de fluoreto é alta e baixa, respectivamente.

O último teste realizado neste estudo foi a substituição das hidroxilas mais básicas da superfície (110) de gama-alumina por fluoretos. Como mencionado, a superfície (110) de gama-alumina utilizada possui grau de hidratação de $12,0 \text{ OH/nm}^2$, o que significa 4 águas dissociadas por superfície de célula unitária, ou ainda, 8 hidroxilas por superfície de célula unitária.

Assim como o estudo descrito na seção 5.2.2, a basicidade das hidroxilas foi determinada pela análise da densidade de estados projetada (pDOS) de cada uma delas, o estudo prévio fez uso dessa técnica para determinar a acidez dos átomos de alumínio superficiais. A análise de pDOS para cada uma das hidroxilas superficiais é mostrada na figura 5.31.

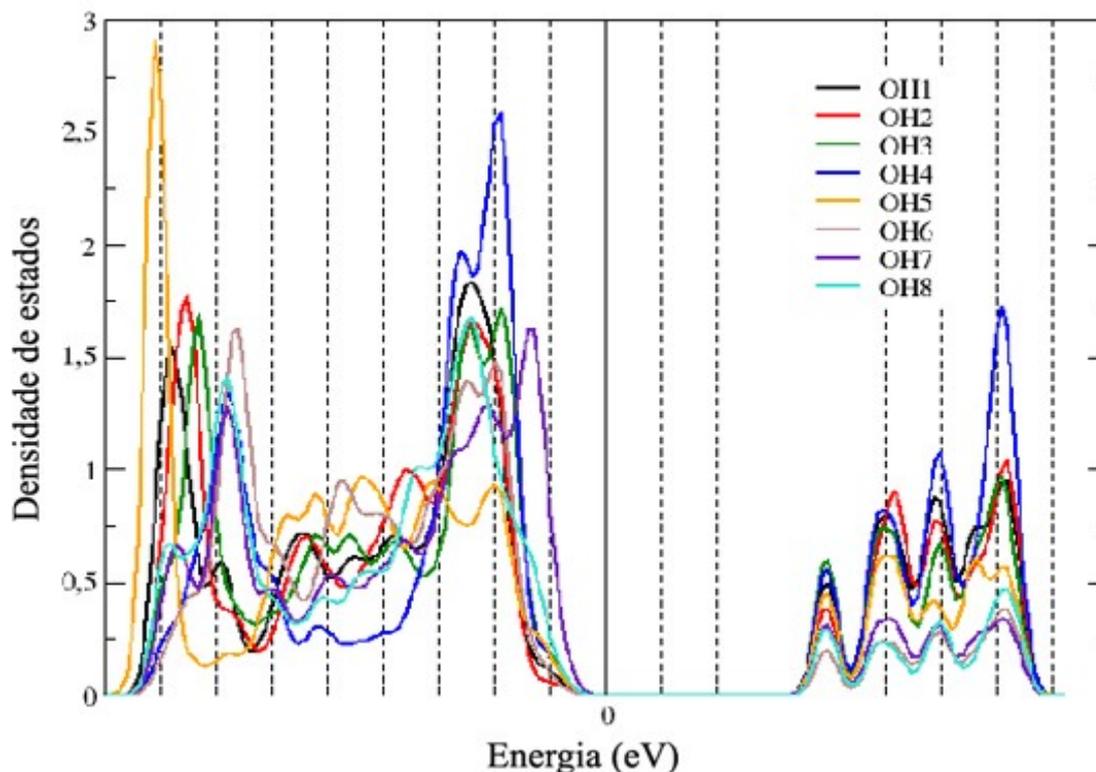


Figura 5.31: Análise da densidade de estados projetada (pDOS) para as hidroxilas da superfície (110) da gama-alumina.

A figura da densidade de estados projetada (pDOS) mostra que, quando analisados os estados ocupados (projeções à esquerda), a hidroxila OH7 (linha roxa) possui os estados ocupados de maior energia mais energéticos que as demais estruturas. Observa-se também pela figura 5.31, que as hidroxilas OH4, OH3, OH6 e OH5 possuem os estados ocupados de maior energia num nível energético mais alto que as demais hidroxilas (OH1, OH2 e OH8). Porém, a hidroxila OH4 possui uma densidade de estados no nível mais energético muito maior que as demais hidroxilas. Finalmente, as hidroxilas OH3 e OH6 possuem uma densidade de estados no nível mais energético mais significativa que o da hidroxila OH5, por isso, essa última foi descartada para esse estudo. As hidroxilas consideradas mais básicas e, por isso, as que foram substituídas por um fluoreto foram a OH7, OH4, OH3 e OH6.

Determinadas as supostas hidroxilas mais básicas, foram criadas três estruturas. A primeira onde todas as quatro hidroxilas foram substituídas por um fluoreto, a segunda onde as hidroxilas OH7, OH4 e OH3 foram substituídas cada uma por um fluoreto e a terceira,

onde a substituição ocorreu nas hidroxilas OH7, OH4 e OH6. As três estruturas estão mostradas na figura 5.32.

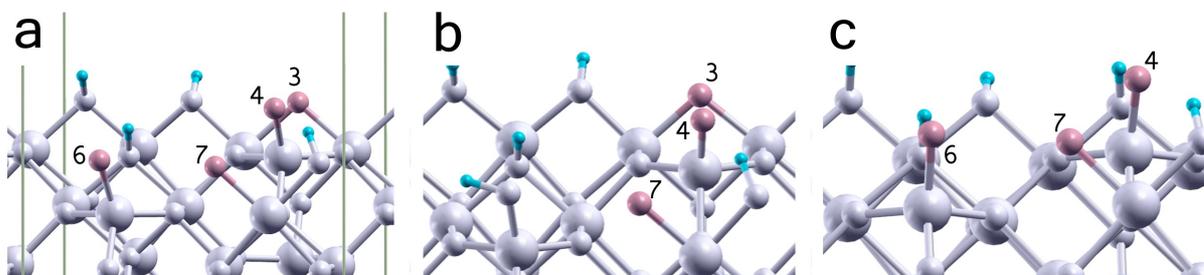


Figura 5.32: Superfícies fluoretadas de gama-alumina. As hidroxilas mais básicas, de acordo com as análises de pDOS, foram substituídas por fluoretos. Onde os fluoretos foram indexados e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio, as azuis são átomos de hidrogênio e as esferas rosas representam os átomos de flúor.

Os deslocamentos químicos obtidos para essas três estruturas estão mostrados na tabela 5.23. O espectro simulado computando os deslocamentos químicos da estrutura que teve as quatro hidroxilas mais básicas trocadas por um fluoreto é mostrado na figura 5.33.

Tabela 5.23. Deslocamentos químicos das estruturas geradas pela substituição das hidroxilas mais básicas da superfície (110) de gama-alumina por fluoretos.

Fluoreto	δ (ppm) ^a	δ (ppm) _a	δ (ppm) ^a
F-3	4	6	-
F-4	-38	-37	-38
F-6	-10	-	-9
F-7	20	22	22

^a Deslocamentos relativos ao C₆F₆ (322ppm).

Analisando a tabela acima, nota-se que as pequenas mudanças entre as estruturas não são suficientes para alterar significativamente os valores dos deslocamentos químicos dos fluoretos presentes nas mesmas.

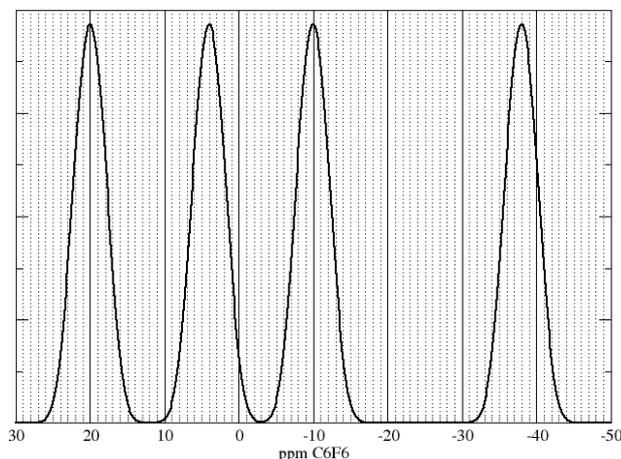


Figura 5.33: Espectro simulado de RMN de ^{19}F para a superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada por fluoretos que substituíram as hidroxilas mais básicas da superfície.

O espectro obtido com os deslocamentos químicos da superfície onde as quatro hidroxilas mais básicas foram trocadas por fluoretos não apresentou nenhuma diferença em relação aos espectros mostrados nos testes anteriores, mostrando picos em -38, -10, 4 e 20ppm.

Os picos observados na figura acima indicam um resultado similar ao obtido no primeiro teste de fluoretação parcial da superfície. O pico proveniente do F-4 possui deslocamento com valor em -38, esse resultado é observado em todos os testes. Também é observado um pico -10ppm, deslocamento observado experimentalmente e em todos os testes realizados nesse estudo, assim como o pico em 20ppm.

Os resultados dos cinco testes realizados para a superfície fluoretada de gama-alumina, total, parcial ou minimamente, quando observados como um todo, fornecem uma base para algumas conclusões sobre os espectros experimentais sejam tiradas. Porém, antes de que sejam expostas as conclusões, é importante afirmar que o modelo utilizado nesse estudo possui uma inconsistência com os dados experimentais, uma vez que os deslocamentos químicos do F-4 apresentados em todos os testes não são observados em nenhum dos espectros experimentais. Entretanto, apesar dessa divergência, todos os deslocamentos químicos observados experimentalmente foram obtidos no conjunto de testes propostos para estudar a fluoretação da superfície.

Como mencionado, cada um dos trabalhos experimentais fez uso de uma referência para calcular os deslocamentos químicos dos fluoretos. Esse fato altera os valores dos deltas obtidos, entretanto, o comportamento dos espectros entre os trabalhos é semelhante. Por isso, embora os deslocamentos calculados foram obtidos com apenas uma das referências utilizadas nos trabalhos anteriores, o trabalho de simulação pode ser comparado com os dois estudos experimentais.

O comportamento dos espectros entre os trabalhos experimentais é muito similar (figura 5.21) (FISCHER, 2000; ZHANG, 2002), na carga mais baixa de fluoreto sobre a superfície. Os espectros mostram três picos (S1, S2 e S3) que crescem no sentido negativo dos deslocamentos. À medida em que se aumenta a carga, o pico central (S2) se torna o mais intenso dos três e, no passo seguinte, o pico que era o menos intenso na menor carga (S3) passa a ser o que apresenta a maior intensidade. Em alto teor de fluoreto sobre a superfície, um quarto pico, ainda mais negativo, surge. As atribuições dos autores sobre esses deslocamentos químicos é mostrada na tabela 5.24, onde os picos receberam a mesma denominação do trabalho publicado por Zhang *et. al.* (S1, S2 e S3) (ZHANG, 2002) e o quarto pico observado nos trabalhos foi chamado de S4.

Tabela 5.24. Deslocamentos experimentais e suas respectivas supostas atribuições feitas pelos autores.

Picos	δ (ppm) ^a	Atribuição ^a	δ (ppm) ^b	Atribuição ^b
S1	9	Al(O ₅ F)	-161	F - Al
S2	20	Al(O ₄ F ₂)	-145	Al - F - Al
S3	33	Al(O ₃ F ₃)	-132	Al - F - Al Al
S4	-8	AlF ₃ .3H ₂ O	-172	Al _x F _y .nH ₂ O

^a (FISCHER, 2000)

^b (ZHANG, 2002)

Os testes descritos nessa seção de resultados permitem sugerir que as atribuições feitas pelos dois autores não está correta. Essa suposição é baseada nos deslocamentos químicos simulados para os fluoretos adsorvidos na superfície (110) de gama-alumina. Pois, os testes indicam que o deslocamento químico situado em torno de 9ppm, S1, é proveniente dos fluoretos F1 e F2. Por sua vez, o pico S2, situado em 20 (FISCHER, 2000) ou em -145ppm (ZHANG, 2002), pode ser atribuído ao fluoreto F3, que tem o deslocamento químico

simulado de 15ppm. Por fim, o pico S3, observado experimentalmente em 33 (FISCHER, 2000) ou em -132ppm (ZHANG, 2002), pode ser atribuído aos fluoretos F7 e F8, que possuem deslocamento químico individuais em 31 e 34ppm, respectivamente.

A medida em que a carga de fluoretos é aumentada durante os experimentos, ocorre deslocamento dos picos para a direita nos espectros. Essa variação pode ser atribuída a um maior grau de fluoretação da superfície, pois os deslocamentos químicos dos fluoretos citados no parágrafo anterior tendem a diminuir quando a superfície é fluoretada em mais sítios. Um exemplo disso são os fluoretos responsáveis pelo pico S1 (F1 e F2), que apresentam o delta relativo ao C₆F₆ próximo a 10ppm e que, após a fluoretação em mais sítios superficiais, é observado em torno de -10ppm. Esse fato também pode ser observado no fluoreto F3, atribuído ao pico S2 que, quando possui fluoretos vizinhos apresenta deslocamento químico na faixa de -4 a 6ppm. Por fim, os fluoretos F7 e F8 (pico S3) apresentam o deslocamento químico em torno de 30ppm e que, quando a superfície é fluoretada em mais sítios, desloca-se para 20ppm, aproximadamente.

Os valores aproximados de -10, -4 e 20ppm são condizentes com os espectros experimentais em alta carga de fluoreto. Isso sugere que as atribuições feitas anteriormente estão corretas. Essas atribuições e os deslocamentos químicos desses fluoretos são mostrados na tabela 5.25, onde os picos receberam a mesma denominação do trabalho publicado por Zhang *et. al.* (S1, S2 e S3) (ZHANG, 2002).

Tabela 5.25. Deslocamentos experimentais (FISCHER, 2000), as respectivas atribuições a esses deslocamentos baseadas nos testes realizados.

Picos	δ (ppm) ^a	Atribuição	δ em baixa carga de flúor (ppm) ^b
S1	9	F1 e F2	11 e 6
S2	20	F3	15
S3	33	F7 e F8	31 e 34

^a(FISCHER, 2000)

^b Deslocamentos relativos ao C₆F₆ (322ppm).

Para que a hipótese sugerida das atribuições dos picos fosse confirmada também para os espectros em alta carga de flúor, um último teste, baseado na suposição de que a adsorção dos fluoretos F4 e F5 não acontece, foi proposto. Portanto esses são os únicos fluoretos que apresentam os picos individuais fora da região de deslocamento observada nos experimentos.

Nessa estrutura foram adsorvidos à superfície os fluoretos F1, F2, F3, F6, F7 e F8 (figura 5.34). Apesar do fluoreto F6 não ter sido atribuído à nenhum pico na tabela 5.25, ele foi adsorvido neste teste, pois seu deslocamento individual, -2ppm, está localizado dentro da faixa de deslocamentos observada experimentalmente, embora não exista um pico com esse valor. Os deslocamentos químicos em ppm desses fluoretos adsorvidos simultaneamente podem ser observados na tabela 5.26.

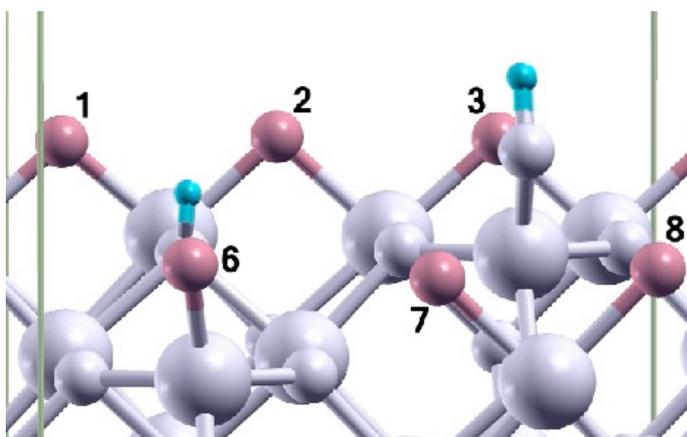


Figura 5.34: Superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos F1, F2, F3, F6, F7 e F8. Onde os fluoretos foram indexados e as esferas brancas maiores representam átomos de alumínio, as esferas brancas menores, átomos de oxigênio, as azuis são átomos de hidrogênio e as esferas rosas representam os átomos de flúor.

Tabela 5.26. Deslocamentos químicos dos fluoretos F1, F2, F3, F6, F7 e F8 adsorvidos simultaneamente.

Estruturas	δ (ppm) ^a
F-1	-5
F-2	-5
F-3	3
F-6	-12
F-7	21
F-8	21

^a Deslocamentos relativos ao C₆F₆ (322ppm).

O espectro obtido a partir dos deslocamentos químicos mostrados na tabela acima é mostrado na figura 5.35.

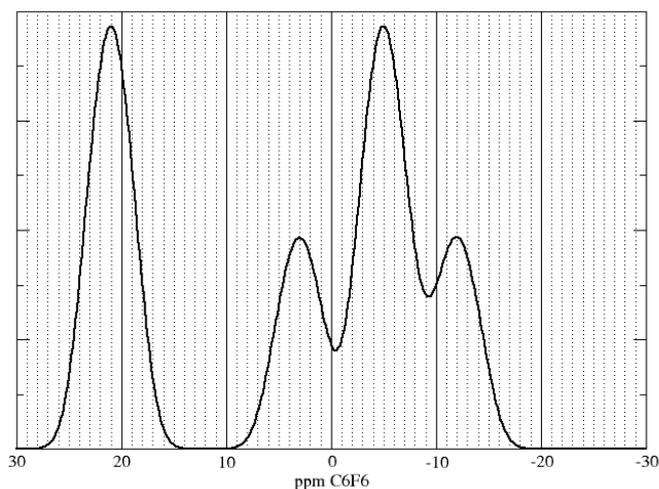


Figura 5.35: Espectro simulado de RMN de ^{19}F para a superfície (110) de gama-alumina parcialmente fluoretada pelos fluoretos F1, F2, F3, F6, F7 e F8

O espectro obtido no último teste mostra picos proeminentes em 21 -5ppm e um perfil coerente aos espectros obtidos experimentalmente com alta carga de fluoreto, sugerindo assim que a proposta para a superfície fluoretada em alto grau de fluoreto está correta.

5.4.5 – Estudo termodinâmico da simulação da fluoretação da superfície (110) de gama-alumina

Para verificar a espontaneidade das reações de substituição das hidroxilas superficiais por fluoretos, parcial e completamente, um estudo da termodinâmica dessas reações foi realizado. A equação química da reação de substituição individual para cada uma das hidroxilas é representada na figura 5.36.

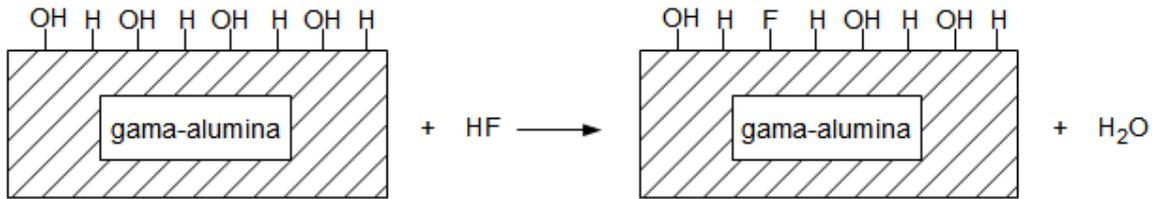


Figura 5.36: Equação química para a reação de substituição de uma hidroxila superficial da gama-alumina por um fluoreto.

A variação da energia livre de Gibbs foi obtida para a reação ilustrada acima em cada uma das substituições individuais, por meio da equação 3.3. Onde os produtos são a superfície fluoretada e a água, e os reagentes são a superfície pura e o ácido fluorídrico.

Os valores do ΔG obtidos para cada reação de substituição individual estão mostrados na figura 5.37, em uma faixa de temperatura que vai de 0 a 500°C.

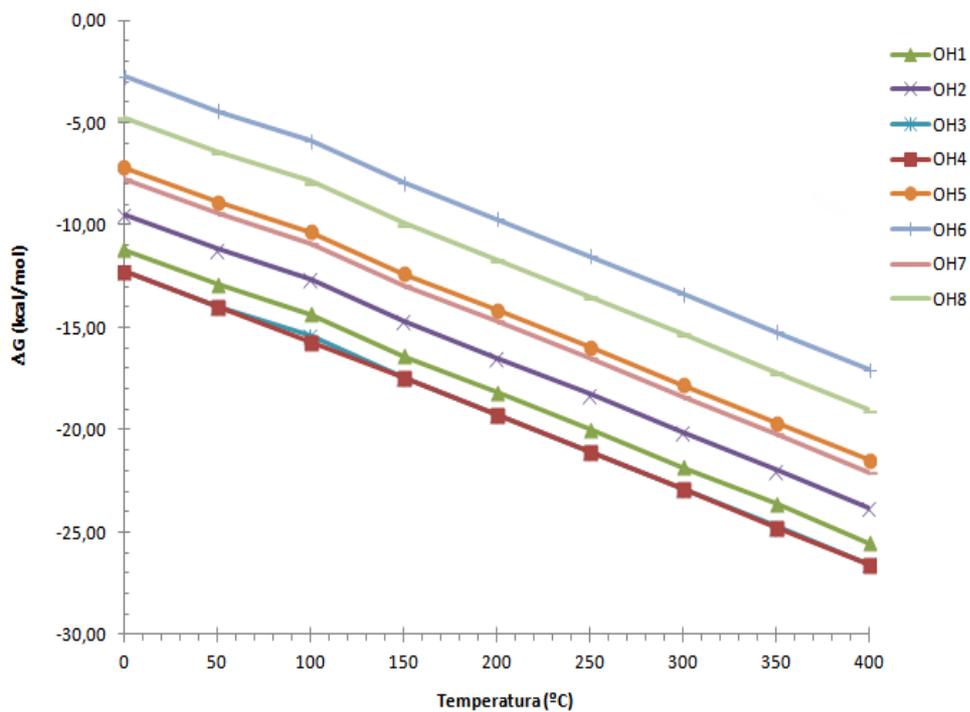


Figura 5.37: Variação da energia livre de Gibbs por temperatura para cada uma das reações de substituição de hidroxila superficial de gama-alumina por um fluoreto.

As retas observadas na figura 5.37 mostram que a substituição de uma hidroxila por um fluoreto é energeticamente favorável para qualquer sítio superficial e que quanto maior a temperatura, mais favorável é essa substituição.

A espontaneidade da reação de substituição completa das hidroxilas superficiais também foi verificada. Para tal, foi utilizada a reação química dada na figura 5.38.

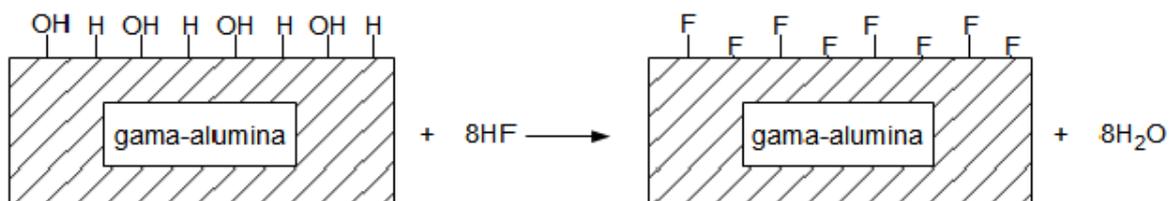


Figura 5.38: Equação química para a reação de substituição de todas as hidroxilas superficiais da gama-alumina por um fluoreto.

A reta da variação da energia livre de Gibbs é mostrada na figura 5.39, juntamente com as retas para as substituições individuais mostradas na figura 5.37, para efeito comparativo.

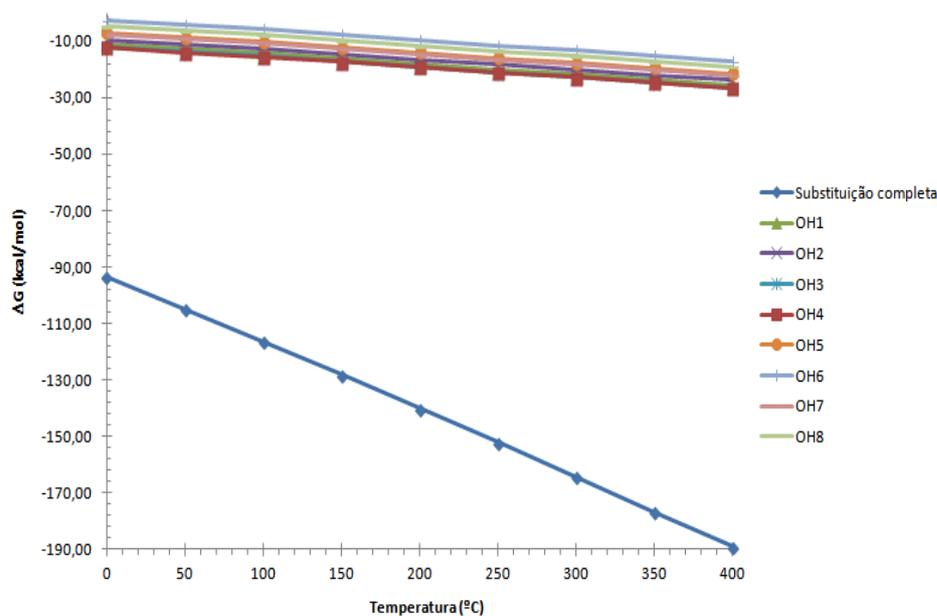


Figura 5.39: Variação da energia livre de Gibbs por temperatura para a reação de substituição completa das hidroxilas e para cada uma das reações de substituição de hidroxila superficial da gama-alumina por um fluoreto.

A figura 5.39 mostra que substituição completa das hidroxilas presentes na superfície (110) de gama-alumina por fluoretos também é estável energeticamente e, que a citada reação também é favorecida com o aumento da temperatura.

Para a obtenção da energia de Gibbs dos compostos citados, é necessária a obtenção das frequências vibracionais dos mesmos, como mostrado na seção 4.5.5. Assim, com o cálculo das frequências realizado, pode-se também simular o espectro vibracional na região de infravermelho dos reagentes e produtos simulados. Os espectros calculados para a superfície (110) de gama-alumina pura, fluoretada parcialmente (uma única hidroxila) e totalmente fluoretada estão mostrados na figura 5.40.

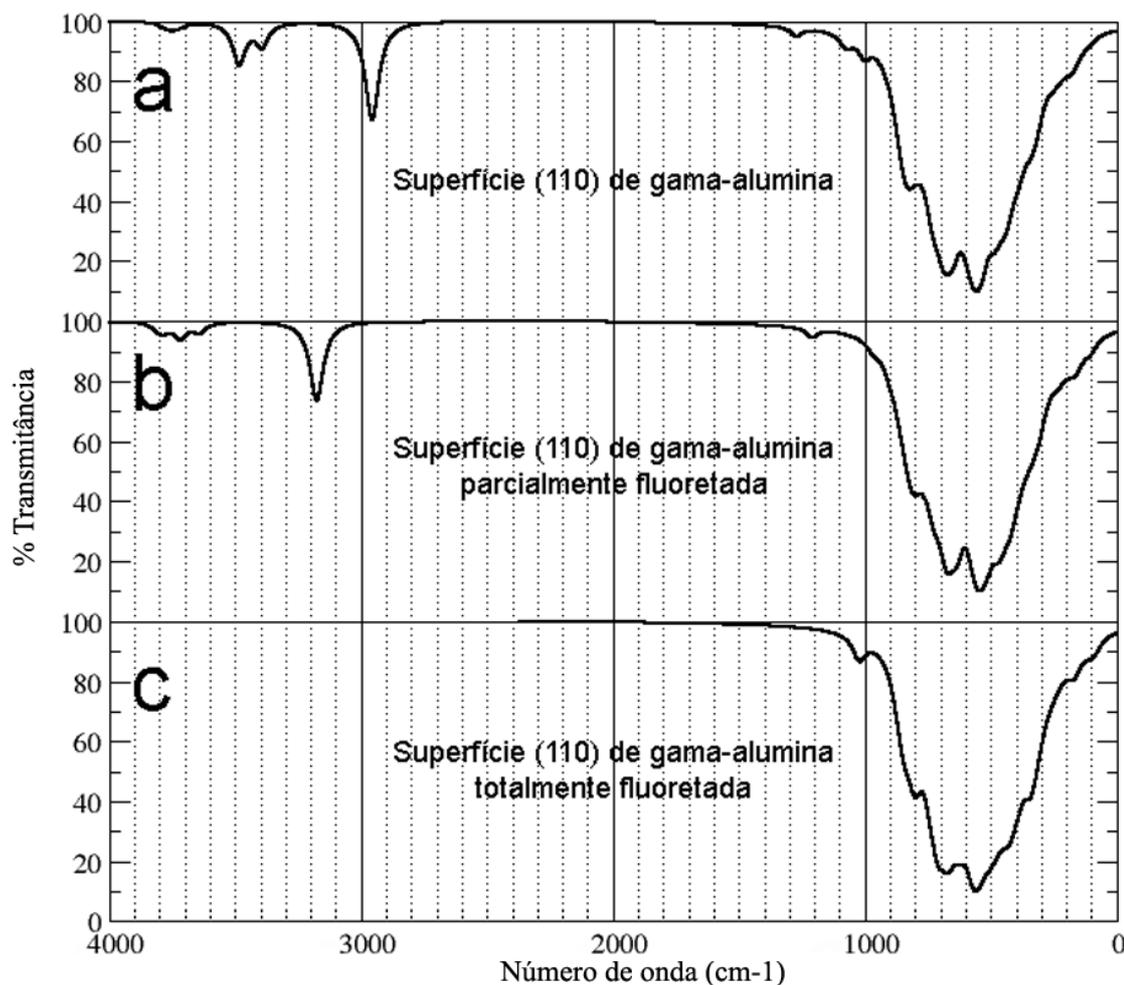


Figura 5.40: Espectros vibracionais calculados na região do infravermelho para a superfície (110) de gama-alumina pura (a), fluoretada em um único sítio superficial (b) e totalmente fluoretada (c).

Os cálculos para obtenção das frequências vibracionais tiveram como principal objetivo fornecer as entropias vibracionais para as energias de Gibbs calculadas. Entretanto, as frequências vibracionais, além de fornecerem os espectros vibracionais, podem ser usadas também para afirmar se as estruturas otimizadas são realmente pontos de mínimos, locais ou globais, na hiper-superfície de energia potencial. Para que se possa realizar essa afirmação sobre um determinado sistema, o mesmo não pode apresentar frequências vibracionais imaginárias (valores de número de onda negativos). Sendo assim, todos os sólidos envolvidos nas reações mostradas nas figuras 5.36 e 5.38 são mínimos locais em suas hiper-superfícies de energia potencial. Essa conclusão pode ser tirada analisando os espectros da figura 5.40, pois em todos eles, observa-se que as frequências começam em torno de 10cm^{-1} .

Sobre as vibrações dos espectros mostrados, pode-se notar que todos possuem uma região (de 0 a 900cm^{-1}) muito intensa, com muitas bandas de forte intensidade. Esses picos são provenientes de modos vibracionais da rede cristalina e modos acoplados dos átomos da célula do sólido.

Sobre as vibrações localizadas em comprimentos de onda maiores dos que os da citada região, o espectro da superfície (110) pura de gama-alumina apresenta três picos de intensidade muito fraca (perto de 1000 , 1100 e 1300cm^{-1}) que são atribuídos à deformação angular das hidroxilas OH8, OH7 e OH6, respectivamente, um pico de intensidade média perto de 3000cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação O-H da hidroxila OH6, dois picos de intensidade fraca em aproximadamente 3400 e 3500cm^{-1} , atribuídos ao estiramento da ligação O-H das hidroxilas OH7 e OH8, e uma banda de intensidade muito fraca entre 3700 e 3800cm^{-1} , que é uma convolução dos estiramentos da ligação O-H das hidroxilas OH1, OH2, OH3, OH4 e OH5.

Com a substituição da hidroxila OH4 por um fluoreto, espectro do (figura 5.40-b), pode-se notar que todos os picos são afetados. Os picos atribuídos à deformação angular das hidroxilas OH7 e OH8 que ficavam localizados na região compreendida entre 1000 - 1300cm^{-1} com a superfície pura, agora não estão antes de 1000cm^{-1} , num pico de intensidade ainda menor do que na superfície pura. A deformação angular da hidroxila OH6 pode ser observada no pico situado em 1200cm^{-1} . O pico de intensidade média atribuído ao estiramento da ligação O-H da hidroxila OH-6 pode ser localizado em cerca de 3200cm^{-1} . Os dois picos atribuídos ao estiramento da ligação O-H das hidroxilas OH7 e OH8, de intensidade fraca, são observados em aproximadamente 3600 e 3700cm^{-1} . E a banda que contém os estiramentos da ligação O-H

das hidroxilas OH1, OH2, OH3 e OH5 é observada em 3800cm^{-1} .

Quando todas as hidroxilas superficiais são trocadas por fluoretos, os picos referentes a elas desaparecem, entretanto, o estiramento da ligação Al-F situada no átomo de alumínio que antes se ligava à hidroxila OH4, aparece agora numa banda de intensidade fraca perto de 1000cm^{-1} . Quando a superfície possuía apenas um fluoreto adsorvido a ela, exatamente no mesmo sítio, esse estiramento não era observado individualmente.

Os modos vibracionais na região de IV mencionados nos parágrafos anteriores estão mostrados na tabela 5.27, onde mf, f, m significa muito fraca, fraca e média, respectivamente, δ representa deformação angular e ν representa estiramento da ligação.

Tabela 5.27. Valores e atribuições dos modos vibracionais obtidos na simulação dos espectros vibracionais para a superfície de gama-alumina pura, parcialmente e completamente fluoretada.

Vibrações simuladas / cm^{-1}	Atribuições
Superfície pura	-
1000 mf	$\delta(\text{O-H})$
1100 mf	$\delta(\text{O-H})$
1300 mf	$\delta(\text{O-H})$
3000 m	$\nu(\text{O-H})$
3400 f	$\nu(\text{O-H})$
3500 f	$\nu(\text{O-H})$
3750 mf	$\nu(\text{O-H})$
Superfície parcialmente fluoretada	-
1000 mf	$\delta(\text{O-H})$
1200 mf	$\delta(\text{O-H})$
3200 m	$\nu(\text{O-H})$
3600 mf	$\nu(\text{O-H})$
3700 mf	$\nu(\text{O-H})$
3800 mf	$\nu(\text{O-H})$
Superfície totalmente fluoretada	-
1000 f	$\nu(\text{Al-F})$

Uma comparação direta entre os espectros simulados mostrados na figura 5.40 e os espectros experimentais, mostrados na figura 5.4, apresenta mais um indício de que a proposta

para o mecanismo de degradação está correto, pois, observa-se nos espectro experimental obtidos em altas temperaturas (figura 5.4, espectro de cor vermelha) um alargamento da banda proveniente dos modos de rede. Esse fenômeno pode ser explicado pelo surgimento de uma outra banda, de menor intensidade na região de 1000cm^{-1} , ainda que a mesma não possa ser observada no espectro. Essa suposta banda, de pequena intensidade, localizada em 1000cm^{-1} , é observada no espectro simulado para a superfície totalmente fluoretada.

5.5 – Estudo teórico da degradação do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ sobre a superfície de γ -alumina

Para estudar a degradação do $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ sobre a superfície de gama-alumina, foram utilizadas as reações propostas na seção 5.1.3. As curvas de variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para as reações propostas foram obtidas através do tratamento termodinâmico das frequências vibracionais obtidas (seção 4.5.5). As curvas termodinâmicas para as duas reações de degradação estão mostradas na figura 5.41.

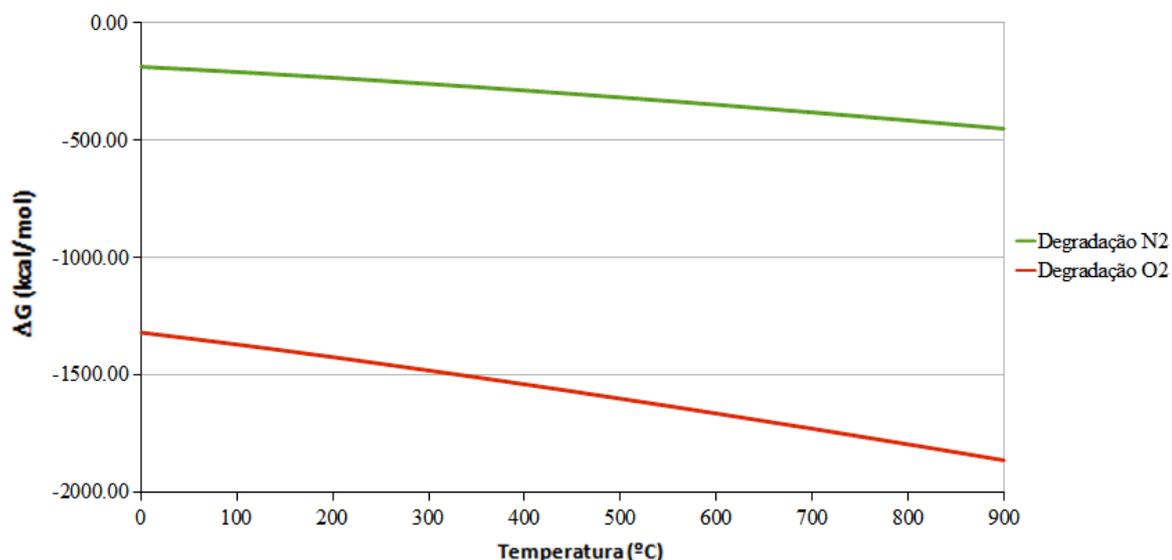


Figura 5.41: Curvas da energia livre de Gibbs em função da temperatura, para as reações propostas na figura 5.41.

A análise das curvas expostas na figura 5.41 mostra um resultado que não é observado experimentalmente. Como pode ser observado na figura 5.2, o líquido iônico suportado se degrada em 360°C em atmosfera de ar e em 440°C em atmosfera inerte. Entretanto, as curvas termodinâmicas acima indicam que a degradação é favorável em qualquer temperatura, pois possuem um valor negativo de energia livre de Gibbs para qualquer temperatura. Essa diferença entre os resultados obtidos sugere que as barreiras dessas reações de degradação seriam estritamente cinéticas, sendo vencidas apenas nas citadas temperaturas.

Para reforçar a afirmação acima, as reações de evaporação do líquido iônico, puro e suportado, foram propostas. Essas propostas foram condizentes com propostas já publicadas previamente (KROON, 2007), estão mostradas na figura 5.42 e diferem das propostas anteriores pela não reação do líquido iônico com a superfície.

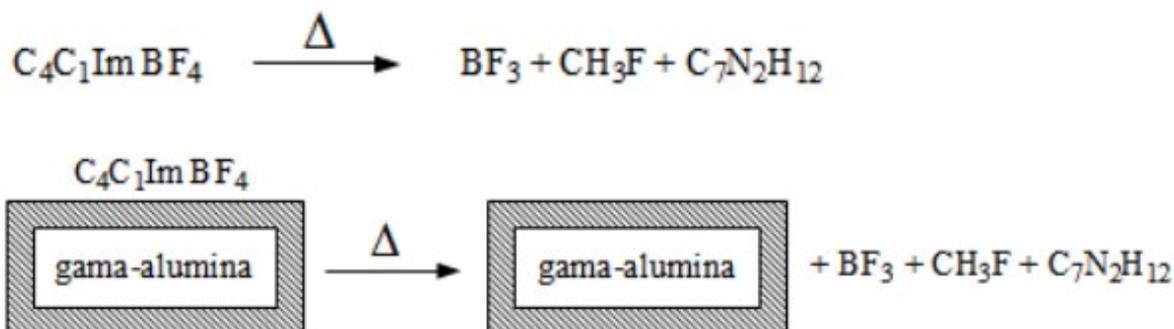


Figura 5.42: Propostas para as reações de evaporação do líquido iônico puro (acima) e suportado em gama-alumina (abaixo).

Como pode ser observado na figura 5.42, nas reações propostas para a evaporação do líquido iônico, as hidroxilas superficiais não participam do processo, tanto para o sal puro quanto suportado. A neutralização dos íons acontece através da transferência de um fluoreto do ânion para o cátion, como sugere o trabalho publicado por Kroon (KROON, 2007), figura 5.43.

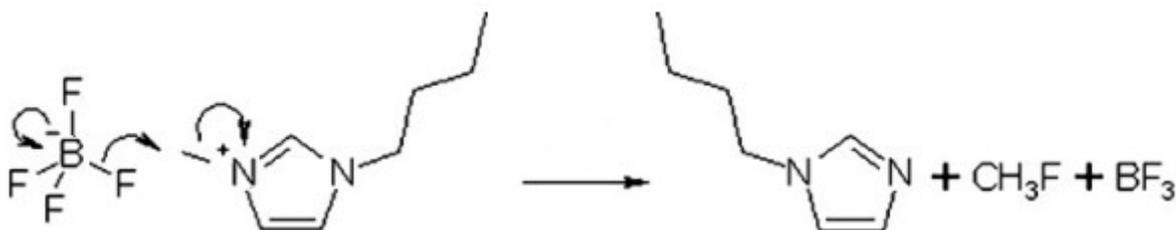


Figura 5.43: Mecanismo da reação de evaporação do líquido iônico.

As curvas da variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para essas reações propostas, mais as curvas mostradas na figura 5.42, podem ser observadas na figura 5.44.

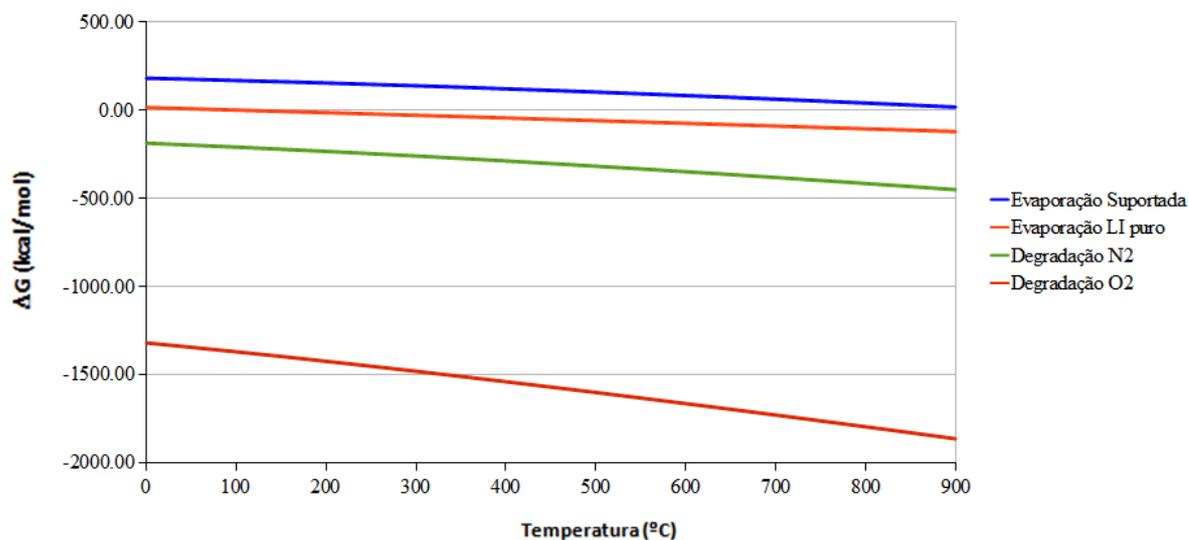


Figura 5.45: Curvas da energia livre de Gibbs em função da temperatura, para as reações propostas nas figuras 5.41 e 5.43.

A análise das curvas termodinâmicas para as reações de evaporação indicam que a hipótese de que as barreiras energéticas para a degradação sejam cinéticas está correta. A razão é que a curva da energia de Gibbs em função da temperatura (curva laranja) para a reação de evaporação do líquido iônico puro, que é observada experimentalmente em torno de 460°C, se torna negativa em torno de 100°C, 360° antes do experimento. Resultado semelhante ao obtido na simulação da degradação do líquido iônico suportado reforça a ideia das barreiras cinéticas. A reação de evaporação do líquido iônico suportado não ocorre dentro da faixa de temperatura estudada (0 a 900°C) (linha azul), como era esperado, uma vez que sendo alcançada a barreira cinética, o líquido iônico reage com a superfície, se degradando e não evaporando da mesma.

6 – CONCLUSÕES

Esta tese se dedicou à simulação da adsorção do filme ultrafino do líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]^+[\text{BF}_4]^-$) sobre a superfície (100) e (110) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, um estudo teórico da fluoretação da superfície (110) de gama-alumina e uma investigação teórico-experimental da degradação do líquido iônico suportado.

Os resultados experimentais da investigação da degradação do líquido iônico puro e suportado mostraram que a degradação do líquido iônico puro acontece na mesma faixa de temperatura nas diferentes atmosferas (inerte e oxidante). Por isso, esse experimento sugere que o mecanismo de evaporação do sal puro seja idêntico em ambas as atmosferas. A diferença mostrada na curva de DTA entre as atmosferas indicam que em um ambiente oxidante, os produtos oriundos da evaporação sofre combustão, enquanto que em atmosfera inerte, esse processo não ocorre. Na situação em que o líquido iônico está suportado na superfície do óxido de alumínio, ambas as curvas de DTA mostram um pico exotérmico, sugerindo que o líquido iônico reage com as hidroxilas superficiais para sofrer evaporação. Espectros vibracionais na região do infravermelho foram calculados para reforçar essa proposta e indicaram que após a calcinação da amostra, não restava mais resíduos do cátion em superfície.

Sobre as simulações de adsorção, aproximações DFT e DFT-D foram usadas com condições de contorno periódicas. A acidez relativa dos átomos superficiais de Al da superfície (100) foi determinada por cálculos de densidade projetada de estados (PDOS) e o ânion foi ancorado sobre os átomos mais ácidos. Essa metodologia se mostrou eficiente para decidir os sítios mais indicados para a adsorção. Uma polarização significativa do ânion $[\text{BF}_4]^-$ sobre os sítios ácidos de alumínio superficiais da superfície (100) foi identificada pela análise da diferença da densidade de carga entre as situações suportada e não suportada, entretanto, essa interação não foi observada quando o líquido iônico foi ancorado na superfície (110), resultado corroborado por trabalhos experimentais. O fato das interações entre o ânion e a superfície (110) (ligações entre os fluoretos presentes no cátion e os hidrogênios das hidroxilas superficiais) serem observadas experimentalmente e das interações mais fortes com a superfície (100) não serem observadas, pode ser explicado pela maior abundância da superfície (110). Como esse corte cristalográfico representa cerca de 80% da superfície, os experimentos são mais sensíveis a ele.

A principal interação entre o cátion $[C_4C_1Im]^+$, o ânion $[BF_4]^-$ e as superfícies é eletrostática na superfície (100) e feita por ligações de hidrogênio na superfície (110). Essas interações são responsáveis pelo bidimensional em cada superfície. Foi verificado também que a energia de dispersão responde por cerca de 20% da interação do líquido iônico sobre a superfície (100) e 13% na superfície (110). O estudo também mostrou, para o caso em que o líquido iônico está adsorvido sobre a superfície (100), que a temperatura interfere nas barreiras rotacionais do cátion, quando a temperatura é elevada, situação representada pelo sistema B, as barreiras rotacionais são menores, fazendo com que o líquido iônico tenha maior flexibilidade rotacional. As barreiras rotacionais, por sua vez, são sensivelmente menores na superfície (110), o que faz com que o líquido iônico adsorvido tenha uma maior liberdade rotacional nesse caso.

As reações propostas para a reação do líquido iônico com a superfície tiveram como produto a superfície fluoretada. Logo, um estudo da fluoretação da superfície foi realizado. Este consistiu da simulação de espectros de RMN de ^{19}F a fim de comparar com espectros experimentais e na verificação da espontaneidade termodinâmica da fluoretação da superfície. A obtenção de espectros vibracionais na região do infravermelho também foi realizada. A comparação dos espectros de RMN de ^{19}F simulados e experimentais para a superfície de gama-alumina fluoretada mostrou que, em parte, o modelo utilizado para simular a superfície da mesma coincide com a superfície experimental, uma vez que grande partes dos deslocamentos químicos observados nas simulações também podem ser vistos nos espectros experimentais. Além dessa observação, foi possível fazer a atribuição dos picos observados experimentalmente e verificou-se que os autores de trabalhos experimentais a fizeram de maneira errônea. Esse erro é devido a um modelo mais simples de superfície de gama-alumina levado em consideração para atribuir os deslocamentos químicos observados. Ainda sobre os espectros simulados, foi mostrado um pico presente em vários espectros que não é observado experimentalmente. Entretanto, a reação de fluoretação foi testada termodinamicamente em todos os sítios superficiais e foi mostrado que ela é espontânea para todos. Isto indica que ou o modelo de superfície utilizado apresenta uma inconsistência ou a fluoretação não ocorre no sítio em questão, por alguma barreira cinética.

Por fim, foi simulada a degradação do líquido iônico suportado. Para isso, foram utilizadas as reações de degradação baseadas nos trabalhos experimentais. A análise termodinâmica revelou que a reação do líquido iônico com a superfície acontece em qualquer

temperatura. Este resultado que não é observado experimentalmente, uma vez que a degradação do líquido iônico ocorre em 360°C em atmosfera de ar e em 440°C em atmosfera inerte. Isto indica que a barreira energética dessa reação seja estritamente cinética. Para comprovar isso, foram propostas reações de evaporação do líquido iônico puro e suportado. As análises termogravométricas dessas reações mostraram que a evaporação não ocorre quando o sal está suportado e que ocorre em uma temperatura muito mais baixa do que a observada experimentalmente para o líquido iônico puro. Esses dois resultados permitem concluir que o líquido iônico reage com a superfície ao invés de simplesmente evaporar e sugere que a barreira energética para as reações seja cinética, pois para todas as reações, a temperatura de reação na simulação é sensivelmente mais baixa do que a observada experimentalmente.

7 – PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados e as conclusões apresentadas nesta tese sugerem alguns experimentos a serem feitos futuramente. O primeiro deles seria a obtenção de espectros de RMN de ^{19}F para a amostra de líquido iônico suportado calcinada. Com esse resultado, seria possível afirmar que a proposta para a reação do sal com a superfície está correta, caso se confirme a presença de fluoretos adsorvidos à superfície. Outro fato interessante a ser estudado é o exame das barreiras cinéticas, tanto para a reação de fluoretação, para verificar o sítio que causa o pico anômalo, quanto para as reações entre o líquido iônico e a superfície, para que seja verificada a suposição de que as barreiras são estritamente cinéticas.

Outro ponto a ser analisado futuramente seria uma maior relação de LI por área superficial. Isso seria conseguido aumentando a quantidade do sal adsorvido. Entretanto, para realizar essa análise, seria necessária a utilização de métodos mais aproximados, como dinâmica molecular ou Monte Carlo. Por último, refazer o estudo mostrado nesta tese com outros líquidos iônicos a fim de aumentar o conhecimento disponível na literatura sobre compostos dessa natureza.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, M. H.; ZISSIMOS, A. M.; HUDDLESTON, J. G.; WILLAUER, H. D.; ROGERS, R. D.; ACREE, W. E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 413, 2003.

ADAMS, C. J.; BRADLEY, A. E.; SEDDON, K. R. The synthesis of mesoporous materials using novel ionic liquid templates in water. *Aust. J. Chem.*, v. 54, p. 679-681, 2001.

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.

ANDANSON, J.-M.; BAIKER, A. Interactions of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid with Alumina Nanoparticles and Organic Solvents Studied by Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, v. 117, p. 12210-12217, maio 2013.

ANDERSON, K.; GOODRICH, P.; HARDACRE, C.; ROONEY, D. W.; Heterogeneously catalysed selective hydrogenation reactions in ionic liquids. *Green Chem.*, v. 5, p. 448, 2003.

ARMSTRONG, D. W.; HE, L.; LIU, Y.-S.; Examination of Ionic Liquids and Their Interaction with Molecules, When Used as Stationary Phases in Gas Chromatography. *Anal. Chem.*, v. 71, p. 3873, 1999.

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

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

BANKMANN, D.; GIERNOTH, R. Magnetic resonance spectroscopy in ionic liquids. *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc.*, v. 51, p. 63-90, 2007.

BARONE, V.; CASARIN, M.; FORRER, D.; PAVONE, M.; SAMBI, M.; VITTADINI, A. Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases. *Journal of Computational Chemistry*, v. 30, p.934-939, abril 2009.

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.

BEAUFILS, J. P.; BARBAUX, Y. Study of Adsorption on Powders by Surface Differential Diffraction Measurements. Argon on Co_3O_4 . *J. Appl. Cryst.* v. 15, p. 301-307, 1982.

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

BERGMAN, L. H.; HOPE, K. D.; BENHAM, E. A.; STERN, D. A. Method and system to add high shear to improve an ionic liquid catalyzed chemical reaction, US Pat., 2005 0119423, 2005.

BIANCHI, C. TPR and XPS Investigations of $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts Promoted with Ru, Ir and Pt. *Catalysis Letters*, v. 76, p. 155-159, 2001.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, v. 50, p. 17953, 1994.

BLOKHIN, A. V.; PAULECHKA, Y. U.; STRECHAN, A. A.; KABO, G. J. Physicochemical properties, structure, and conformations of 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NTf}_2$ ionic liquid. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 4357-4364, 2008.

BLOMBERG, G. E.; JONES, S. D. In *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division*; Hussey, C. L; Wilkes, J. S; Flengas, S. N; Ito, Y. Eds; v. 90, p. 379, 1990.

BOVIO, S.; PODESTÀ, A.; MILANI, P.; BALLONE, P.; DEL PÓPOLO, M.G. Nanometric ionic-liquid films on silica: a joint experimental and computational study. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 21 , p. 424118, 2009.

BRANCO, L. C.; CRESPO, J. G.; AFONSO, C. A. M. Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as novel supported liquid membranes. *Chem.-Eur. J.*, v. 8, p. 3865–387, 2002.

BREHM, M.; WEBER, H.; PENSADO, A. S.; STARKB, A.; KIRCHNER, B. Proton transfer and polarity changes in ionic liquid–water mixtures: a perspective on hydrogen bonds from ab initio molecular dynamics at the example of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate–water mixtures—Part 1w. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 14, p. 5030-5044, 2012.

BRUSSEL, M.; BREHM, M.; VOIGT, T.; KIRCHNER, B. Ab initio molecular dynamics simulations of a binary system of ionic liquids. *Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 13617-13620, 2011.

BURGUETE, M. I.; ERYTHROPEL, H.; GARCIA-VERDUGO, E.; LUIS, S. V.; SANS, V. Base supported ionic liquid-like phases as catalysts for the batch and continuous-flow Henry reaction. *Green Chem*, v. 10, p.401, 2008.

CASSOL, C. C.; UMPIERRE, A. P.; EBELING, G.; FERRERA, B.; CHIARO, S. S. X.; DUPONT, J. On the Extraction of Aromatic Compounds from Hydrocarbons by Imidazolium Ionic Liquids. *Int. J. Mol. Sci.*, v. 8, p. 593-605, 2007.

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

CARMICHAEL, A. J.; EARLE, M. J.; HOLBREY, J. D.; MCCORMAC, P.; SEDDON, K. R. The Heck reaction in ionic liquids: A new method that allows catalyst recycling. *Org. Lett.*, v. 1, p. 997-1000, 1999.

CHARUSHNIKOVA, I.; BOSSÉ, E.; GUILLAUMONT, D.; Moisy, P. ChemInform Abstract: Crystal and Electronic Structure of a Mixed-Valent Np(IV)—Np(V) Compound: [BuMeIm]₅[Np(NpO₂)₃(H₂O)₆Cl₁₂]. Inorg. Chem., v. 49, p. 2077, 2010.

CHAUVIN, Y.; GILBERT, B.; GUIBARD, I. Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts. J. Chem. Soc. Chem. Commun., v. 23, p. 1715-1716, 1990.

CHINN, D.; VU, D.; DRIVER, M. S.; BOUDREAU, L. C. Carbon dioxide removal from gas using ionic liquid absorbents, US Pat., 2005129598, 2005.

CHIARO, S. S. X. Atividade hidrogenante de Pd, Pt, e Rh em catalisadores contendo líquido iônico imobilizado , Tese de doutorado, 2011.

CHO, T. H.; FULLER, J.; CARLIN, R.T. Catalytic hydrogenation using supported ionic liquid membranes. High Temperature Material Processes, v. 2, n. 4, p. 543-548, 1998.

CHOU, T. C.; ADAMSON, D.; MARDINLY, J.; NIEH, T. G. The Microstructural Evolution in Nanocrystalline Alumina Made by Reactive Sputtering Deposition. Thin Solid Films, v, 205, p. 131-139, 1991.

CREMER, T.; KOLBECK, C.; LOVELOCK, K. R. J.; PAAPE, N.; WÖLFEL, R.; SCHULZ, P. S.; WASSERSCHIED, P.; WEBER, H.; THAR, J.; KIRCHNER, B.; MAIER, F.; STEINRÜCK, H. P. Towards a Molecular Understanding of Cation–Anion Interactions— Probing the Electronic Structure of Imidazolium Ionic Liquids by NMR Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations. Chem. Eur., v. 16, p. 9018-9033, 2010.

de DIEGO, T.; LOZANO, P.; GMOUH, S.; VAULTIER, M.; IBORRA, J. L. Fluorescence and CD spectroscopic analysis of the α -chymotrypsin stabilization by the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(tri-fluormethyl) sulfonyl]amide. Biotechnol. Bioeng., v. 88, p. 916–924, 2004.

DENG, W.; BODART, P.; PRUSKI, M.; SHANKS, B. H. Characterization of mesoporous alumina molecular sieves synthesized by non-ionic templating. *Microporous Mesoporous Materials*, v. 52, p. 169-177, 2002.

DING, K.; YANG, G. Using RTILs of EMIBF₄ as “water” to prepare palladium nanoparticles onto MWCNTs by pyrolysis of PdCl₂. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 7, p. 2319-2324, 2010.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; EUZEN, P.; TOULHOAT, H. Hydroxyl Groups on γ -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 γ -alumina surfaces. *Journal of Catalysis*, v. 226, p. 54-68, 2004.

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

DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. *Appl. Catal. A: General*, v. 138, p. 319–344, 1996.

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.

DYSON, P. J.; GELDBACH, T. (Eds.): *Metal Catalyzed Reactions in Ionic Liquids*, Springer, 2005.

EARLE, M. J.; MCCORMAC, P. B.; SEDDON, K. R. The first high yield green route to a pharmaceutical in a room temperature ionic liquid. *Green Chem.*, v. 2, p. 261-262, 2000.

EARLE, M. J.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; GILEA, M. A.; LOPES, J. N. C.; REBELO, L. P. N.; MAGEE, J. W.; SEDDON, K. R.; WIDEGREN, J. A. The distillation and volatility of

ionic liquids. *Nature*, v. 439, p. 831-834, 2006.

EK, S.; ROOT, A.; PEUSSA, M.; NIINISTÖ, L. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ^1H MAS NMR results. *Thermochimica Acta*, v. 379, n. 1-2, p. 201-212, 2001.

ELOMARI, S. TRUMBULL, S.; TIMKEN, H. K. C.; CLEVERDON, R. Alkylation process using chloroaluminate ionic liquid catalysts, US Pat., 2006 0135839, 2006.

ERBENDILGER, M.; MESIANO, A. J.; RUSSEL, A. J. *Biotechnol. Prog.*, v. 16, p. 1129, 2000.

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).

FERREIRA, A. R.; MARTINS, M. J. F.; KONSTANTINOVA, E.; CAPAZ, R. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Direct comparison between two gamma-alumina structural models by DFT calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, p. 1105-1111, 2011.

FERREIRA, A.; KÜÇÜKBENLİ, E.; LEITÃO, A.; de GIRONCOLI, S. Ab initio ^{27}Al NMR chemical shifts and quadrupolar parameters for Al_2O_3 phases and their precursors. *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics*, v. 84, p. 235119, 2011.

FERREIRA, A. R.; KÜÇÜKBENLİ, E.; GIRONCOLI, S.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; KONSTANTINOVA, E.; LEITÃO, A. A. Structural models of activated γ -alumina surfaces revisited: thermodynamics, NMR and IR spectroscopies from ab initio calculations. *Chemical Physics*, v. 423, p. 62-72, 2013.

FISCHER, L.; HARLÉ, V.; KASZTELAN, S.; d'ESPIROSE de la CAILLERIE, J. -B. Identification of fluorine sites at the surface of fluorinated γ -alumina by two-dimensional MAS NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 16, p. 85-91, 2000.

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.

FONSECA, G. S.; SILVEIRA, E. T.; GELESKY, M. A.; DUPONT, J. Competitive Hydrogenation of Alkyl-Substituted Arenes by Transition-Metal Nanoparticles: Correlation with the Alkyl-Steric Effect. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 347, n. 6, p. 847–853, 2005.

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.

FREDLAKE, C. P.; CROSTHWAITE, J. M.; HERT, D. G.; AKI, S. N. V. K.; BRENNECKE, J. F. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 954-964, 2004.

FREEMANTLE, M. *Chem. Eng. News*, 2003, 81, 31st March, 9.

FRENCH, R. H.; MÜLLEJANS, H.; JONES, D. J. Optical properties of aluminum oxide: determined from vacuum ultraviolet and electron energy-loss spectroscopies. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, p. 2549-2557, 1998.

GALE, R. J.; GILBERT, B.; OSTERYOUNG, R. A. Raman Spectra of Molten Aluminum Chloride: 1 Butylpyridinium Chloride Systems at Ambient Temperature. *Inorg. Chem.*, v. 17, p. 2728 -2978, 1978.

GADENNE, B.; HESEMANN, P.; MOREAU, J. J. E.; Supported ionic liquids: ordered mesoporous silicas containing covalently linked ionic species. *Chem. Commun.*, v. 15, p. 1768, 2004..

GELESKY, M. A.; CHIARO, S. S.; PAVAN, F. A.; DUPONT, J. Supported ionic liquid phase rhodium nanoparticle hydrogenation catalysts. *Dalton Trans.*, v. 47, p. 5549-5553, 2007.

GÖK, Y.; ÖZDEMİR, I.; ÇETİNKAYA, E. Ionic Liquids as Solvents/Catalysts for Selective Alkylation of Amines with Alkyl Halides. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 28, n. 6, p. 489-491, 2007.

GONZÁLEZ-PEÑA, V.; DÍAZ, I.; MÁRQUEZ-ALVAREZ, C.; SASTRE, E.; PÉREZ-PARIENTE, J. Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines. *Microp. Mesop. Mater.*, v. 44-45, p. 295-302, 2001.

GREEN, M. J. *Ionic Liquids: A Road-Map to Commercialisation*, Royal Society of Chemistry, Londres, 22 de Abril 2004,

GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, p. 1787–1799, 2006.

GUPTA, K.; CHEN, Y.; HU, Z.; JIANG, J. Metal–organic framework supported ionic liquid membranes for CO₂ capture: anion effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 14, p. 5785-5794, 2012.

GUTIÉRREZ, G.; TAGA, A.; JOHANSSON B. Theoretical structure determination of gamma-Alumina. *Physical Review B*, v. 65, p. 012101-1-012101-u, 2001.

HALLETT, J. P.; WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.*, v. 111, n. 5, p. 3508–3576, 2011.

HEIMER, N. E.; SESTO, R. E.; MENG, Z.; WILKES, J.; CARPER, W. R. Vibrational spectra

of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, v. 124, p. 84-95, 2006.

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.

HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates: Ionic liquids and ionic liquid crystals. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 2133-2139, 1999.

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

HOPE, K. D.; DRIVER, M. S.; HARRIS, T. V. High-viscosity poly(alpha-olefins) prepared with ionic liquid catalysts, US Pat., 6395948, 2002.

HUANG, J.; JIANG, T.; GAO, H.; HAN, B.; LIU, Z.; WU, W.; CHANG, Y.; ZHAO, G. Pd Nanoparticles Immobilized on Molecular Sieves by Ionic Liquids: Heterogeneous Catalysts for Solvent-Free Hydrogenation. *Angew. Chem. Int.*, v. 43, p. 1397, 2004.

HUNT, P. A.; KIRCHNER, B.; WELTON, T. Characterising the Electronic Structure of Ionic Liquids: An Examination of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ion Pair. *Chem. Eur. J.* v. 12, p. 6762-6775, 2006.

HUNT, P. A. Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids? *J. Phys. Chem. B*, v. 111, p. 4844-4853, 2007,

IFP, Annual Report, 2004.

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.

KAMIMURA, H.; CHIBA, T.; KUBO, T.; NANAHO, H.; MINAMI, I.; MORI, S.; Japanese J. Trib., v. 51, p. 826, 2006.

KATSYUBA, S. A.; VENER, M. V.; ZVEREVA, E. E.; FEI, Z.; SCOPELLITI, R.; LAURENCZY, G.; YAN, N.; PAUNESCU, E.; DYSON, P. J. How Strong Is Hydrogen Bonding in Ionic Liquids? Combined X-ray Crystallographic, Infrared/Raman Spectroscopic, and Density Functional Theory Study. J. Phys. Chem. B, v. 117, n. 30, pp. 9094–9105, 2013.

KEMP, T. F.; SMITH, M. E. QuadFit—A new cross-platform computer program for simulation of NMR line shapes from solids with distributions of interaction parameters. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, v. 35, n. 4, p. 243-252, 2009.

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

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.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Pys. Rev. B, v.59, n. 3, p. 1758-1775, janeiro 1999.

KROKIDIS, X.; RAYBAUD, P.; GOBICHON, A-E.; REBOURS, B.; EUZEN, P;

TOULHOAT, H. Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. *J. Phys. Chemistry*, vol. 105, p. 5121-5130, 2001.

KROON, M.; BUIJS, W.; PETERS, C. J. Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids. *Thermochimica Acta*, v. 465, p. 40 - 47, 2007.

KUMAR, P.; VERMEIREN, W.; DATH, J. P.; HOELDERICH, W. Production of alkylated gasoline using ionic liquids and immobilized ionic liquids. *Applied Catalysis A: General*, V. 304, p. 131-141, 2006.

LANGRETH, D. C.; LUNDQVIST, B. I. Comment on Nonlocal Van Der Waals Density Functional Made Simple. *Physical Review Letters*, v. 104, p. 099303, 2010.

LATELLA, B. A.; OCONNOR, B. H. Detection of minor crystalline phases in alumina ceramics using synchrotron-radiation diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 80, n. 11, pp. 2941-2944, 1997.

LAU, R. M.; VAN-RANTWIJK, F.; SEDDON, K. R.; SHELDON, R. A. Lipase-catalyzed reactions in ionic liquids, *Organic Letters*, v. 2, p. 4189–4191, 2000.

LE BIDEAU, J.; DUCROS, J. B.; SOUDAN, P.; GUYOMARD, D. Solid-State Electrode Materials with Ionic-Liquid Properties for Energy Storage: the Lithium Solid-State Ionic-Liquid Concept. *Advanced Functional Materials*, v. 21, n. 21, p. 4073-4078, 2007.

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.

LEMUS, J.; PALOMAR, J.; GILLARRANZ, M. A.; RODRIGUEZ, J. J. Encapsulated Ionic Liquids (EIL): From continue to discrete fluidorr enhancing transport phenomena kinectcs in separation andreaction applications. *Adsorption*, v. 17, p. 561, 2011.

LEONTYEV, I. V.; STUCHEBRUKHOV, A. A. Electronic continuum model for molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 085102, 2009.

LEVIN, I.; BENDERSKY, L. A.; BRANDON, D. G.; RÜHLE, M. Cubic to monoclinic phase transformations in alumina. *Acta Materialia*, v. 45, n. 9, p. 3659- 3669, 1997.

LI, F.; YING, L.; SUN, Z.; CHEN, L.; ZHAO, D.; LIU, R.; KOU, C. Deep extractive desulfurization of gasoline with xEt₃NHCl·FeCl₃ ionic liquids. *Energ. Fuels*, v. 24, p. 4285-4289, 2010.

LIU, Z.; XU, C.; HUANG, C. Method for manufacturing alkylate oil with composite ionic liquid used as catalyst, US Pat., 0133056, 2004.

LIU, Z. C.; ZHANG, R.; XU, C. M.; XIA, R. G. Ionic liquid alkylation process produces high-quality gasoline. *Oil Gas J.*, v. 104, n. 40, p. 52–56, 2006.

LISSNER, E.; DE SOUZA, W. F.; FERRERA, B.; DUPONT, J. Oxidative Desulfurization of Fuels with Task-Specific Ionic Liquids. *ChemSusChem*, v. 2, p. 962-964, 2009.

LOOI, P. Y.; TYE, C. T.; MOHAMED, A. L.; BATHIA, S. Synthesis of Mesoporous Alumina: Effect of Preparation Variables on the Textural Properties. *Recent Patents on Corrosion Science*, v. 1, p. 156-172, 2011.

LYNDEN-BELL, R. M.; DEL PÓPOLO, M. G.; YOUNGS, T. G. A.; KOHANOFF, J.; HANKE, C. G.; HARPER, J. B.; PINILLA, C. C. Simulations of Ionic Liquids, Solutions, and Surfaces. *Acc. Chem. Res.*, v. 40, p. 1138-1145, 2007,

LYNDEN-BELL, R. M. Simulations of imidazolium ionic liquids: when does the cation charge distribution matter? *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 21, p. 424120, 2009.

LYNDEN-BELL, R. M. Screening of pairs of ions dissolved in ionic liquids. *Chem. Chem. Phys.*, v. 12, p. 1733-1740, 2010.

LIU, Y.; ZHANG, Y.; WU, G.; HU, J. Coexistence of Liquid and Solid Phases of Bmim-PF₆ Ionic Liquid on Mica Surfaces at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 7456–7457, 2006.

LOYOLA, C.; MENÉNDEZ-PROUPIN, E.; GUTIÉRREZ, G. Atomistic study of vibrational properties of γ -Al₂O₃. *J. Mater. Sci.*, v. 45, p. 5094-50102, 2010.

LOZANO, P.; GARCÍA-VERDUGO, E.; PIAMTONGKAM, R.; MONTAGUE, K.; KARBASS, N.; de DIEGO, T.; BURGUETE, M. I.; LUIS, S. V.; IBORRA, J. L. Biocatalysis in Supported Ionic Liquids. *Adv. Synth. Catal.*, 2007.

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

MAJEWSKI, P.; PERNAK, A.; GRZYMISLAWSKI, M.; IWANIK, K.; PERNAK, J. Ionic liquids in embalming and tissue preservation. Can traditional formalin-fixation be replaced safely? *Acta Histochemica*, v.105, p.135-142, 2003.

MÄKI-ARVELA, P.; MIKKOLA, J. P.; VIRTANEN, P.; KARHU, H.; SALMI, T.; MURZIN, D. Supported ionic liquids catalyst (SILCA) in the hydrogenation of citral. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 162, p. 87-94, 2006.

MARTINS, M. J. F.; FERREIRA, A. R.; KONSTANTONIVA, E.; ABREU, H. A.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; DIAS, L. G.; LEITÃO, A. A. Interactions Between 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid and α -Al₂O₃ (100) Surface Calculated by Density Functional Theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 112, p. 3234-3239, 2012.

MCPHERSON, R. Formation of metastable phases in flame and plasma prepared alumina, *J. Mater. Sci.*, v. 8, p. 851-858, 1973.

MCPHERSON, R. On the formation of thermally sprayed alumina coatings, *J. Mater. Sci*, v. 15, p. 3141–3149, 1980.

MEHDI, S. F.; JAMSHIDI, Z.; BAYAT, A.; FATTAHI, A.; Structural and electronic properties of alkyl-trifluoroborate based ionic liquids: A theoretical study. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 153, p. 96-100, 2013

MEHNERT, C. P.; COOK, R. A.; DISPENZIERE, N. C.; AFEWORKI, M. Supported Ionic Liquids Catalysis – A New concept for Homogeneous Hydroformylation. *J. AM. CHEM. Soc.*, v. 124, pp. 12932- 12933, 2002.

MEHNERT, C. P.; MOZELESKI, E. J. COOK, R. A. Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions. *Chem. Commun.*, p. 3010-3011, 2002.

MEHNERT, C. P.; DISPENZIERE, N. C. Process for conducting aldol condensation reactions in ionic liquid media, particularly imidazolium and pyridinium salts, *World Pat.*, WO 2003 002502 (2003).

MEHNERT, C. P.; COOK, R. A.; DISPENZIERE, N. C.; MOZELESKI, E. J. Biphasic hydroformylation catalysis in ionic liquid media. *Polyhedron*, v. 23, p. 2679–2688, 2004.

MEHNERT, C. P.; DISPENZIERE, N. C.; COOK, R. A. Method for preparing high-purity ionic liquids, *US Pat.*, 2004074842 (2004).

MENÉNDEZ-PROUPIN, E.; GUTIÉRREZ, G. Electronic properties of bulk γ -Al₂O₃. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 035116, 2005.

MILLER, S. J.; KRUG, R. R. Two-stage dimerization of C5-11-alkene fractions for production of basestocks for lubricating oils, *World Pat.*, WO 2002 055633, 2002.

MONTI, D.; JÓNSSON, E.; PALACÍN, M. R.; JOHANSSON, P. Ionic liquid based electrolytes for sodium-ion batteries: Na⁺ solvation and ionic conductivity. *Journal of Power Sources*, v. 245, p. 630-636, 2014.

MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A Case Study: Surface Chemistry and Surface Structure of Catalytic Aluminas, as Studied by Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Species. *Catalysis Today*, v. 27, p. 497-532, 1996.

NÉOUZE, M. A.; LE BIDEAU, J. GAVEAU, P.; BELLAYER, S.; VIOUX, A. Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. *Chem. Mater.*, v. 18, p. 3931-3936, 2006.

NORTIER, P.; FOURRE, P. Effects of crystallinity and morphology on the surface properties of alumina. *Applied Catalysis*, V. 61, n. 1, p. 141-160, 1990.

OBERLANDER, K. *Applied Industrial Catalysis* (Ed.: B. E. Leach), Academic Press, Nova Iorque, p. 63. 1984.

PAGLIA, G.; ROHL, A. L.; HUNTER, B. A.; HART, R.D.; HANNA, J. D.; BYRNE, L. T. Tetragonal structure model for boehmite-derived γ -alumina. *Phys. Rev. B*, v. 68, n. 14, p. 144110-1-144110-11, 2003.

PAGLIA, G.; BUCKLEY, C. E.; ROHL, A. L.; HART, R.D.; WINTER, K.; STUDER, A. J.; HUNTER, B. A.; HANNA, J. V. Boehmite Derived γ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase, γ' -Alumina. *Chem. Mat.*, v. 16, p. 220-236, 2004.

PAGLIA, BUCKLEY, C. E.; UDOVIC, T. J.; ROHL, A. L.; JONES, F.; MAINTLAND, C. F.; CONNOLLY, J. Boehmite-Derived γ -Alumina System. 2. Consideration of Hydrogen and Surface Effects. *Chem. Mat.*, V. 16, p. 1914-1923, 2004.

PARK, S.; KAZLAUSKAS, R. J. Biocatalysis in ionic liquids – advantages beyond green technology. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 14, p. 432-437, 2003.

PARK, Y.; KIM, B.; BYUN, Y.; LEE, S.; LEE, E.; LEE, J. Preparation of supported ionic liquid membranes (SILMs) for the removal of acidic gases from crude natural gas. *Desalination*, v. 236, n. 1-3, p. 342-348, 2009.

PARK, M. J.; CHOI, I.; HONG, J.; KIM, O. Polymer Electrolytes Integrated with ionic Liquids for Future Electrochemical Devices. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 123, n. 5, p. 2363-2376, 2013.

PAULECHKA, Y. U.; KABO, G. J.; BLOKHIN, A. V.; VYDROV, O. A.; MAGEE, J. W.; FRENKEL, M. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the ideal gas state. *J. Chem. Eng. Data*, v. 48, p. 457-462, 2003.

PAULECHKA, Y. U.; KABO, G. J.; EMEL'YANENKO, V. N. Structure, Conformations, Vibrations, and Ideal-Gas Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Pairs and Constituent Ions *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 15708- 15717, 2008.

PAUN, C.; STERE, C.; COMAN, S. M.; PARVULESCU, V. I.; GOODRICH, P.; HARDACRE, C. Acylation of sulfonamides using silica grafted 1-butyl-3-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazolium ionic liquids as catalysts. *Catalysis Today*, v. 131, n. 1-4, p. 98-103, 2008.

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.

PECHARROMAN, C.; SOBRADOS, I.; IGLESIAS, J. E.; GONZALEZ-CARRENO, T.; SANZ, J. Thermal evolution of transitional aluminas followed by NMR and IR spectroscopies. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, n. 30, p. 6160-6170, 1999.

PERDEW, J. P.; LANGRETH, D. C.; SAHNI, V. Corrections to the Local Density Approximation: Gradient Expansion versus Wave-Vector Analysis for the Metallic Surface Problem. *Phys. Rev. Lett.*, v. 38, p. 1030, 1977.

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

PERI, J. B. A Model for the surface of gamma-Alumina. *J. Phys. Chem.* v. 69, p. 220-230, 1964.

PETKOVIC, M.; SEDDON, K.; REBELO, L. P. N.; PEREIRA, C. S. Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability. *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, p. 1383-1403, 2011.

PICKARD, C. J.; MAURI, F. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 245101, 2001.

PLUMMER, M. The formation of metastable aluminas at high temperatures. *Journal of Applied Chemistry*, v. 8, n. 1, p. 35-44, janeiro 1958.

QUINTELLA, C. M.; DINO, R.; MUSSE, A. P. S. CO₂ Enhanced Oil Recovery and Geologic Storage: An Overview with Technology Assessment Based on Patents and Articles. *Society of Petroleum Engineers - SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEALTH, SAFETY AND ENVIRONMENT IN OIL AND GAS EXPLORATION AND PRODUCTION*, v. 1, p. 132-144, 2010.

RANWELL, A.; TSHAMANO M. A. Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry. ed. R. D. Rogers and K. R. Seddon, *ACS Symp. Ser.*, American Chemical Society, Washington, v. 818, p. 147–161, 2002.

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

REICH, R. A.; STEWART, P. A.; BOHAYCHICK, J.; URBANSKI, J. A. Base Oil Properties of Ionic Liquids. *Lubrication Engineering*, v. 59, n. 7, p. 16-21, 2003.

REN, T.; YUAN, Z.; SU, B. Microwave-assisted preparation of hierarchical mesoporous-macroporous boehmite AlOOH and γ -Al₂O₃. *Langmuir*, v. 20, n. 4, p. 1531-1534, 2004.

RIISAGER, A.; WASSERSCHEID, P.; VAN HAL, R.; FEHRMANN, R. Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts. *J. Catal.*, v. 219, p. 452, 2003.

RIISAGER, A.; FEHRMANN, R.; FLICKER, S.; VAN HAL, R. HAUMANN, M.; WASSERSCHEID, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 44, p. 185, 2005.

SACHDEVA, T. O.; PANT, K. K. Deep desulfurization of diesel via peroxide oxidation using phosphotungstic acid as phase transfer catalyst; *Fuel Process Technology*, v. 91, n. 9, p. 1133-1138, 2011.

SADOC, A.; BODY, M.; LEGEIN, C.; BISWAL, M.; FAYON, F.; ROCQUEFELTE, X.; BOUCHER, F. NMR parameters in alkali, alkaline earth and rare earth fluorides from first principle calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 18539-18550, julho 2011.

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.

SALEH, R. Y. Preparation of aromatic aldehydes from alkylaromatics and carbon monoxide in the presence of acidic ionic liquids, *World Pat.*, WO 00 15594, 2000.

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.

SCHOLZ, J.; LOEKMAN, S.; SZESNI, N.; HIERINGER, W.; GÖRLING, A.; HAUMANN, M.; WASSERCHEID, P. Ethene-Induced Temporary Inhibition of Grubbs Metathesis Catalysts. *Adv. Synth. Catal.*, v. 353, p. 2701 – 2707, 2011

SCHUCKER, R. C.; BAIRD, W. C. Electrochemical oxidation of sulfur compounds in naphtha using ionic liquids, US Pat., 6274026, 2001; SCHUCKER, R. C. Electrochemical oxidation of sulfur compounds in naphtha, US Pat., 6338788 (2002).

SEDDON, K. R.; PLECHKOVA, N. V.; EARLE, M. J. Production of Bio-Diesel, patente de invenção, IPC8 Class: AC10L118FI, USPC Class: 44308, 2009.

SELVAM, T.; MACHOKE, A.; SCHWIEGER, W. Supported Ionic Liquids on Non-Porous and Porous Inorganic Materials: A Topical Review. *Appl. Catal., A*, v.28, n. 445–446, p. 92–101, 2012

SHEN, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Q.; NIU, L.; YOU, T.; IVASKAB, A. Immobilization of ionic liquid with polyelectrolyte as carrier. *Chem. Commun*, v. 33, p. 4193, 2005.

SHIMIZU, K.; PENSADO, A.; MALFREYT, P.; PÁDUA, A. A. H.; LOPES, J. N. C. 2D or not 2D: Structural and charge ordering at the solid-liquid interface of the 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Faraday Discuss.*, v. 154, p. 155-170, 2011.

SHUKLA, M.; SRIVASTAVA, N.; SAHA, S. Interactions and Transitions in Imidazolium Cation Based Ionic Liquids. *J. Mol. Str.*, v. 349, p. 975, 2010.

SILVA, D. O.; SCHOLTEN, J. D.; GELESKY, M. A.; TEIXEIRA, S. R.; DOS SANTOS, A. C. B.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; DUPONT, J. Catalytic gas-to-liquid processing using cobalt nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids. *Chemsuschem*, v. 4, n. 1, p. 291-294, 2008.

SINHA, K. P.; SINHA, A. P. B. Vacancy distribution and bonding in some oxides of spinel structure. *J. Physic. Chem.*, v. 61, p. 758–761, 1957.

SLAVOV S. V.; CHUANG K. T.; SANGER A. R. Modification of gamma-Alumina with Chlorotrimethylsilane. *J Phys Chem.* v. 99, p. 17019, 1995.

SMIGLAK, M.; METLEN, A.; ROGERS, R. The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials—Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook. *Acc. Chem. Res.*, v. 40, n. 11, pp 1182–1192, 2007.

SOBOTA, M.; NIKIFORIDIS, I.; HIERINGER, W.; PAAPE, N.; HAPPEL, M.; STEINRÜCH, H. P.; GÖRLING, A.; WASSERSCHIED, P.; LAURIN, M.; LIBUDA, J. Toward ionic-liquid-based model catalysis: growth, orientation, conformation, and interaction mechanism of the [Tf₂N]⁻ anion in [BMIM][Tf₂N] thin films on a well-ordered alumina surface. *Langmuir*, v. 26, p. 7199, 2010.

SOBOTA, M.; SCHMID, M.; HAPPEL, M.; AMENDE, M.; MAIER, F.; STEINRÜCK H. P.; PAAPE, N.; WASSERSCHIED, P.; LAURIN, M.; GOTTFRIED, J. M.; LIBUDA, J. Ionic liquid based model catalysis: interaction of [BMIM][Tf₂N] with Pd nanoparticles supported on an ordered alumina film. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 12, p. 10610, 2010.

SOHLBERG, K.; PENNYCOOK, S. J.; PANTELIDES, S. T.; Explanation of the observed dearth of three-coordinated Al on gamma-alumina surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 121, p. 10999–11001, 1999.

SOMERS, A. E.; HOWLETT, P. C.; MACFARLANE, D. R.; FORSYTH, M. A Review of Ionic Liquid Lubricants, *Lubricants*, v. 1, p. 3-21, 2013.

SOWMIAH, S; SRINIVASADESIKAN, V; TSENG, M-C; CHU, Y-H. On the chemical stabilities of ionic liquids. *Molecules*, v. 14, p. 3780-3813, 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.

SUN, H.; QIAO, B.; ZHANG, D.; LIU, C. Structure of 1-butylpyridinium tetrafluoroborate ionic liquid: Quantum chemistry and molecular dynamic simulation studies. *J. Phys. Chem. A*, v. 144, p. 3990-3996, 2010.

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.

THOMAS, P. A.; KABANDA, M. M.; EBENDO, E. E. DFT Investigation into the Role of Conventional and Ionic Liquids as Solvents in Olefin Metathesis. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 8, p. 10827-10838, 2013.

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

TSUCHIDA, T.; FURUICHI, R.; ISHII, T. Kinetics of the dehydration of boehmites prepared under different hydrothermal conditions. *Thermochim. Acta*, v. 39, p. 103–115, 1980.

TSYGANENKO, A. A.; MARDILOVICH, P. P. Structure of alumina surfaces. *J. Chem. Soc.*, v. 92, p. 4843-4852, 1996.

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.

VALKENBERG, M. H.; deCASTRO, C.; HÖLDERICH, W. F. Friedel-Crafts acylation of aromatics catalysed by supported ionic liquids *Appl. Cat. A*, v. 215, p.185-190, 2001.

VALKENBERG, M. H.; deCASTRO, C.; HÖLDERICH, W. F. Immobilisation of ionic liquids on solid supports. *Green Chem.*, v. 4, p. 88, 2002.

van DRIESSCHE, E.; BUSS, P. L.; CAERS, R. F.; van VLIET, A.; SALEH, R. Y.; VARGAS, J. M.; RILEY, K. L.; AGOSTO M. Process for the manufacture of alcohols by the catalytic hydroformylation and hydrogenation of alkenes, *World Pat.*, WO 2005 058782 (2005).

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

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, 1ª Edição, Livraria da Física, 2004, São Paulo. 330 páginas.

WANG, J. A.; BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R. Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol–Gel Alumina Catalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 2, p. 299-303, 1998.

WANG, Y.; WANG, C.; ZHANG, L.; Li, H. Difference for SO₂ and CO₂ in TGML ionic liquids: a theoretical investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 10, p. 5976-5982, 2008.

WASSERSCHEID, P.; KEIM, W. Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 39, p. 3772-3789, 2000.

WASSERSCHEID, P. Chemistry: Volatile times for ionic liquids. *Nature*, v. 439, n. 7078, p. 797, 2006.

WEFERS, K. Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook (Ed.: L. D. Hart), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, p. 13, 1990.

WELTON, T. Ionic Liquids in Catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, v. 248, p. 2459-2477, 2004.

WENDLER, K.; DOMMERT, F.; ZHAO, Y. Y.; BERGER, R.; HOLM, C.; DELLE SITE, L. Ionic liquids studied across different scales: A computational perspective. *Faraday Discuss.*, v. 154, p. 111-132, 2012.

WILSON, S. J. The dehydration of boehmite, γ -AlOOH, to γ -Al₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 30, n.2, p. 247-255, 1979.

WILSON, S. J.; STACEY, M. H. The porosity of aluminum oxide phases derived from well-crystallized boehmite: Correlated electron microscope, adsorption, and porosimetry studies. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 82, n. 2, p. 507-517, 1981.

WOOD, A. *Chem. Week*, v. 163, p. 22-22, 2001; MUNSON, C. L.; BOUDREAU, L. C.; DRIVER, M. S.; SCHINSKI, W. L. Separation of olefins from paraffins using ionic liquid solutions, US Pat., 6339182, 2002.

XIAO, D.; HINES Jr., L. G.; HOLTZ, M. W.; SONG, K.; BARTSCH, R. A.; QUITEVIS, E. L. Effect of Cation Symmetry on the Low-Frequency Spectra of Imidazolium Ionic Liquids: OKE and Raman Spectroscopic Measurements and DFT Calculations. *Chem. Phys. Lett.*, v. 497, p. 37-52, 2010.

XIE, L. L.; FAVRE-REGUILLON, A.; PELLET-ROSTAING, S.; WANG, X. X.; FU, X.; ESTAGER, J.; VRINAT, M.; LEMAIRE, M. Selective Extraction and Identification of Neutral Nitrogen Compounds Contained in Straight-Run Diesel Feed Using Chloride Based Ionic Liquid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 8801-8807, 2008.

XU, K.; ZHANG, S. S.; ANGELL, C. A. Room temperature inorganic 'quasi-molten salts' as alkali-metal electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, v. 143, n. 11, p. 3548-3554, 1996.

XU, D.; ZHU, W.; LI, H.; ZHANG, J.; ZOU, F.; SHI, H.; YAN, Y. Oxidative Desulfurization

of Fuels Catalyzed by V₂O₅ in Ionic Liquids at Room Temperature. *Energy Fuels*, v. 23, n. 12, p. 5929-5933, 2009.

ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Physical Review Letters*, v. 80, n.4, p. 890, 1998.

ZHANG, W.; SUN, M.; PRINS, R. Multinuclear MAS NMR Identification of Fluorine Species on the Surface of Fluorinated gamma-Alumina. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 11805-11809, 2002.

ZHENG, W.; MOHAMMED, A.; HINES, L. G.; XIAO, D.; MARTINEZ, O. J.; BARTSCH, R. A.; SIMON, S. L.; RUSSINA, O.; TRIOLO, A.; QUITEVIS, E. L. Effect of cation symmetry on the morphology and physicochemical properties of imidazolium ionic liquids. *J Phys Chem B*, v. 115, n. 20, p. 6572-6584, 2011.

ZHENG, Y.; HUANG, Q.; FANG, S.; YANG, L.; GAN, Y. Ether-Functionalized Pyrazolium Ionic Liquids as Electrolytes for Dye Sensitized Solar Cells. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 8, p. 9558-9567, 2013.

ZHOU, R. S.; SNYDER, R. L. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta Crystallographica Section B-structural Science – ACTA*, v. 47, n. 5, p. 617-630, 1991.