

Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG

Instituto de Ciências Exatas – ICEX

Departamento de Química

Juliana Cecília de Mendonça Silva

Estudo Teórico da Desidratação do Etanol Catalisada por Hematita

Belo Horizonte

2012

UFMG/ ICEX/ DQ 916

D 514

Juliana Cecília de Mendonça Silva

Estudo Teórico da Desidratação do Etanol Catalisada por Hematita

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química.

Belo Horizonte

2012

S586e Silva, Juliana Cecília de Mendonça
2012 Estudo teórico da desidratação do etanol catalisada
D por hematita./ Juliana Cecília de Mendonça Silva.
2012.

116 p. : il.

Orientador: Wagner Batista de Almeida
Co-Orientadora: Juliana Fedoce Lopes
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais, Departamento de Química.

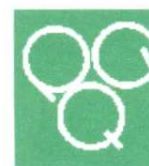
Bibliografia

1.Físico-Química - Teses 2.Etanol - Teses
3.Hematita - Teses 4.Química computacional - Teses I.
De Almeida, Wagner Batista, Orientador II.Lopes,
Juliana Fedoce, Co-Orientadora III.Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Estudo Teórico da Desidratação do Etanol Catalisada por Hematita"

Juliana Cecília de Mendonça Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Wagner Batista de Almeida - Orientador
UFMG

Profa. Juliana Fedoce Lopes - Co-Orientadora
UNIFEI

Profa. Luciana Guimarães
UFSJ

Prof. Heitor Avelino de Abreu
UFMG

Belo Horizonte, 03 de agosto de 2012.

À minha amiga, Juliana Fedoce,
que não me deixou esquecer
que anjos existem.

Agradecimentos

A Deus, minha fonte de vida, amor, fé e esperança. Obrigada por ter me capacitado e cuidado tão bem de mim a cada momento;

Aos meus pais, Júlio e Luciene, pelo amor, carinho e suporte. O que sou hoje se deve muito ao trabalho de vocês. Também aos meus familiares, minha avó Ana, meus tios, tias, primos e primas, que me desejam sucesso;

Ao Gladston pelo carinho, pelo apoio e pelo encorajamento;

Ao professor Wagner por ter me recebido no laboratório e pela orientação;

À professora Juliana, que me tratou com a responsabilidade e o carinho que uma mãe trataria sua filha e não mediu esforços para que essa dissertação se concluísse. Obrigada por acreditar em mim, pela acolhida, pela ajuda, pela motivação, pela orientação, pelos ensinamentos e pela amizade;

Aos amigos e companheiros de laboratório, Leo, Camila, Mateus e Fred, pela companhia, pelas conversas e pela amizade. Vocês que também acompanharam de perto meu trabalho e contribuíram com sugestões;

Ao professor Willian e a seus alunos Júlio, Roberta, Charles e Isabel, também companheiros de laboratório, pelas conversas e colaborações, que foram de grande ajuda;

Ao professor Heitor e ao Cláudio do GPQIT, como também ao Antônio do NEQC (UFJF) pelo auxílio nos conceitos de física do estado sólido e no uso do programa Quantum Espresso. Obrigada pela disponibilidade constante em tirar minhas dúvidas;

Aos professores do Departamento de Química que contribuíram para minha formação;

Aos funcionários do DQ, principalmente às meninas da secretaria da pós, sempre nos esclarecendo dúvidas;

Aos demais amigos de perto e de longe, mas sempre em unidade. Obrigada pela torcida e pelas orações;

À Capes pela bolsa concedida.

Sumário:

1. Introdução	1
1.1. Nanomateriais	1
1.2. Óxidos de ferro: Hematita	3
1.3. Reação de desidratação do etanol	12
1.4. Justificativa e Objetivos	13
1.5. Referências bibliográficas	19
2. Metodologia	24
2.1. Introdução à Química Quântica	24
2.2. O Método de Hartree-Fock	27
2.3. O Método de Møller-Plesset	33
2.4. O Método DFT	35
2.5. Conjunto de funções de base	38
2.6. Métodos de Mecânica Molecular	42
2.7. O Método ONIOM	46
2.8. Sistemas Periódicos e Ondas Planas	47
2.9. Pseudopotenciais	49
2.10. Caminho da Reação	51
2.11. Referências bibliográficas	52
3. Resultados.....	54
3.1. Reação de desidratação do etanol não catalisada	54
3.2. Resultados para hematita através da aproximação molecular	64
3.3. Reação Catalisada através pela aproximação molecular	70
3.4. Cálculos envolvendo condições periódicas	77
3.5. Modelos para o estudo do mecanismo da reação	93
3.6. Referências bibliográficas	97
4. Conclusões	100
5. Apêndice: Produção Científica durante o período (2010-2012)	103
5.1. Participações em eventos científicos	103
5.2. Artigos Científicos	103

Índice de Figuras

Figura 1.1: Célula unitária da hematita	5
Figura 1.2: Corrente de octaedros na célula unitária da hematita	6
Figura 1.3: Arranjo de octaedros vizinhos.....	6
Figura 1.4: Distâncias interatômicas na célula unitária da hematita.....	7
Figura 1.5: Camadas alternadas de ferro, destacadas nas cores vermelha e verde, com momentos magnéticos opostos na célula unitária da hematita	9
Figura 1.6: a) Superfície 001 vista ao longo da direção c; b) vista lateral da superfície 001 Fe terminal; c) vista lateral da superfície 001 O-terminal	11
Figura 1.7: Estado de transição tetra centrado formado na reação de desidratação do etanol.	13
Figura 1.8: Mecanismo da reação de desidratação do etanol na superfície da alumina. 1. Adsorção do etanol à superfície; 2. Dissociação do etanol; 3. Formação do eteno; 4. Dessorção do eteno	15
Figura 1.9: Proposta de mecanismo na desidratação de álcool catalisada por γ -Al ₂ O ₃	17
Figura 2.1: Fluxograma do ciclo autoconsistente de Hartree-Fock-Roothaan para a determinação da energia	32
Figura 3.1: Reação de desidratação do etanol: a) etanol; b) estado de transição; c) produto: eteno e água	55
Figura 3.2: Modo de vibração da frequência imaginária do estado de transição.....	55
Figura 3.3: a) estrutura otimizada do etanol isolado; b) estrutura otimizada do etanol obtida pelo cálculo IRC	56
Figura 3.4: Variação com a temperatura do ΔG e ΔG^\ddagger da reação de desidratação do etanol. Resultados no nível MP2	59
Figura 3.5: Gráfico comparativo entre $\ln k$ calculado e a equação obtida por Marinov.....	62
Figura 3.6: Caminho da Reação da desidratação do etanol a partir dos resultados de IRC a 298 K.....	63
Figura 3.7: Visões laterais e superiores das estruturas iniciais da hematita construídas para o estudo de tamanho de célula: a) e b) camada 1; c) e d) camada 2; e) e f) camada 3	66

Figura 3.8: Estruturas otimizadas no nível UFF	67
Figura 3.9: Estrutura otimizada no nível HF/STO-3G da camada 1.....	69
Figura 3.10: Resultados de variação de energia ONIOM obtidos através das aproximações sugeridas para a adsorção do etanol à superfície da hematita.....	72
Figura 3.11: Resultados das otimizações do etanol na superfície da hematita modelo. ONIOM (MP2/6-31G(d,p)	75
Figura 3.12: 3.12 Barreira de energia livre da reação catalisada calculada no nível ONIOM (MP2/6-31G(d,p):UFF).....	76
Figura 3.13: Teste de convergência para energia de corte da função de onda	79
Figura 3.14: Teste de convergência para energia de corte da densidade de cargas	79
Figura 3.15: Teste de convergência de pontos k para os cálculos posteriores.....	80
Figura 3.16: Teste de convergência do espalhamento para o cálculo de sólidos.....	81
Figura 3.17: DOS do volume de uma célula unitária da hematita	85
Figura 3.18: DOS projetado sobre os átomos de ferro e oxigênio da hematita	86
Figura 3.19: a) Camadas atômicas na superfície da hematita; b) Superfície relaxada	88
Figura 3.20: DOS projetado sobre os átomos de ferro e oxigênio da superfície de 15 Å.....	90
Figura 3.21: Etanol adsorvido à superfície da hematita.....	90
Figura 3.22: Etanol adsorvido à superfície hidratada da hematita	92
Figura 3.23: Coordenada da reação de decomposição do etanol pelo cálculo NEB.....	93
Figura 3.24: Coordenada da reação de decomposição do etanol catalisada por hematita pelo cálculo NEB	94
Figura 3.25: Barreira de energia da reação catalisada calculada no método NEB.	95

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Óxidos de ferro	4
Tabela 1.2: Parâmetros estruturais da hematita obtidos em diferentes experimentos	8
Tabela 3.1: Distância de ligação, ângulo e ângulo diedro entre os principais átomos envolvidos na reação de desidratação do etanol calculados no nível MP2.....	56
Tabela 3.2: Cálculo das cargas envolvidas na reação pelos métodos ChelpG e NBO	58
Tabela 3.3: Dados termodinâmicos e cinéticos da reação de desidratação do etanol calculados no nível MP2 em diversas temperaturas	60
Tabela 3.4: Dados estruturais médios obtidos no estudo de camadas no nível UFF	68
Tabela 3.5: Dados estruturais médios obtidos no estudo de camadas no nível HF	69
Tabela 3.6: Resultados do cálculo de cargas da estrutura camada 1 no nível HF/STO-3G pelos métodos CHelpG e NBO	70
Tabela 3.7: Dados relativos ao mínimo obtido nas curvas de adsorção do etanol à superfície do modelo de hematita	73
Tabela 3.8: Distâncias interatômicas da geometria otimizada da hematita em estado sólido .	82
Tabela 3.9: Parâmetros de rede da geometria otimizada da hematita em estado sólido.....	82
Tabela 3.10: Distâncias interatômicas e parâmetros de rede obtidos nos testes do volume da hematita considerando energia de corte de 30 Ry e pontos k 3×3×1	84
Tabela 3.11: Distâncias interatômicas nas superfícies com camadas de vácuo de diferentes espessuras em uma célula unitária da hematita.....	88
Tabela 3.12: Distâncias interatômicas nas superfícies de quatro células.....	89
Tabela 3.13: Comparação entre as energias em kcal mol ⁻¹ obtidas nos diferentes métodos para a reação de desidratação do etanol.....	96

Lista de Abreviações

- B3LYP — Funcional híbrido de troca de Becke e de correlação de Lee, Yang e Parr
- CHelpG — *Charge electrostatic*
- CI(+QC) — *Configuration Interaction with quadruple corrections*
- CVD — *Chemical Vapor Deposition*
- DFT — *Density Function Theory*
- DOS — *Density of States*
- GGA — *Generalized Gradient Approximation*
- GTO — *Gaussian Type Orbitals*
- HF — Hartree-Fock
- IRC — *Intrinsic Reaction Coordinate*
- LCAO — *Linear Combination of Atomic Orbitals*
- LDA — *Local Density Approximation*
- MBPT — *Many Body Perturbation Theory*
- MEP — *Minimum Energy Path*
- MM — Mecânica Molecular
- MP2 — *Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory*
- MP3 — *Third Order Møller -Plesset Perturbation Theory*
- MP4 — *Forth Order Møller -Plesset Perturbation Theory*
- NBO — *Natural Bond Orbital*
- NEB — *Nudged Elastic Band*
- ONIOM — *Our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics*
- PAW — *Projected Augmented Wave*
- PBE — Funcional de Troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof
- PES — *Potencial Energy Surface*
- PP — pseudopotencial
- PW — *Plane Waves*
- RHF — *Restricted Hartree-Fock*

SCF — *Self Consistent Field*

SPM — *Scanning Probe Microscope*

STO — *Slater Type Orbital*

TS — *Transition State*

UFF — *Universal Force Field*

UHF — *Unrestricted Hartree-Fock*

Resumo

Atualmente há um crescente interesse no desenvolvimento de nanomateriais. Através da reação CVD (*Chemical Vapor Deposition*) de hematita particulada e etanol gasoso em altas temperaturas, é possível produzir nanotubos de carbono e acredita-se que essa reação aconteça passando por um caminho de decomposição do etanol, produzindo eteno e água. A reação de desidratação do etanol unimolecular foi estudada em fase gasosa a altas temperaturas tanto do ponto de vista teórico como experimental. Também é uma reação bem estudada utilizando-se alumina como catalisador em altas temperaturas, porém mais brandas que da reação CVD. Contudo não foram encontrados na literatura estudos a respeito da mesma reação sobre a superfície da hematita.

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico da adsorção do etanol, seguida da reação de desidratação do mesmo sobre a superfície 001 Fe-terminal da hematita, além de um estudo comparativo da decomposição unimolecular do etanol, todos utilizando duas metodologias diferentes: a aproximação molecular e as condições periódicas de contorno. A aproximação molecular consegue descrever melhor as interações entre as moléculas, porém as condições periódicas de contorno são mais apropriadas para estudo de compostos no estado sólido por conservar a geometria do cristal. Pelo estudo da reação do etanol isolado, sem a presença da hematita, verificou-se que acima de 750 K a reação ocorre espontaneamente. Os resultados de distâncias entre o etanol e a superfície, energia de adsorção, barreira de ativação e ΔE da reação encontrados em ambas as metodologias foram semelhantes. A barreira de ativação encontrada em ambas as metodologias diferiu um pouco, porém comprovou a ação catalítica da hematita, mesmo em cálculos a 0 K e à temperatura ambiente.

Palavras-chave: Hematita, Etanol, Química Computacional.

Abstract

Nowadays there is an increasing interest in the development of nanomaterials. In a CVD (Chemical Vapor Deposition) reaction of powder hematite and gaseous ethanol at high temperatures, it is possible to produce carbon nanotubes, and it is believed that this reaction takes place through a decomposition path of ethanol, yielding ethene and water. The ethanol unimolecular dehydration reaction was studied in gas phase at high temperatures theoretically and experimentally. It is also a well-studied reaction using alumina as a catalyst at high temperatures, but milder than those of CVD reaction. However, no studies were found in the literature about the same reaction on the surface of hematite.

In this master thesis a theoretical study was carried out of ethanol adsorption, followed by its dehydration reaction on top of 001 Fe-terminal hematite surface, and a comparative study of the unimolecular decomposition of ethanol, all using two different methodologies: a molecular approach and periodic boundary conditions. The molecular approach can describe better the molecular interactions, but the periodic boundary conditions are more suitable for studying compounds in solid state because it preserves the crystal geometry. In the isolated ethanol reaction study, without the presence of hematite, it was found that above 750 K the reaction occurs spontaneously. The results of distances between ethanol and the surface, adsorption energy, energy activation barrier, and ΔE of the reaction found in both methods were similar. The activation barrier found in both methods differs slightly, but proved the catalytic action of hematite, even at 0 K calculations or at room temperature.

Keywords: Hematite, Ethanol, Computational Chemistry.

1. Introdução

A necessidade de materiais com propriedades físico-químicas específicas em dimensão reduzida, como alta resistência mecânica e condutividade elétrica, para aplicações tecnológicas tem incentivado as pesquisas de materiais nanoestruturados, que ganharam importância nas últimas décadas e envolvem diferentes disciplinas [1]. Em 1959 Richard Feynman previa o desenvolvimento desses materiais, apesar de haver até aquele momento, poucas pesquisas na área [2]. Aliada à vantagem das propriedades desses materiais, há também a possibilidade de serem produzidos a partir de resíduos industriais. Essa é uma forma de reduzir o problema ambiental das contaminações e do volume de lixo, além de agregar valor ao material.

Em concomitância com a síntese de nanomateriais, os estudos teóricos podem auxiliar a compreensão do comportamento do material ao nível molecular, além de propor um mecanismo para sua síntese. Quanto maior o conhecimento a respeito da síntese dos materiais, maior a capacidade de interferir no processo de modo a modificá-lo ou aperfeiçoar conforme o interesse.

1.1. Nanomateriais

Materiais nanoestruturados tem despertado interesse para pesquisas devido a suas possíveis aplicações tecnológicas, industriais, ambientais, medicinais e catalíticas [1]. As dimensões nanométricas conferem a esses materiais propriedades fortemente influenciadas pela área superficial, sendo que os efeitos de superfície podem ter maior impacto do que os efeitos de volume nessa escala. Os materiais nanoestruturados são sistemas grandes ao se

considerar uma abordagem teórica e molecular, ainda que sejam considerados pequenos do ponto de vista macroscópico.

Dentre os tipos de nanomateriais conhecidos, podemos citar: materiais porosos, nanotubos de carbono, nanocristais, redes de coordenação, nanofios semicondutores, estruturas inorgânicas semelhantes aos fulerenos ou nanotubos, copolímeros de bloco e nanocompósitos [1]. Sua síntese e caracterização se desenvolveram principalmente com o surgimento das técnicas de microscopia de varredura SPM (do inglês *Scanning Probe Microscope*), capazes de visualizar átomos ou moléculas em uma superfície e também posicionar átomos adsorvidos à superfície com precisão [3].

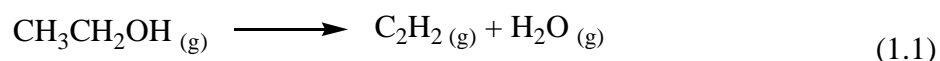
Em um trabalho sobre nanomateriais, Oliveira [4, 5] realizou experimentos de deposição de carbono em forma de grafite, carbono amorfo, nanotubos e nanofibras sobre o resíduo da lama vermelha através da reação CVD (do inglês *Chemical Vapor Deposition*), tendo etanol como fonte de carbono. O produto dessa reação é um compósito anfifílico magnético, que pode ser aplicado na formação e quebra de emulsões.

A lama vermelha é o principal resíduo gerado na produção de alumina pelo processo Bayer [4]. É um material constituído de partículas muito finas, compostas principalmente de óxidos de ferro, silício, alumínio, sódio, cálcio e titânio, além de outros componentes com menor teor [6, 7]. A cor avermelhada se deve ao seu principal constituinte, a hematita, Fe_2O_3 , que atua como catalisador do processo CVD mencionado anteriormente.

O processo CVD se resume na decomposição de um composto gasoso ou volátil de carbono catalisada por um material metálico nanoparticulado, que também funciona como sítio de nucleação para o crescimento de nanotubos de carbono. O gás é introduzido em um forno, onde ocorre a reação, à temperatura de 550 a 1200°C contendo o catalisador. Caso o composto seja líquido, é usado um gás de arraste inerte para introduzi-lo no forno. Esse é o método mais importante para a produção de nanotubos de carbono em larga escala [8, 9].

Dos componentes da lama vermelha, o óxido de ferro é o único com propriedades magnéticas, que se tornam evidentes dependendo da fase de ferro formada e do tamanho da partícula. A lama vermelha é fracamente magnética, porém, após a reação CVD com etanol, o ferro presente na matriz é reduzido, formando as fases magnéticas wüstita (Fe_{1-x}O), ferro III superparamagnético, carbeto de ferro (Fe_3C) e Fe^0 [4].

Neste trabalho pretende-se estudar, por meio de cálculos de química computacional, o mecanismo da reação de desidratação do etanol catalisada por hematita, que consiste em um passo no complexo processo de produção do nanocompósito descrito acima. Essa etapa, conduzida em altas temperaturas, está representada na equação 1.1.



1.2. Óxidos de ferro: Hematita

Os óxidos de ferro são compostos comuns e estão distribuídos naturalmente em quase todos os sistemas globais: atmosfera, biosfera, pirofera, hidrosfera e litosfera. [10] Suas interessantes propriedades físico-químicas, como cor, condutividade elétrica, magnetismo, resistência ao calor, assim como a abundância natural e a facilidade de síntese, permitem que esses compostos tenham importantes aplicações em geologia, catálise, corrosão, processos ambientais, na fabricação do aço, de materiais magnéticos, pigmentos, etc. Os óxidos de ferro são formados por átomos de Fe juntamente com O e/ou OH, que dão origem a 16 diferentes tipos de compostos, listados na Tabela 1.1.

Na maioria dos compostos o ferro apresenta estado de oxidação três, Fe^{3+} , e somente três deles, FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e Fe_3O_4 , apresentam o estado de oxidação dois, Fe^{2+} . Em sua formação estrutural os ânions são agrupados em empacotamentos compactos hexagonais ou

cúbicos e os cátions no estado bi ou trivalente ocupam parcialmente os interstícios coordenando-se na forma octaédrica, predominantemente, ou na forma tetraédrica [10].

Tabela 1.1: Óxidos de ferro [10].

Hidróxido ou óxido hidróxido	Óxido
Goetita α -FeOOH	Hematita α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita γ -FeOOH	Magnetita Fe ₃ O ₄ (Fe ^{II} Fe ^{III} O ₄)
Akaganeita β -FeOOH	Maghemita γ -Fe ₂ O ₃
Schwertmanita Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z · n H ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ϵ -Fe ₂ O ₃
Feroxita δ' -FeOOH	Wustita FeO
Alta pressão FeOOH	
Ferridrita Fe ₅ HO ₈ · 4 H ₂ O	
Bernalita Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	
Ferrugem verde Fe _x ^{III} Fe _y ^{II} (OH) _{3x+2y-z} (A ⁻) _z ; A ⁻ = Cl ⁻ ; ½ SO ₄ ²⁻	

O Fe₂O₃ possui 4 polimorfos, ou seja, estruturas que possuem a mesma composição química e diferem na organização espacial. São a hematita, α -Fe₂O₃, a maghemita, γ -Fe₂O₃, o β -Fe₂O₃ e o ϵ -Fe₂O₃. A maghemita possui a mesma estrutura da magnetita, porém com sítios catiônicos vazios. Ela ocorre em solos devido à decomposição da magnetita ou ao aquecimento de outros óxidos de ferro. Já os outros dois polimorfos foram sintetizados somente em laboratório e possuem a estrutura intermediária entre hematita e magnetita [10].

A hematita, α -Fe₂O₃, tem sido intensamente estudada tanto do ponto de vista teórico como experimental [11-21]. É o mais antigo óxido de ferro conhecido e também o mais

abundante na crosta terrestre. É extremamente estável e costuma ser o produto final das transformações dos demais óxidos. Possui a coloração vermelha (do grego *haima* = sangue) na forma de pó e a cor preta ou cinza metálica na forma de cristal [10]. À temperatura ambiente esse mineral é isolante, antiferromagnético e possui a estrutura cristalina romboédrica semelhante ao coríndon, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentando grupo espacial $R\bar{3}c$ [11, 14]. A estrutura da célula unitária é apresentada na Figura 1.1.

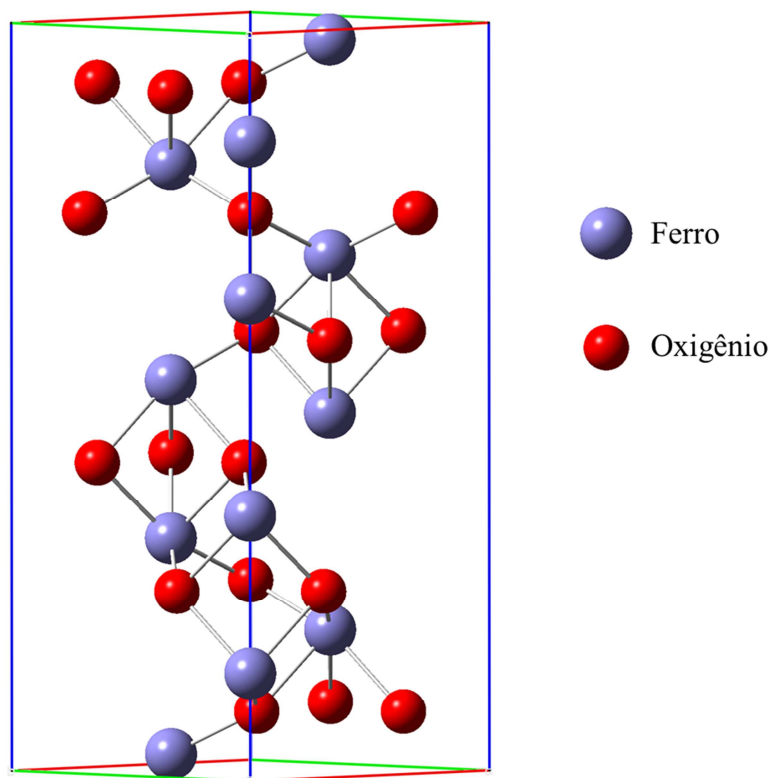


Figura 1.1: Célula unitária da hematita [15].

Os íons Fe^{3+} são distribuídos em dois terços dos sítios octaédricos dentro de um arranjo de empacotamento compacto hexagonal (hcp) de íons O^{2-} . A rede cristalográfica da hematita pode ser descrita como correntes de octaedros com uma face comum, direcionadas ao longo do eixo c da célula unitária e constituídas de dímeros de $[\text{Fe}_2\text{O}_9]$ separados por um sítio octaédrico vazio (Figura 1.2) [15].

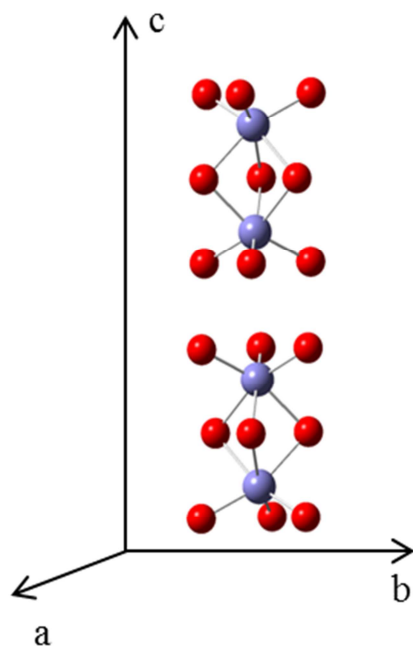


Figura 1.2: Corrente de octaedros na célula unitária da hematita.

Cada octaedro compartilha três arestas com os vizinhos no mesmo plano e uma face no plano adjacente, ao longo do eixo c , como mostrado na Figura 1.3 e de acordo com a referência [10].

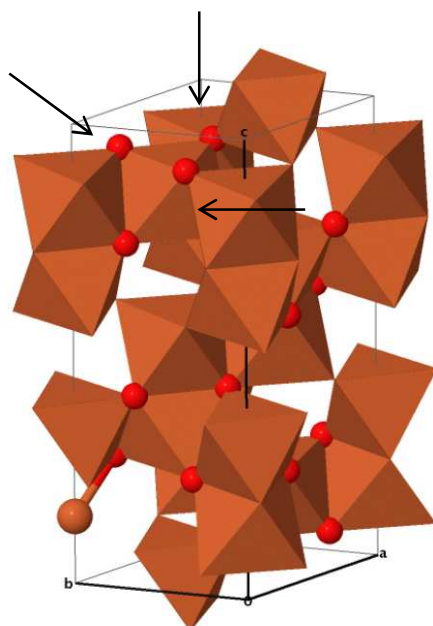


Figura 1.3: Arranjo de octaedros vizinhos. Figura gerada pelo programa Jmol dentro da base de dados ICSD, código 173655.

O compartilhamento de uma face dos octaedros causa uma distorção na simetria dos mesmos, de modo que os sítios octaédricos exibem a simetria do grupo de ponto C_{3v} e não O_h , como mostra a Figura 1.4.

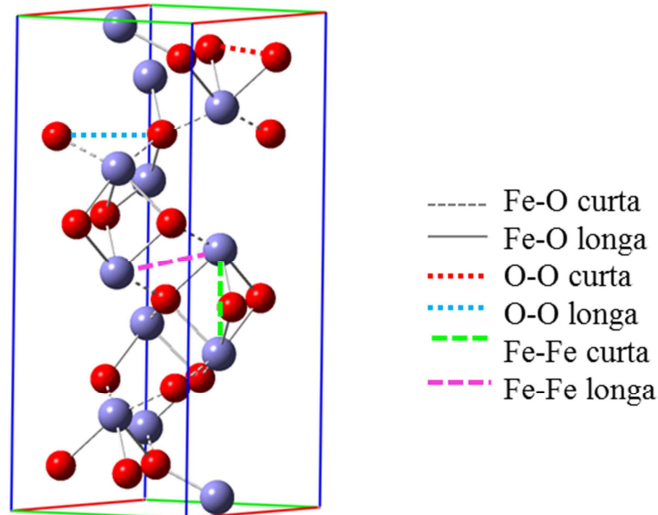


Figura 1.4: Distâncias interatômicas na célula unitária da hematita.

Os parâmetros estruturais da célula unitária hexagonal da hematita foram determinados em diferentes experimentos por difração de raios X e estão apresentados na Tabela 1.2. As distâncias interatômicas consideradas na tabela são aquelas da Figura 1.4.

A difração de raios X tem sido uma das técnicas experimentais mais importantes utilizadas no estudo de materiais em estado sólido para a caracterização dos materiais e determinação de sua estrutura. Cada cristal tem um difratograma específico, cujos ângulos e intensidades podem ser usados para identificar o material, entretanto condições experimentais diferentes podem produzir resultados estruturais levemente diferentes. O experimento de difração de raios X de Pailhé [15] foi realizado usando radiação $CoK\alpha$, a mesma usada por Kelm [22]. Já Sawada [23] e Pauling [11] utilizaram radiação $MoK\alpha$, enquanto Blake [19] utilizou $CuK\alpha$. Os experimentos mais recentes obtiveram resultados de distâncias

interatômicas mais próximos entre si que os de Pauling e a variação entre eles é menor do que 0,02 Å.

Tabela 1.2: Parâmetros estruturais da hematita obtidos em diferentes experimentos.

Parâmetro		Distância / Å				
		Pauling[11]	Blake[19]	Sawada[23]	Kelm[22]	Pailhé[15]
		1925	1966	1996	2005	2008
Fe–O	Curta	1,98	1,945	1,943	1,941	1,941
	Longa	2,06	2,116	2,115	2,111	2,120
O–O	Curta	2,55	2,669	2,671	2,663	2,680
	Longa	3,10	3,035	3,032	3,028	3,027
Fe–Fe	Curta	2,89	2,900	2,895	2,893	2,898
	Longa	2,969	2,971	2,969	2,964	2,970
a, b^*		-	5,038	5,0353	5,0259	5,03582
c^*		-	13,772	13,7495	13,735	13,75026

* Parâmetros da célula unitária hexagonal.

Do ponto de vista da química teórica, a hematita é estudada objetivando a análise estrutural e eletrônica do óxido isolado. Rollman e colaboradores [14] calcularam as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da hematita no estado sólido através da teoria do funcional densidade (DFT) usando o funcional PW91 e encontraram uma maior estabilidade para a estrutura antiferromagnética que contém camadas de ferro duplas com momentos magnéticos alternados, conforme átomos destacados na Figura 1.5. Os resultados obtidos mantinham uma boa concordância com os valores experimentais para as posições atômicas, mas não tanto para os valores de *gap* de energia (calculado 0,3 eV; experimental

2,0 eV) e momento magnético (calculado $3,4 \mu_B$; experimental $4,9 \mu_B$). Ao executar cálculos DFT + U , nos quais a repulsão coulombiana local entre os elétrons que ocupam o subnível $3d$ do metal de transição é considerada explicitamente através do parâmetro de Hubbard U , houve uma melhoria no resultado do *gap* e do momento magnético, além de outras propriedades, sendo que o melhor resultado geral foi aproximadamente 2 eV e $4 \mu_B$ obtido para $U = 4$ eV.

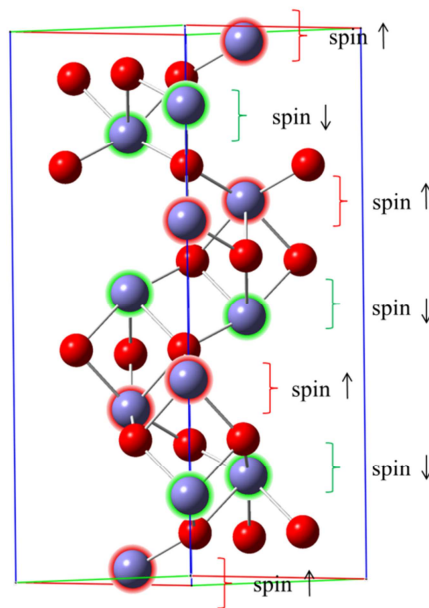


Figura 1.5: Camadas alternadas de ferro, destacadas nas cores vermelha e verde, com momentos magnéticos opostos na célula unitária da hematita.

Geralmente, reações envolvendo sólidos acontecem sobre a superfície, por esta razão conhecer a estrutura e as propriedades das superfícies da hematita é importante. A superfície (001) da hematita (Figura 1.6.a), que ocorre naturalmente em cristais, é a mais estável, além de ser a mais ativa em reações catalíticas principalmente quando existem defeitos nessa superfície [24-26]. Esses defeitos podem ser caracterizados como a ausência de átomos de ferro ou oxigênio, bem como átomos adsorvidos à superfície [16].

Alvarez-Ramírez *et al.* [27] pesquisaram através de cálculos DFT em estado sólido a estrutura da superfície (001) da hematita. Foram utilizadas as aproximações LDA, GGA, além do funcional híbrido B3LYP, combinados com funções de base localizadas, de ondas planas e também funções numéricas. Para tratamento dos elétrons de caroço no método de ondas planas foram utilizados dois tipos de pseudopotenciais: de Goedecker e PAW (do inglês: *Projected Augmented Wave*). Concluíram que o funcional de Harris [28], apesar da simplicidade, é capaz de fornecer resultados significativos quanto ao tamanho da célula a ser usada no estudo de superfícies de óxidos. Além disso, perceberam que a relaxação das quatro primeiras camadas atômicas superficiais da hematita foi semelhante para todos os métodos e modelos utilizados, independente do funcional de troca-correlação, da função de base e da profundidade da célula. Porém os diferentes tratamentos para os elétrons de caroço provocaram efeitos notáveis. Grandes diferenças nas bordas também apareceram nas células contendo 9 camadas atômicas tendo mais de quatro camadas relaxadas. Por fim foi concluído que a força responsável pela reconstrução da superfície da hematita é a falta de coordenação dos átomos de ferro da superfície.

Experimentalmente foi observada a coexistência das superfícies (001) ferro-terminal (Figura 1.6.b) e oxigênio-terminal (Figura 1.6.c) em domínios vizinhos na hematita dependendo da temperatura e pressão parcial de O₂ do meio experimental [29, 30]. Porém outros estudos detectaram apenas a superfície Fe-terminal [31, 32] e a consideraram como sendo a mais estável. Por esse motivo essa foi a superfície escolhida para o estudo neste trabalho. Há uma relação estrutural entre a superfície (001) da hematita e a superfície (111) da magnetita, visto que algumas vezes se observa a formação de magnetita nessa superfície da hematita [10]. Cálculos teóricos dessas superfícies em estado sólido usando a teoria do funcional de densidade (DFT) revelaram a estabilidade termodinâmica de ambas [26, 29].

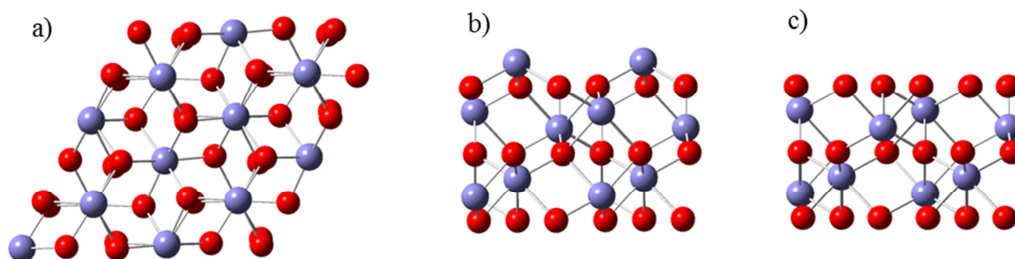


Figura 1.6: a) Superfície 001 vista ao longo da direção c ; b) vista lateral da superfície 001 Fe-terminal; c) vista lateral da superfície 001 O-terminal.

Yin *et al.* [24] investigaram a adsorção de água na superfície Fe-terminal da hematita usando DFT em um modelo de camada periódica para simular o estado sólido. Os cálculos foram feitos para a adsorção molecular e dissociativa (homolítica e heterolítica) entre os átomos de H e o grupo OH, considerando uma molécula de água se aproximando de um átomo de ferro da superfície de uma célula unitária da hematita. As energias de adsorção calculadas para a molécula foram baixas ($-0,58 \text{ eV} = -13,4 \text{ kcal mol}^{-1}$), mostrando que essas interações são fracas. Já a energia da adsorção dissociativa foi mais alta, sendo que a dissociação heterolítica é mais favorável ($+0,28 \text{ eV} = 6,46 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a adsorção homolítica, e $-0,83 \text{ eV} = -19,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a adsorção heterolítica).

Em um estudo seguinte, Yin *et al.* [16] pesquisaram a influência de três tipos de defeitos na adsorção de água na superfície da hematita: vacância de Fe, vacância de O e Fe adátomo - um átomo adsorvido à superfície. Concluíram que os defeitos de vacância de Fe e Fe adátomo tornam a superfície da hematita mais reativa à adsorção de água que as superfícies ideais ou com vacância de O. Atribuíram esse aumento na reatividade no caso da vacância de Fe aos íons oxigênios que contornam a vacância e estão deficientes em elétrons. No caso do Fe adátomo, devido ao efeito estérico, a reatividade ao redor desse átomo de ferro aumenta tanto para a adsorção molecular como para a dissociação [16].

Dong *et al.* [33] investigaram a adsorção de átomos de carbono na superfície (001) da hematita usando o método DFT com funcional PBE e funções de base de ondas planas. Concluíram que a interação C···O (-8,79 eV) é mais forte que a C···Fe (-6,12 eV). Ma *et al.* [34] conduziram um estudo teórico e experimental da adsorção de metil na superfície (001) da hematita e verificaram que nos quatro tipos de superfícies testadas (Fe-terminal, dois tipos de O-terminal e uma estrutura ferril-terminal) há uma alta energia de adsorção do radical. Estudos teóricos que descrevam outros mecanismos de reações químicas envolvendo a superfície da hematita são ainda incipientes.

1.3.Reação de desidratação do etanol

O etanol é conhecido pela humanidade desde a antiguidade e suas aplicações abrangem a produção de bebidas alcoólicas, perfumes, medicamentos, além do seu uso como solvente, desinfetante, combustível, e mais recentemente também como fonte de carbono em síntese de nanomateriais. Dentre as vantagens de seu uso, pode-se apontar a alta produção pela indústria brasileira e o fato de ser uma matéria-prima renovável.

A decomposição térmica unimolecular do etanol foi estudada do ponto de vista experimental e teórico [35-39]. Há diferentes mecanismos para este mesmo processo que levam a diferentes produtos, como metil e hidroximetil ($\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$), etanal e hidrogênio ($\text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2$), porém os principais produtos observados foram eteno e água (CH_2CH_2 e H_2O), indicando que a reação de desidratação do etanol é dominante a pressões abaixo de 10 atm e temperaturas entre 700 e 2500 K [35, 38]. De acordo com Park e colaboradores [35], essa reação ocorre passando por um estado de transição tetra centrado com simetria C_1 , conforme Figura 1.7, cuja barreira de energia é $66,6 \text{ kcal mol}^{-1}$.

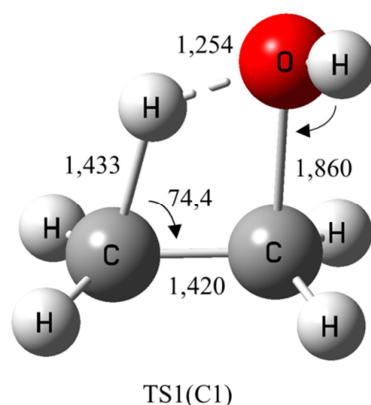


Figura 1.7: Estado de transição tetra centrado formado na reação de desidratação do etanol.

Figura adaptada daquela apresentada na referência [35].

Yamabe *et. al.* [38] investigaram essa reação a partir de cálculos *ab initio* ao nível CI(+QC)/4-31G e calcularam uma energia de ativação de 72,1 kcal mol⁻¹. Foi encontrada uma estrutura para o estado de transição semelhante à Figura 1.7, porém com simetria C_s, contudo Butkovskaya *et. al.* [39] a consideraram como um ponto de sela de segunda ordem por possuir duas frequências imaginárias. Neste último estudo foram realizados experimentos de espectroscopia na região do infravermelho da reação, além de cálculos *ab initio* ao nível MP2/6-311G(d,p) e cálculos da constante de velocidade. A energia de ativação encontrada nesse estudo foi 67,1 kcal mol⁻¹. Li *et. al.* [40] também conduziram um estudo teórico e experimental sobre a decomposição térmica do etanol em que calcularam as constantes de velocidade da reação em função da temperatura. A energia de ativação calculada foi de 66,9 kcal mol⁻¹ ao nível MP2/6-311G(d,p).

1.4. Justificativa e Objetivos

Trabalhos experimentais envolvendo hematita e álcoois descrevem a produção de nanopartículas de hematita para aplicação em sensores de etanol gasoso [41], a adsorção

dissociativa de metanol [42] e de polivinil-álcool [43] na superfície da hematita além da reatividade de álcoois com hematita em pó [44]. Nesse último estudo, verificou-se por espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier que o metanol se adsorve tanto de forma molecular como dissociativa à hematita em pó. A molécula é desorvida a 400 K, enquanto os grupos metóxido que se formam na adsorção dissociativa são completamente eliminados na faixa de temperaturas entre 470 e 500 K. Acima de 400 K é possível observar a formação de metanoato, que não se desorve quando é aquecido até 700 K. Já para os álcoois superiores, a adsorção é predominantemente molecular e a dissociação se torna mais relevante com o aumento da temperatura, produzindo hidrocarbonetos lineares para o caso do etanol e hidrocarbonetos saturados ou insaturados com 3 ou 4 átomos de carbono para o propanol e butanol.

Apesar de existirem relatos na literatura envolvendo as interações de alcoóis com hematita, nenhum estudo teórico a respeito da adsorção ou reação de etanol sobre hematita foi encontrado na literatura até o nosso conhecimento. Existem, entretanto, estudos a respeito de reações envolvendo o etanol e outras superfícies de óxidos metálicos e metais [45, 46]. A maioria dos estudos relacionados à desidratação do etanol catalisada por óxidos refere-se às reações utilizando a alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) como suporte. Apesar de a alumina ter a mesma composição do córindon, que tem a mesma estrutura da hematita, suas estruturas cristalográficas são diferentes.

Segundo Dabrowski *et al.* [47], esta reação está ligada à existência de uma espécie do tipo etóxido quimioadsorvida na superfície do óxido, que resulta de uma adsorção química dissociativa do álcool rendendo um grupo etil adsorvido no oxigênio do catalisador. Essa proposta advém do fato de que a seletividade entre a produção de éter dietílico e de eteno é controlada pela temperatura. O primeiro é favorecido em baixas temperaturas e o segundo em

altas temperaturas. O mecanismo proposto para a produção de eteno está representado na Figura 1.8.

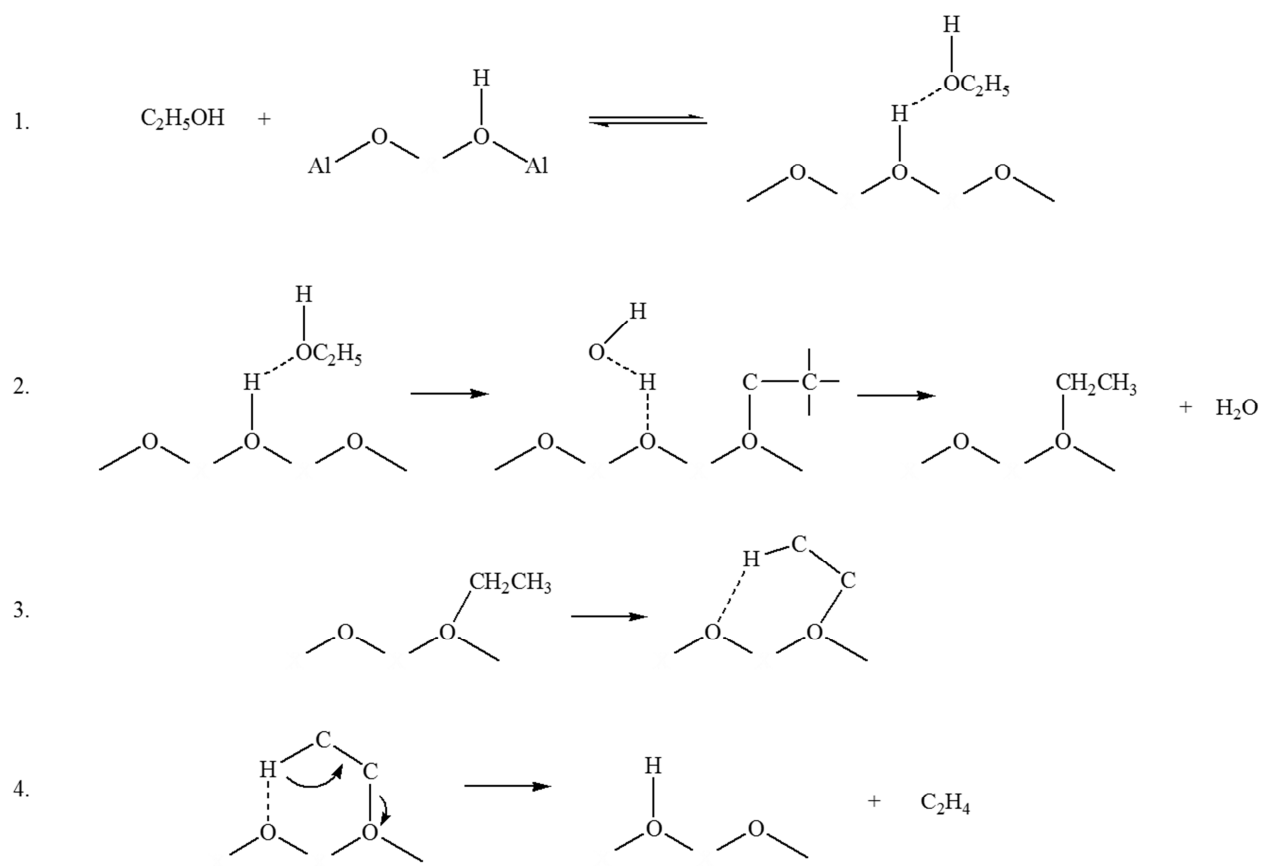


Figura 1.8: Mecanismo da reação de desidratação do etanol na superfície da alumina.

1. Adsorção do etanol à superfície; 2. Dissociação do etanol; 3. Formação do eteno; 4. Dessorção do eteno. Figura adaptada da referência [47].

Dabrowski *et al.*[47] realizaram uma simulação clássica de Monte Carlo, juntamente com experimentos da reação de etanol sobre alumina variando a hidratação tanto da superfície como da mistura do reagente para comparar os resultados. Verificaram na simulação que em ambos os casos houve uma maior produção de eteno que de éter e o aumento da hidratação da superfície melhorou o rendimento das duas reações. Já o aumento da quantidade de água misturada ao reagente desfavoreceu as reações e afetou mais a produção de éter. Experimentalmente foi observado somente éter até 245°C e o etileno

prevaleceu somente acima de 360°C. Foi calculada uma energia de ativação de 29,2 kcal mol⁻¹ para a formação do eteno.

Outros mecanismos foram levantados na literatura relacionados a essa reação: a produção de éter pela interação de grupos etóxido vizinhos [48], a produção da olefina por degradação intermolecular (abstração do hidrogênio pelo catalisador) [49], produção de éter via mecanismo no qual uma molécula adsorvida reage com outra na fase gasosa envolvendo uma molécula de etóxido e uma de etanol [50], formação de éter pela reação de um grupo etóxido na superfície com o álcool adsorvido de forma molecular [51] e a formação de eteno por um mecanismo concertado através de sítios de pares ácido-base [52].

De acordo com Gates [53], muitas reações em superfícies de óxidos metálicos são explicadas por conceitos de ácido-base. O grupo OH costuma atuar como a base, o doador de prótons, e o ácido de Lewis são os íons metálicos expostos. A desidratação de um álcool na superfície da alumina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, é um exemplo desse tipo de reação. Apesar de haver outros tipos de catalisadores, a alumina tem sido usada há décadas. Hoje esse tipo de reação para produção de eteno é importante apenas em países como o Brasil, em que há um grande fornecimento de etanol da biomassa da cana de açúcar.

A alumina não é um ácido forte nem uma base forte. Sua atividade para desidratação de álcool é associada tanto ao seu grupo doador de próton como ao seu acceptor de próton. Como a piridina, uma base que absorve ácidos de Lewis, não afeta a velocidade de desidratação do álcool, isso indica que os sítios ácidos (íons Al^{3+}) não estão envolvidos na reação de desidratação. Uma superfície toda hidroxilada como do $\text{Al}(\text{OH})_3$ é inativa cataliticamente, indicando a necessidade de íons oxigênio na superfície. Espectros infravermelho mostram que o álcool se liga à alumina por meio de ligação de hidrogênio, pois tanto o álcool como a superfície tem grupos funcionais OH complementares, cada um sendo doador e receptor de prótons [53].

Outra proposta de mecanismo para a reação catalítica está representada na Figura 1.9. Baseada em estudos experimentais, a conclusão é que essa reação acontece a partir de um mecanismo concertado que passa por um intermediário do tipo E₂, que possui caráter iônico mesmo em baixas temperaturas [54]. A ligação de hidrogênio formada irá polarizar a ligação C—O deixando o C_α positivo e a molécula de água é formada. A polarização do C_α influencia uma polarização também positiva no C_β e a hibridização de ambos muda para sp². Enquanto isso o H_β se torna cada vez mais ácido até se desprender ao interagir com o centro básico. Como não há base disponível para interagir com esse hidrogênio na posição *trans*, o estado de transição deve envolver algum tipo de movimento da superfície catalítica. Esse sítio básico pode estar localizado, por exemplo, em algum defeito da superfície rugosa [54]. Em seguida a olefina formada pode se dessorver e a superfície se torna parcialmente hidratada, sendo que a água é um forte inibidor dessa reação a temperaturas da ordem de 200°C [52]. Pode ocorrer também a formação de éter na desidratação a temperaturas mais baixas, porém a 343°C o éter é encontrado apenas em pequenas quantidades e por curto tempo [55].

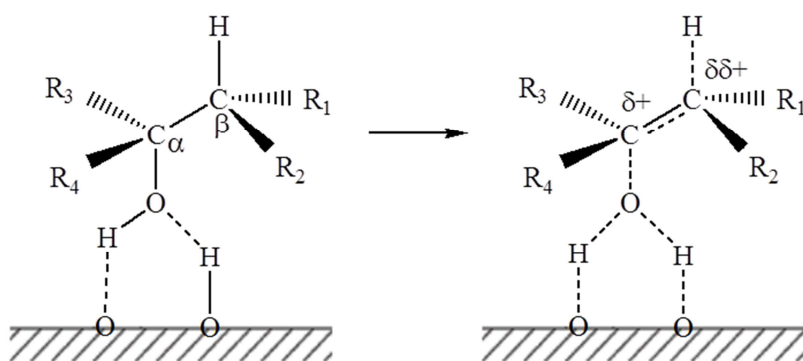


Figura 1.9: Proposta de mecanismo na desidratação de álcool catalisada por γ -Al₂O₃ [54].

Este é obviamente um modelo simplificado. Há evidências de formação do íon carbênio como intermediário em algumas situações e de mecanismos concertados, tendo intermediários não iônicos, em outros. Essas interpretações são ainda incertas, mas o padrão é

bem compreendido. Os resultados da reação de desidratação de álcoois na superfície da alumina não são facilmente generalizados para outros catalisadores de óxido metálico [53].

Também foram realizados estudos sobre a decomposição do etanol sobre a superfície 111 do Rh [56]. Os resultados mostraram que essa adsorção ocorre de forma molecular através do grupo hidroxila. Na superfície estudada não foi observada a formação de etóxido até a temperatura de 200 K, pelo contrário foi constatada uma decomposição do etanol sincronizada com uma dessorção através de um complexo ativado comum. Os produtos finais dessorvidos são H₂ e CO.

Baseando-se nos resultados disponíveis na literatura para a hematita e para a desidratação do etanol envolvendo óxidos metálicos, esta dissertação tem como objetivo entender como o etanol interage quimicamente com a superfície da hematita, para formar eteno e água, sendo o primeiro fonte subsequente de carbono para a formação de nanoestruturas. Assim, neste trabalho pretende-se estudar, através de métodos de química computacional, o mecanismo de adsorção do etanol sobre a superfície (001) Fe-terminal da hematita por esta ser considerada a superfície mais estável, bem como sua reação de desidratação sobre essa mesma superfície obtendo água e eteno como produtos. A descrição da hematita é um desafio devido ao fato de ser um composto sólido à temperatura ambiente, formado por átomos de ferro, que possuem diferentes cargas e multiplicidades de spin e também por ser antiferromagnético.

1.5. Referências bibliográficas:

1. Yang, P., *The Chemistry of Nanostructured Materials*. 2003, Singapore: World Scientific.
2. Appenzeller, T., *The Man Who Dared to Think Small*. Science, 1991. **254**(5036): p. 1300.
3. Moriarty, P., *Nanostructured materials*. Reports on Progress in Physics, 2001. **64**(3): p. 297.
4. Oliveira, A.A.d.S., *Compósitos Anfífilicos Magnéticos obtidos a partir do Crescimento de Nanotubos/Nanofibras de Carbono em Lama Vermelha e suas Aplicações na Formação e Quebra de Emulsões*, in *ICEX-Departamento de Química*. 2010, UFMG.
5. Oliveira, A.A.S.; Teixeira, I.F.; Ribeiro, L.P.; Tristão, J.C.; Dias, A.; Lago, R.M., *Magnetic amphiphilic composites based on carbon nanotubes and nanofibers grown on an inorganic matrix: effect on water-oil interfaces*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010. **21**: p. 2184-2188.
6. Agrawal, A.; Sahu, K.K.; Pandey, B.D., *Solid waste management in non-ferrous industries in India*. Resources, Conservation and Recycling, 2004. **42**(2): p. 99-120.
7. Silva Filho, E.B.; Alves, M.C.M.; Motta, M.; Oliveira, E.H.C.; Brander Junior, W., *Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis*. Química Nova, 2008. **31**: p. 985-989.
8. Joselevich, E.; Dai, H.; Liu, J.; Hata, K.; Windle, A.H., *Carbon Nanotube Synthesis and Organization*, in *Carbon Nanotubes*. 2008, Springer Berlin / Heidelberg. p. 101-164.
9. O'Connell, M.J., *Carbon Nanotubes : Properties and Applications*. 2006, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC.
10. Cornell, R.M.; Schwertmann, U., *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2003, Weinhei: John Wiley.
11. Pauling, L.; Hendricks, S.B., *The Crystal Structures of Hematite and Corundum*. Journal of the American Chemical Society, 1925. **47**(3): p. 781-790.
12. Catti, M.; Valerio, G.; Dovesi, R., *Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of α -Fe₂O₃ (hematite)*. Physical Review B, 1995. **51**(12): p. 7441-7450.

13. Sandratskii, L.M.; Uhl, M.; Kübler, J., *Band theory for electronic and magnetic properties of α -Fe₂O₃*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1996. **8**(8): p. 983.
14. Rollmann, G.; Rohrbach, A.; Entel, P.; Hafner, J., *First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite*. Physical Review B, 2004. **69**(16): p. 165107.
15. Pailhé, N.; Wattiaux, A.; Gaudon, M.; Demourgues, A., *Impact of structural features on pigment properties of α -Fe₂O₃ haematite*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(10): p. 2697-2704.
16. Yin, S.; Ellis, D.E., *H₂O adsorption and dissociation on defective hematite (0001) surfaces: A DFT study*. Surface Science, 2008. **602**(12): p. 2047-2054.
17. Eggleston, C.M.; Stack, A.G.; Rosso, K.M.; Higgins, S.R.; Bice, A.M.; Boese, S.W.; Pribyl, R.D.; Nichols, J.J., *The structure of hematite (α -Fe₂O₃) (001) surfaces in aqueous media: scanning tunneling microscopy and resonant tunneling calculations of coexisting O and Fe terminations*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003. **67**(5): p. 985-1000.
18. Yamamoto, S.; Kendelewicz, T.; Newberg, J.T.; Ketteler, G.; Starr, D.E.; Mysak, E.R.; Andersson, K.J.; Ogasawara, H.; Bluhm, H.; Salmeron, M.; Brown, G.E.; Nilsson, A., *Water Adsorption on α -Fe₂O₃(0001) at near Ambient Conditions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(5): p. 2256-2266.
19. Blake, R.L.; Hessevic.Re; Zoltai, T.; Finger, L.W., *Refinement of Hematite Structure*. American Mineralogist, 1966. **51**(1-2): p. 123-&.
20. Warschkow, O.; Ellis, D.E.; Hwang, J.; Mansourian-Hadavi, N.; Mason, T.O., *Defects and Charge Transport near the Hematite (0001) Surface: An Atomistic Study of Oxygen Vacancies*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(1): p. 213-220.
21. Hill, A.H.; Jiao, F.; Bruce, P.G.; Harrison, A.; Kockelmann, W.; Ritter, C., *Neutron Diffraction Study of Mesoporous and Bulk Hematite, α -Fe₂O₃*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(15): p. 4891-4899.
22. Kelm, K.; Mader W., *Synthesis and Structural Analysis of ϵ -Fe₂O₃*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2005. **631**(12): p. 2383-2389.
23. Sawada, H., *An electron density residual study of α -ferric oxide*. Materials Research Bulletin, 1996. **31**(2): p. 141-146.
24. Yin, S.; Ma, X.; Ellis D.E., *Initial stages of H₂O adsorption and hydroxylation of Fe-terminated α -Fe₂O₃(0001) surface*. Surface Science, 2007. **601**(12): p. 2426-2437.

25. Weiss, W.; Ranke, W., *Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers*. Progress in Surface Science, 2002. **70**(1-3): p. 1-151.
26. Bergermayer, W.; Schweiger, H.; Wimmer, E., *Ab initio thermodynamics of oxide surfaces: O₂ on Fe₂O₃ (0001)*. Physical Review B, 2004. **69**(19): p. 195409.
27. Alvarez-Ramírez, F; Martínez-Magadán, J.M.; Gomes, J.R.B.; Illas, F., *On the geometric structure of the (0001) hematite surface*. Surface Science, 2004. **558**(1-3): p. 4-14.
28. Harris, J., *Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments*. Physical Review B, 1985. **31**(4): p. 1770-1779.
29. Wang, X.G.; Weiss, W.; Shaikhutdinov, S.K.; Ritter, M.; Petersen, M.; Wagner, F.; Schlögl, R.; Scheffler, M., *The Hematite (α -Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry*. Physical Review Letters, 1998. **81**(5): p. 1038-1041.
30. Shaikhutdinov, S.K.; Weiss, W., *Oxygen pressure dependence of the α -Fe₂O₃(0001) surface structure*. Surface Science, 1999. **432**(3): p. L627-L634.
31. Chambers, S.A.; Yi, S.I., *Fe termination for α -Fe₂O₃(0001) as grown by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Surface Science, 1999. **439**(1-3): p. L785-L791.
32. Thevuthasan, S.; Kim, Y.J.; Yi, S.I.; Chambers, S.A.; Morais, J.; Denecke, R.; Fadley, C.S.; Liu, P.; Kendelewicz, T.; Brown Jr, G.E., *Surface structure of MBE-grown α -Fe₂O₃(0001) by intermediate-energy X-ray photoelectron diffraction*. Surface Science, 1999. **425**(2-3): p. 276-286.
33. Dong, C.Q.; Zhang, X.L.; Yang, Y.P., *Density Functional Study of the C Atom Adsorption on the α -Fe₂O₃ (001) Surface*. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2011. **30**(1): p. 17-24.
34. Ma, X.; Liu, L.; Jin, J.; Stair, P.C.; Ellis, D.E., *Experimental and theoretical studies of adsorption of CH₃ on α -Fe₂O₃ (0001) surfaces*. Surface Science, 2006. **600**(14): p. 2874-2885.
35. Park, J.; Zhu, R.S.; Lin, M.C., *Thermal decomposition of ethanol. I. Ab Initio molecular orbital/Rice--Ramsperger--Kassel--Marcus prediction of rate constant and product branching ratios*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(7): p. 3224-3231.
36. Li, J.; Kazakov, A.; Dryer, F.L., *Experimental and numerical studies of ethanol decomposition reactions*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(38): p. 7671-7680.

37. Tsang, W., *Energy transfer effects during the multichannel decomposition of ethanol*. International Journal of Chemical Kinetics, 2004. **36**(8): p. 456-465.
38. Yamabe, T.; Koizumi, M.; Yamashita, K.; Tachibana, A., *Reaction ergodography for unimolecular decomposition of ethanol*. Journal of the American Chemical Society, 1984. **106**(8): p. 2255-2260.
39. Butkovskaya, N.I.; Zhao, Y.; Setser, D.W., *Decomposition of Chemically Activated Ethanol*. The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(42): p. 10779-10786.
40. Li, J.; Kazakov, A.; Dryer, F.L., *Experimental and Numerical Studies of Ethanol Decomposition Reactions*. The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(38): p. 7671-7680.
41. Wang, Y; Cao, J.L.; Wang, S.R.; Guo, X.Z.; Zhang, J.; Xia, H.J.; Zhang, S.M.; Wu, S.H., *Facile Synthesis of Porous α -Fe₂O₃ Nanorods and Their Application in Ethanol Sensors*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(46): p. 17804-17808.
42. Henderson, M.A., *Surface stabilization of organics on hematite by conversion from terminal to bridging adsorption structures*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003. **67**(5): p. 1055-1063.
43. Chibowski, S., *Study on Adsorption Properties of Polyvinyl-Alcohol on Hematite Surface*. Polish Journal of Chemistry, 1985. **59**(10-12): p. 1193-1199.
44. Glisenti, A.; Favero, G.; Granozzi, G., *Reactivity of simple alcohols on Fe₂O₃ powders An XPS and FTIR study*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1998. **94**(1): p. 173-182.
45. Li, R.Z.; Zhang, M.H.; Yu, Y.Z., *A DFT study on the Cu (111) surface for ethyl acetate synthesis from ethanol dehydrogenation*. Applied Surface Science, 2012. **258**(18): p. 6777-6784.
46. Rossetti, I.; Biffi, C.; Bianchi, C.L.; Nichele, V.; Signoretto, M.; Menegazzo, F.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Di Michele, A., *Ni/SiO₂ and Ni/ZrO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol*. Applied Catalysis B-Environmental, 2012. **117**: p. 384-396.
47. Dabrowski, J.E.; Butt, J.B.; Bliss, H., *Monte Carlo simulation of a catalytic surface: Activity and selectivity of γ -alumina for dehydration*. Journal of Catalysis, 1970. **18**(3): p. 297-313.
48. Wade, W.H.; Teranishi, S.; Durham, J.L., *The Dehydration of Ethanol on Aluminas of Various Specific Surface Areas*. The Journal of Physical Chemistry, 1965. **69**(2): p. 590-595.

49. Arai, H.; Saito, Y.; Yoneda, Y., *Ethanol dehydration on alumina catalysts: II. The infrared study on adsorption of diethyl ether over alumina*. Journal of Catalysis, 1968. **10**(2): p. 128-133.
50. Solomon, H.J.; Bliss, H.; Butt, J.B., *Catalysis of Alcohol and Ether Dehydration on Gamma-Alumina*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1967. **6**(3): p. 325-333.
51. Knözinger, H.; Scheglila, A.; Watson, A.M., *Dehydration of alcohols over alumina. VIII. Ether formation from the deuterated methanols CH₃OH, CD₃OH, CH₃OD, and CD₃OD*. The Journal of Physical Chemistry, 1968. **72**(8): p. 2770-2774.
52. Knözinger, H.; Bühl, H.; Röss, E., *The dehydration of alcohols over alumina : VII. The dependence of reaction direction on the substrate structure*. Journal of Catalysis, 1968. **12**(2): p. 121-128.
53. Gates, B.C., *Catalytic Chemistry*. 1992, New York: John Wiley & Sons.
54. Knözinger, H.; Bühl, H.; Kochloefl, K., *The dehydration of alcohols on alumina : XIV. Reactivity and mechanism*. Journal of Catalysis, 1972. **24**(1): p. 57-68.
55. Knözinger, H.; Köhne, R., *The dehydration of alcohols over alumina: I. The reaction scheme*. Journal of Catalysis, 1966. **5**(2): p. 264-270.
56. Papageorgopoulos, D.C.; Ge, Q.; King, D.A., *Synchronous Thermal Desorption and Decomposition of Ethanol on Rh{111}*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(49): p. 17645-17649.

2. Metodologia

Neste capítulo alguns conceitos e termos essenciais usados em química teórica serão descritos brevemente para auxiliar a compreensão dos resultados deste trabalho. Os detalhes do desenvolvimento de cada teoria podem ser consultados na literatura disponível [1-3].

2.1. Introdução à Química Quântica [1, 3]

Quando se fala em química quântica se refere à aplicação da mecânica quântica em problemas químicos. A química teórica pode ser entendida como uma área de pesquisa que se baseia em um formalismo matemático, cujo fundamento é a mecânica quântica, para estudar propriedades químicas de diversos sistemas. Já a química computacional é considerada uma ferramenta de aplicação da química teórica em programas de computador para realizar cálculos automatizados. Essa área tem crescido bastante, principalmente com o desenvolvimento de computadores cada vez mais rápidos e programas mais simples de usar. O desafio dessa abordagem é escolher um nível de teoria mais aplicável para um determinado problema e saber avaliar a qualidade do resultado [4].

O objetivo central da química quântica é a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo (equação 2.1).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

na qual \hat{H} é o operador Hamiltoniano, E a energia do sistema e Ψ a função de onda. A solução exata dessa equação somente pode ser obtida para o átomo de hidrogênio ou

espécies monoatômicas e monoelétrônicas. Para os demais átomos e sistemas maiores são necessárias aproximações.

A função de onda Ψ depende das coordenadas de todas as partículas do sistema. A equação 2.2 representa essa função de onda dependente das coordenadas eletrônicas (r) e nucleares (R). Uma vez obtida a solução dessa equação, pode-se estudar todas as propriedades do sistema.

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.2)$$

O operador Hamiltoniano \hat{H} para um sistema molecular pode ser descrito conforme intuição clássica segundo a equação 2.3.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.3)$$

Nessa equação, \hat{T} é o operador energia cinética e \hat{V} é o operador energia potencial. Ambos operadores atuam sobre os núcleos e os elétrons, ou seja, o Hamiltoniano deve contemplar a energia cinética dos núcleos e dos elétrons assim como as energias potenciais de atração núcleo-elétron, repulsão intereletrônica e repulsão internuclear. Esses termos são especificados na equação 2.4, na qual unidades atômicas são empregadas.

$$\hat{H} = -\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A^M \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.4)$$

Os índices N , i e j estão relacionados aos elétrons e M , A e B aos núcleos. Este Hamiltoniano não contempla as correções relativísticas para a massa e as interações spin-órbita.

A primeira aproximação feita para a resolução da equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico foi utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação consiste na separação da equação em uma parte eletrônica e outra nuclear,

uma vez que os elétrons se movem muito mais rapidamente que o núcleo devido à grande diferença de massa entre essas partículas ($m_{p^+}=1836m_e$). Dessa forma a equação assume a seguinte representação:

$$\hat{H}\Psi_{total}(r, R) = E\Psi_{total}(r, R) \rightarrow \Psi_{total} = \Psi_e(r, R)\Psi_n(R) \quad (2.5)$$

Assim é definida a equação de Schrödinger para N elétrons sob um campo de M cargas pontuais em núcleos instantaneamente fixos. A função de onda eletrônica, Ψ_e , descreve o movimento dos elétrons e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas (r) e parametricamente das coordenadas nucleares (R). As coordenadas nucleares não aparecem explicitamente na função de onda eletrônica, mas a energia total do sistema inclui o termo de repulsão nuclear presente na equação 2.4.

$$E_{total} = E_e + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

Uma vez resolvida a parte eletrônica da equação de Schrödinger, é possível resolvê-la de forma semelhante para o movimento dos núcleos, substituindo as coordenadas eletrônicas por seus valores médios (Teorema do Valor Médio) [1] na equação. Dessa forma obtém-se um Hamiltoniano nuclear definido em um campo médio de elétrons.

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{total}(\{R_A\}) \quad (2.7)$$

A variação da Energia Total com as coordenadas nucleares define uma superfície de energia potencial (PES). Assim na aproximação de Born-Oppenheimer os núcleos se movem nessa superfície obtida pela solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger.

Quando um nível de teoria é baseado apenas em fórmulas matemáticas derivadas da equação de Schrödinger, o cálculo é chamado de *ab initio* (do latim: do início) e

quando faz uso de fórmulas acrescidas de parâmetros obtidos através de dados experimentais é chamado de semi-empírico. Neste trabalho será usado o método ab initio, além de métodos clássicos. Devido ao desafio de se caracterizar a hematita, um composto sólido, foram usados diferentes métodos neste estudo, que serão descritos a seguir.

2.2. O Método de Hartree-Fock [1, 3]

O Método de Hartree foi introduzido por Douglas Hartree em 1928. De acordo com a teoria de Hartree, o potencial de repulsão intereletrônica é definido de forma que um elétron se mova em um campo médio formado pelos outros $(z-1)$ elétrons, ao invés de produzirem uma interação instantânea. Esse método é capaz de fornecer uma boa aproximação para resolver a equação de Schrödinger e também serve como ponto de partida para os outros métodos.

A função de onda eletrônica, Ψ_e , pode ser escrita como uma combinação de funções de onda espaciais, ϕ_i , e de spin, α ($m_s = +1/2$) ou β ($m_s = -1/2$). Esse conjunto de funções é denominado funções spin-orbital do tipo $\phi_i\alpha$ ou $\phi_i\beta$ e deve obedecer aos critérios matemáticos de antissimetria para não ferir o princípio da indistinguibilidade de sistemas de férmions.

Para garantir essa propriedade dos elétrons, Fock sugeriu que as funções do tipo spin-orbital fossem tratadas como combinações lineares de determinantes de Slater. Nos determinantes, a troca de duas linhas automaticamente troca o sinal da função e garante a antissimetria. Além disso, se dois elétrons tiverem duas funções iguais, o determinante será nulo, o que está de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Esse princípio diz

que não deve haver dois elétrons ocupando o mesmo estado quântico em um mesmo átomo. Para um sistema de dois elétrons o determinante é definido pela equação 2.8.

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_\alpha^{(1)} & \Psi_\beta^{(1)} \\ \Psi_\alpha^{(2)} & \Psi_\beta^{(2)} \end{vmatrix} \rightarrow \Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2) - \Psi_\beta(1)\Psi_\alpha(2)] \quad (2.8)$$

Se nenhuma restrição for feita aos orbitais moleculares, o método é chamado de Hartree-Fock não Restrito (UHF) e é conveniente para sistemas de camada aberta. Se o sistema for de camada fechada, pode-se utilizar o Hartree-Fock Restrito (RHF).

Após obter a função de onda pelo determinante de Slater, resolve-se a equação 2.9 para encontrar a energia eletrônica do estado fundamental.

$$E_0 = \int \Psi_0^* \hat{H}_e \Psi_0 d\tau \therefore E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle \quad (2.9)$$

De acordo com o teorema variacional, o valor esperado do operador Hamiltoniano é um limite superior para a energia exata do estado fundamental. Assim, a energia eletrônica pode ser descrita como dependente do conjunto de spin-orbitais. Desta forma estes orbitais podem originar, para cada elétron, uma solução da seguinte equação, chamada de equação de Fock:

$$\hat{F}(1)\chi_a(1) = \varepsilon_a\chi_a(1) \quad (2.10)$$

em que ε_a é a energia do orbital χ_a e $\hat{F}(1)$ é um operador de um elétron, chamado operador Hamiltoniano de Hartree-Fock ou operador de Fock, definido conforme equação 2.11.

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{1A}} + V^{HF}(1) \quad (2.11)$$

O potencial V^{HF} pode ser escrito como:

$$V_{12}^{HF} = \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}} \text{ em que } \begin{cases} Q_1 = e \\ Q_2 = e \int_{\tau_2} |\chi_b(2)|^2 d\tau_2 \end{cases} \quad (2.12)$$

Na equação 2.12, o termo Q_2 é originado da aproximação de Hartree-Fock. Assim V^{HF} é escrito como:

$$V^{HF}(1) = \sum_{b \neq a} \int_{\tau_2} |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} d\tau_2 - \sum_{b \neq a} K_b(1) \quad (2.13)$$

Nessa equação podem ser identificados os operadores de Coulomb (J_b) e de troca (K_b):

$$\begin{aligned} J_b(1) \chi_a(1) &= \left[\int_{\tau_2} \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) d\tau_2 \right] \chi_a(1) \\ K_b(1) \chi_a(1) &= \left[\int_{\tau_2} \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) d\tau_2 \right] \chi_b(1) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Essas integrais são definidas sobre todas as coordenadas espaciais dos elétrons “1” e “2”. O operador de troca é derivado do uso de determinantes de Slater e está relacionado à antissimetria da função. Outra forma de escrever a equação de Fock é, considerando $b \neq a$:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{b \neq a} J_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \quad (2.15)$$

em que $\hat{H}^{core}(1)$ é o operador de *core*, relativo à energia cinética do elétron “1” e à energia potencial de atração entre o elétron “1” e o núcleo. Assim é possível resolver um problema de vários elétrons com equações acopladas de apenas um elétron.

O operador Hamiltoniano e sua função de onda envolvem as coordenadas de todos os n elétrons, enquanto o operador de Fock envolve as coordenadas de apenas um elétron. Como só existem duas funções de spin, α e β , não é possível expandir o spin-orbital e, por isso, o operador de Fock atua somente na parte espacial ϕ_i . Assim, a equação de Fock é representada como:

$$\hat{F}(1)\phi_a(1) = \varepsilon_a\phi_a(1) \quad (2.16)$$

Multiplicando esta equação por ϕ_b e integrando sobre todo o espaço, a expressão para a energia do orbital (ε_a) é obtida pela equação 2.17:

$$\varepsilon_a = \int \phi_b^*(1) \hat{F}(1) \phi_b(1) dv_1 \rightarrow \varepsilon_a = \hat{H}_{aa}^{core} + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2J_{ab} - K_{ab} \quad (2.17)$$

Efetuada o somatório de todos os orbitais ocupados, encontra-se a expressão para a energia total:

$$E_{HF} = 2 \sum_a^{N/2} \varepsilon_a - \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab}) + V^{NN} \quad (2.18)$$

Como foi dito, haverá uma equação para cada orbital calculado, que dependerá dos outros orbitais por meio do operador de Fock. Desse modo, as soluções serão obtidas por um processo iterativo.

A chave do desenvolvimento que tornou esses cálculos praticáveis foi a proposta de Roothaan em 1951 de que os orbitais moleculares fossem representados como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, do inglês: *Linear Combination of Atomic Orbitals*) centrados em cada átomo do sistema estudado. Assim uma expansão dos orbitais espaciais ϕ_i é definida como uma combinação linear de um conjunto funções de orbitais atômicos de um elétron, φ_μ .

$$\phi_a = \sum_{\mu=1}^k c_{\mu a} \varphi_\mu, \text{ com } a = 1, 2, \dots, k. \quad (2.19)$$

A forma exata dos orbitais espaciais seria encontrada pela equação 2.19 se fossem somadas infinitas funções na série. No entanto, para k grande o suficiente e funções φ_μ bem escolhidas, é possível representar os orbitais moleculares com erro

negligenciável. Substituindo a série de Roothan nas equações de Hartree-Fock, obtém-se as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \hat{F}(1) \sum_{\mu} c_{\mu a} \varphi_{\mu}(1) &= \varepsilon_a \sum_{\mu} c_{\mu a} \varphi_{\mu}(1) \\ \sum_{\mu} c_{\mu a} \int_{E_i} \varphi_{\nu}^*(1) \hat{F}(1) \varphi_{\mu}(1) d\tau_1 &= \varepsilon_a \sum_{\mu} c_{\mu a} \int_{\tau_1} \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \end{aligned} \quad (2.20)$$

em que $c_{\mu a}$ pode ser entendido como a contribuição do orbital atômico “ μ ” para o orbital molecular “ a ”. A expressão 2.21 é denominada Equação de Roothaan e define os elementos da Matriz de Fock ($F_{\mu\nu}$) e as integrais de Sobreposição ($S_{\mu\nu}$) dos orbitais atômicos φ_{μ} e φ_{ν} , definidos na equação 2.20, apresentada anteriormente.

$$\sum_{\mu} c_{\mu a} F_{\mu\nu} = \varepsilon_a \sum_{\mu} c_{\mu a} S_{\mu\nu} \quad (2.21)$$

$$\sum_{\mu} c_{\mu a} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_a S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.22)$$

Para essas equações existe a solução trivial, em que todos os coeficientes são nulos, mas essa não é a solução desejada, pois a soma deve ser feita sobre todos os orbitais ocupados. A solução não-trivial é encontrada pela equação 2.23:

$$\det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_a S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.23)$$

Este determinante pode ser resolvido de forma iterativa de acordo com o fluxograma da Figura 2.1, em que os elementos da matriz de Fock ($F_{\mu\nu}$) dependem dos orbitais φ_i , que por sua vez dependem dos coeficientes $c_{\mu\nu}$. Em notação matricial simples:

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.24)$$

Após o cálculo dos elementos da matriz de Fock, o determinante secular é resolvido obtendo-se os valores para as energias ε_i , e a matriz de coeficientes $C_{\mu\nu}$ é determinada. Com a nova matriz C realiza-se uma nova expansão e o processo se repete até que ocorra convergência. Por ser um processo cíclico e iterativo, o

procedimento Hartree-Fock é denominado Método do Campo Autoconsistente ou SCF (*self-consistent-field*). O procedimento SCF está sinteticamente representado na Figura 2.1.

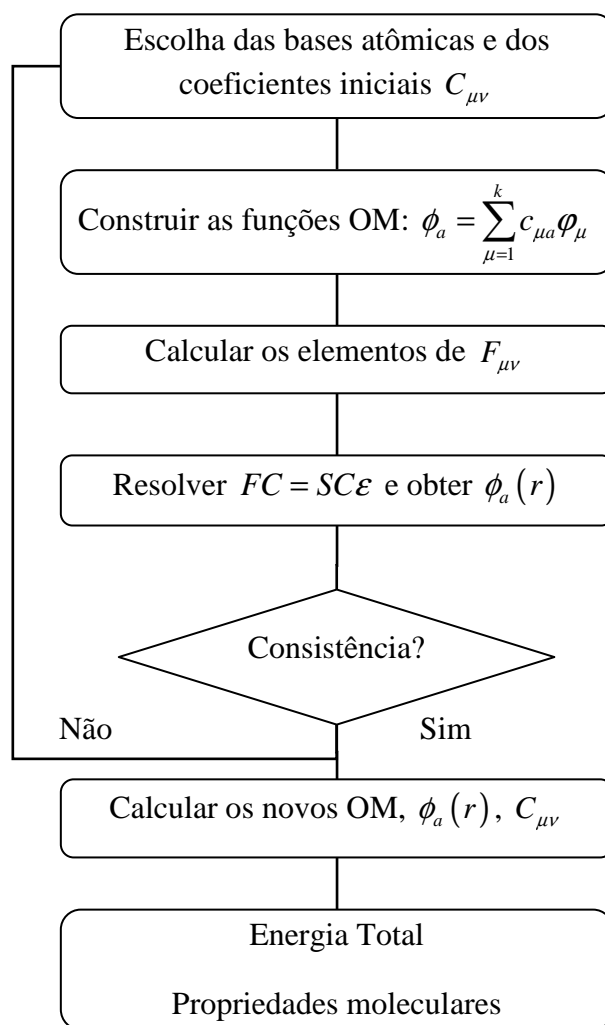


Figura 2.1: Fluxograma do ciclo autoconsistente de Hartree-Fock-Roothaan para a determinação da energia. (Adaptado da referência [3])

2.3. O Método de Møller-Plesset [1, 2]

O método Hartree-Fock trata os movimentos individuais dos elétrons como sendo, instantaneamente, independentes em relação aos outros elétrons. Se a energia exata E_{exata} é a solução numérica da equação de Schrödinger não relativística, então a energia de correlação eletrônica (E_{corr}), é definida como:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.25)$$

em que E_{HF} é o valor para energia obtido pelo procedimento Hartree-Fock, utilizando um conjunto completo de funções de base. Quando se inclui a correlação eletrônica, que leva em consideração o acoplamento dos movimentos eletrônicos individuais, se contribui para a diminuição da repulsão elétron-elétron diminuindo então a energia total.

Um dos métodos que se baseia no método de Hartree-Fock e contempla a correlação eletrônica é a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT, do inglês: *Many Body Perturbation Theory*). Esse método consiste basicamente em inserir no Hamiltoniano molecular um termo de perturbação atuando no potencial de interação intereletrônica conforme equação 2.26.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (2.26)$$

Na equação 2.26, \hat{H} é o Hamiltoniano exato do sistema e λ é um parâmetro adimensional que reflete a perturbação realizada. Analisando a equação anterior, é fácil perceber que, se nenhuma perturbação for incluída, ou seja $\lambda = 0$, teremos $\hat{H} = \hat{H}_0$. Por outro lado a perturbação é máxima quando $\lambda = 1$. A função de onda eletrônica perturbada (Ψ_λ) e a energia E_λ são dependentes do parâmetro de perturbação. Assim a equação de Schrödinger, assume a forma da equação 2.27:

$$\hat{H}\Psi_\lambda(R, r, \lambda) = E_\lambda(\lambda)\Psi_\lambda(R, r, \lambda) \quad (2.27)$$

A equação 2.27 é uma representação geral da equação de Schrödinger incluindo a perturbação. Na verdade, os termos são expandidos em uma série de Taylor em potências de λ . Dessa forma, correções de ordem n , são encontradas através da igualdade dos coeficientes de mesma potência para λ e, obviamente, a correção para $n=0$ (correção de ordem zero) nos remete à equação original.

A teoria de perturbação de Møller-Plesset aplicada a sistemas multieletrônicos consiste na definição da função de onda não perturbada como sendo a função de onda eletrônica de Hartree-Fock. Assim a descrição inicial do Hamiltoniano geral na equação 2.26 se torna:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{V} \\ \hat{H}_0 &= \sum_i f(i) = \sum_i [h(i) + V^{HF}(i)] \\ \hat{V} &= \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i V^{HF}(i) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Neste caso podemos definir a energia de ordem zero através da equação de Schrödinger:

$$H_0|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \therefore E_0 = \sum_a \epsilon_a \quad (2.29)$$

E também a energia de primeira ordem:

$$E_0^1 = \langle \Psi_0^0 | V | \Psi_0^0 \rangle = \left\langle \Psi_0^0 \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_0^0 \right\rangle - \left\langle \Psi_0^0 \left| \sum_i V^{HF}(i) \right| \Psi_0^0 \right\rangle \quad (2.30)$$

Nas equações 2.29 e 2.30 define-se Ψ_0^0 como sendo a função de onda de Hartree-Fock. Podem-se então descrever as integrais do segundo termo da equação 2.30 como produtos antissimetrizados de funções do tipo spin-orbital. A energia é definida utilizando-se estados eletrônicos (orbitais ocupados) do sistema e usando o teorema variacional. Desta forma, a energia definida para a correção de primeira ordem é a

própria energia HF. De maneira similar, a energia corrigida de segunda ordem pode ser obtida através da equação 2.31. Na qual r e s representam orbitais virtuais, não ocupados, e ε_r e ε_s as energias destes orbitais virtuais. Os orbitais moleculares ocupados são representados pelos índices a e b .

$$E_0^2 = \frac{1}{4} \sum_{a < b}^{\text{orbitais ocupados}} \sum_{r < s}^{\text{orbitais virtuais}} \frac{|\langle rs || ab \rangle|^2}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s)} \quad (2.31)$$

Serão contabilizadas as integrais $\langle rs || ab \rangle$ que levam em consideração as mudanças na interação intereletrônica como um dos resultados da promoção eletrônica dos orbitais ocupados (a, b), para estados virtuais (r e s). A teoria Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) é talvez o modelo mais simples de excitação eletrônica que permite o avanço sobre a teoria HF. Sua execução exige um custo computacional de médio porte, sendo o cálculo das integrais de dois elétrons e a utilização de bases de orbitais moleculares, os fatores preponderantes para a definição do custo computacional destes cálculos. Modelos de correções de ordens superiores (MP3, MP4) são formulados e permitem excitações simples, duplas, triplas e quádruplas. Entretanto sua utilização é limitada ao tamanho do sistema estudado devido à dependência da capacidade computacional disponível.

2.4. O Método DFT [2, 5]

A Teoria do Funcional Densidade, DFT, tornou-se uma alternativa aos métodos perturbativos pós-HF para o cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas moleculares. A maior vantagem do uso da DFT está na economia de custo computacional quando comparado a métodos usuais de correlação eletrônica como

MPn, e até mesmo “*coupled cluster*”. Na DFT, a correlação eletrônica é implicitamente incluída nos funcionais de troca-correlação.

De acordo com os teoremas de Hohenberg e Kohn, a densidade eletrônica determina um potencial externo, que é produzido pelos núcleos atômicos, e também o número de elétrons (N) do sistema, através da equação 2.32.

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2.32)$$

Na equação 2.32, $\rho(r)$ é a densidade eletrônica. Com a determinação do potencial externo, e do número de elétrons do sistema, a partir de $\rho(r)$ pode-se encontrar também o Hamiltoniano molecular do sistema. A DFT define uma interdependência de suas variáveis principais, determinadas pela densidade eletrônica para encontrar a energia eletrônica do sistema ou outras propriedades requeridas. A energia eletrônica do estado fundamental E_0 é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental:

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (2.33)$$

Além dessa descrição, o segundo teorema introduzido por Hohenberg e Kohn, segue o princípio variacional da energia, no qual a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do sistema. Assim, a densidade eletrônica que descreve o sistema é aquela que minimiza a energia E_0 . A energia do estado fundamental é então calculada utilizando funcionais que contêm as interações eletrônicas, de acordo com a equação 2.34.

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + HK[\rho_0] \quad (2.34)$$

Nesta equação, descreve-se o funcional de Hohenberg e Kohn (HK) que inclui o funcional energia cinética e o funcional de interação intereletrônica, de acordo com a equação 2.35 a seguir:

$$HK[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (2.35)$$

As ideias iniciais, desenvolvidas por Hohenberg e Kohn, mostravam que a densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental de um sistema molecular, determinava todas as propriedades eletrônicas relacionadas a ele, entre essas a energia eletrônica e a função de onda. Kohn e Sham desenvolveram então, métodos para contemplar os efeitos de troca e correlação, através de procedimentos semelhantes às equações HF. Este método parte de um Hamiltoniano que exclui as interações elétron-elétron, e do pressuposto que a densidade eletrônica deste sistema de elétrons não interagentes é idêntica à densidade eletrônica exata do sistema real de elétrons interagentes. Assim, define-se o funcional de troca e correlação, como a soma de contribuições que aparentemente não tem relações entre si: a energia de interação elétron-elétron e a diferença entre a energia cinética exata do sistema (definida pelo sistema de elétrons que interagem) e a energia cinética dos elétrons não interagentes. Assim, o funcional HK definido na equação 2.35 assume a forma da equação 2.36.

$$HK[\rho_0] = T[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{tc}[\rho_0] \quad (2.36)$$

Na equação 2.36, T continua sendo o funcional energia cinética do sistema, J representa a interação Coulombiana clássica e E_{tc} o funcional de troca e correlação. Definido o funcional total, são procurados orbitais, que minimizem o funcional energia descrito na equação 2.34. Assim como no método HF, as equações de Kohn e Sham são definidas para cada elétron do sistema e são resolvidas iterativamente. Entretanto, a definição do funcional E_{tc} traz a determinação de um potencial de troca e correlação cuja expressão analítica é desconhecida. Por essa razão, os funcionais de troca e correlação utilizados são derivados de aproximações que tendem a fornecer resultados os mais corretos possíveis.

O funcional LDA (do inglês: *Local Density Approximation*), se baseia na teoria do gás de elétrons homogêneo, em que a energia de troca-correlação de um sistema com densidade eletrônica $\rho(r)$ é considerada igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade eletrônica. Porém a densidade não é homogênea nos sistemas reais e, para minimizar esse problema, foi proposta a inclusão do gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$ no funcional de troca-correlação. O conjunto desses funcionais mais elaborados é chamado de GGA (do inglês: *Generalized Gradient Approximation*). Outros tipos de funcionais desenvolvidos são os funcionais híbridos, que incluem parte da energia de troca do método Hartree-Fock no funcional DFT de troca-correlação, além dos funcionais meta-GGA, que estendem a expansão do gradiente generalizado para gradientes de segunda ordem.

2.5. Conjunto de funções de base [3, 6]

Na equação 2.19, c_μ são coeficientes de expansão do orbital molecular e fornecem a descrição do orbital com alguma flexibilidade, podendo ser gerados e modificados de acordo com a necessidade do método. Por outro lado, não permitem uma descrição completa a menos que a função de base ϕ defina uma série completa. A vantagem do seu uso está em reduzir o problema de encontrar descrições completas para o orbital individual, que tem três dimensões, para encontrar apenas uma série finita de coeficientes lineares para cada orbital, sendo:

$$\varphi_\mu = NY(\theta, \phi)r_a e^{-\epsilon r_a} \quad (2.37)$$

A equação 2.37 define um orbital do tipo Slater (STO, do inglês: *Slater Type Orbital*), onde N é uma constante de normalização e Y é uma função de harmônicos esféricos.

Além dos STO, outro tipo de função, formada por orbitais do tipo gaussiana (GTO, do inglês: *Gaussian Type Orbitals*) é mais utilizada em cálculos ab initio. As funções gaussianas foram introduzidas em cálculos computacionais principalmente pela facilidade em calcular integrais de dois elétrons com este tipo de função. Estas funções compreendem um polinômio em coordenadas cartesianas (x, y, z) seguido por uma exponencial em r^2 . Uma função GTO é representada na equação 2.38.

$$g_{ijk} = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r_a^2} \quad (2.38)$$

Na equação 2.38, α determina a extensão radial do orbital, N é uma constante de normalização, e os índices i , j e k são números inteiros positivos ou iguais a zero que definem os orbitais s, p e d. Se $(i + j + k = 0)$, a GTO representa o orbital atômico s. Quando $(i + j + k = 1)$, a GTO descreve os orbitais p e no caso de $(i + j + k = 2)$, a GTO define os orbitais atômicos do tipo d.

Esta função é, em geral, definida sobre o átomo a . A escolha de locais centrados em átomos para a atuação da função restringe a capacidade de descrever a distribuição eletrônica entre os núcleos, ou seja, limita o entendimento no tocante às ligações. Devido a esta implicação matemática, a descrição dos orbitais atômicos pode ser feita através de combinações lineares de GTO, originando novas funções que são denominadas de funções contraídas (CGTO). A função orbital espacial é definida então por um conjunto de funções que combinadas podem formar um conjunto completo de bases.

$$\phi_a = \sum_{\mu} C_{\mu a} \sum_r d_{\mu r} g_{\mu} \quad (2.39)$$

Nesta equação $d_{\mu r}$ são novos coeficientes de expansão e g_{μ} são as funções gaussianas originais (GTO), denominadas de primitivas. Por razões práticas, os cálculos baseados em funções HF fazem uso de séries de funções do tipo Gaussianas, pois estas são um bom conjunto inicial para ser utilizado no procedimento SCF. Podemos denominar as bases pelo número de gaussianas que as formam. Uma base é denominada base mínima quando uma única função CGTO é necessária para descrever um orbital. Isto abrange apenas aquelas funções que requerem a ocupação de todos os elétrons do átomo, enquanto permanecem mantendo a simetria esférica. Na prática, envolve uma única função (1s) para os átomos de hidrogênio e hélio e uma série de cinco funções (1s, 2s, 2px, 2py, 2pz) do lítio até o átomo neônio. Uma base estendida existe quando cada orbital de valência é definido por duas ou mais funções de base.

Cada função de base na representação STO-3G [7] é expandida em termos de três gaussianas, nas quais os expoentes “gaussianos” e os coeficientes lineares foram determinados pelo ajuste, por mínimos quadrados, às funções do tipo Slater. Existem dois inconvenientes da base mínima. Um deles é que todas as funções de base são esféricas (função “s”) ou formam séries que, se forem completas, definem uma esfera (funções “p”). Como consequência, moléculas que incorporarem apenas átomos com características esféricas serão melhores descritas do que moléculas com simetria “não esférica”.

Para entender como o código de uma base representa suas funções primitivas e contraídas, observe como exemplo a função 3-21G [8]. O primeiro número (no caso, 3) remete ao número de gaussianas primitivas (GTO) utilizadas na construção da função contraída (CGTO), aplicada aos orbitais atômicos de camada interna. O segundo

algarismo (neste caso igual a 2) representa o número de GTO formadoras da função contraída aplicada a parte interna dos orbitais atômicos de valência. Por último, representado pelo número 1, tem-se o número de funções primitivas que formam a CGTO representante da parte externa dos orbitais de valência.

Uma função *split-valence*, ou de base de valência estendida, representa os orbitais atômicos de camada interna por uma série de funções simples. As bases mais simples deste tipo são 3-21G e 6-31G [9]. A base 6-31G é construída com os orbitais de camada interna representados por 1 CGTO, gerado a partir de seis gaussianas primitivas (6 GTO) e os orbitais de valência estendida são definidos por duas CGTO, uma constituída por três primitivas (3 GTO) e outra com apenas 1 função GTO difusa. A função 6-311G [10] representa os orbitais atômicos internos da mesma forma que a função 6-31G, mas estende as funções de valência em três partes ao invés de duas, ou seja, mais uma função difusa é acrescentada à camada de valência.

Além das bases de valência estendida, alguns tipos de átomos exigem que funções adicionais do tipo “d” sejam aplicadas, principalmente, no caso dos principais grupos de metais pesados. Pode-se também incluir funções polarizadoras do tipo “p” sobre o hidrogênio. Estas operações permitem a expansão da distribuição da função de base fora das posições nucleares. A polarização representa orbitais de camada interna por uma série simples e orbitais atômicos de camada de valência por duas ou mais séries de funções, além de uma série que inclui as funções de polarização do tipo “d”. As bases de polarização mais comuns são 6-31G(d) e 6-311G(d) que são construídas a partir das funções 6-31G e 6-311G respectivamente. Isto é feito pela adição de seis funções gaussianas do tipo “d” para cada átomo diferente do hidrogênio. A polarização dos orbitais “p” sobre o átomo de hidrogênio é necessária para uma descrição mais correta das ligações químicas, particularmente aquelas que envolvem ligações de

hidrogênio. As funções de base difusas são muito utilizadas em cálculos envolvendo ânions e estados excitados, mas podem ser aplicadas a outros sistemas. Às funções de base conhecidas são incorporadas funções difusas (do tipo s e p, para átomos diferentes do hidrogênio) que são representadas por “+” originando funções como 6-31+G(d), por exemplo. Esses conjuntos de funções de base são aplicáveis, a átomos leves e para alguns átomos pesados, que se encontram até o terceiro período da tabela periódica. Para os demais átomos, outro tipo de abordagem é utilizada em cálculos eletrônicos.

Uma das principais dificuldades em tratar sistemas multieletrônicos, principalmente os que contêm metais de transição, é justamente a dependência entre o número de integrais, que devem ser calculadas, e o número de orbitais moleculares envolvidos. Normalmente metais de transição apresentam um número muito grande de elétrons e desta forma, um número consideravelmente grande de funções de base deve ser utilizado. A maioria dos elétrons presentes nos metais de transição é de camada interna (*core*) e, a princípio, não estão diretamente envolvidos em formação (ou quebra) de ligações químicas.

2.6. Métodos de Mecânica Molecular [1]

O Método de Campo de Força se baseia na mecânica clássica e é também chamado de Mecânica Molecular (MM). Ele não considera os elétrons individualmente, assim não envolve um operador hamiltoniano nem funções de onda, mas usa um modelo de molécula como um conjunto de átomos que permanecem juntos devido a ligações. Usando parâmetros como constantes de força de estiramento e deformação de ligações, o método constrói uma expressão de energia potencial em função das posições atômicas e é capaz de prever geometrias no equilíbrio e energias relativas minimizando

essa expressão. A maior parte das aplicações do método tem sido para compostos orgânicos, porém é um método também utilizado para sistemas muito grandes, uma vez que é muito mais rápido que os cálculos de mecânica quântica. Um exemplo é o campo de força UFF (do inglês: *Universal Force Field*) [11], que contempla os 126 elementos da tabela periódica.

A mecânica molecular lida com mudanças na energia eletrônica da molécula devido a estiramentos de ligação V_{est} , deformações angulares no plano V_{dap} e fora do plano V_{deff} , rotações internas ou torções V_{tor} , interações entre esses movimentos V_{int} , atrações e repulsões de van der Waals entre átomos não ligados V_{vdW} e interações eletrostáticas entre átomos V_{ele} . A soma de todas essas contribuições resulta na energia potencial para moção dos átomos na molécula (ou moléculas).

$$V = V_{est} + V_{dap} + V_{dafp} + V_{tor} + V_{int} + V_{vdW} + V_{ele} \quad (2.40)$$

A expressão explícita usada para cada um desses termos define o que é chamado um campo de força, porque a derivada da energia potencial é a força que atua nos átomos. Um campo de força contém fórmulas analíticas para todos os termos da equação 2.40 e valores para todos os parâmetros que ocorrem nessa fórmula.

A energia potencial devido a estiramentos de ligações é a soma da energia potencial de cada estiramento, ou seja $V_{est} = \sum_{1,2} V_{est,ij}$. Nesta fórmula 1,2 indica os pares em que o estiramento ocorre. Para encontrar $V_{est,ij}$ é usada a aproximação do oscilador harmônico como na equação 2.41:

$$V_{est,ij} = \frac{1}{2} k_{ij} (l_{ij} - l_{ij}^0)^2 \quad (2.41)$$

em que l_{ij} é o comprimento da ligação a partir do comprimento de referência l_{IJ}^0 , que nem sempre se refere à posição de equilíbrio, e k_{IJ} a constante de força. Além dessa aproximação, alguns métodos utilizam uma expansão em série de Taylor da função energia potencial de Morse.

A energia de deformação angular V_{dap} também é calculada como a soma de cada deformação $V_{dap,ijk}$ segundo a equação 2.42, semelhantemente à energia de estiramento.

$$V_{dap,ijk} = \frac{1}{2} k_{IJK} (\theta_{ijk} - \theta_{IJK}^0)^2 \quad (2.42)$$

O termo de torção V_{tor} é calculado como a soma das energias $V_{tor,ijkl}$ de cada par de átomos 1,4: $V_{tor} = \sum_{1,4} V_{tor,ijkl}$. Uma fórmula comum utilizada é a equação 2.43.

$$V_{tor,ijkl} = \frac{1}{2} [V_1 (1 + \cos \phi) + V_2 (1 - \cos 2\phi) + V_3 (1 + \cos 3\phi)] \quad (2.43)$$

Em que ϕ é o ângulo diedro e V_1, V_2, V_3 são parâmetros que dependem dos tipos de átomos.

A energia de deformação angular fora do plano pode ter a forma $\frac{1}{2} k_{dafp} \chi_{dafp}^2$, em que χ_{dafp} é o ângulo de deformação. Porém outros campos de força usam termos impróprios de torção para atingirem o mesmo objetivo.

O termo de interação pode ser calculado como $\frac{1}{2} k_{12} (\Delta l_1 + \Delta l_2) \Delta \theta$, em que $\Delta l_1, \Delta l_2$ e $\Delta \theta$ são os desvios dos comprimentos e ângulo de ligação dos valores de referência. O campo de força UFF não usa esse termo.

O termo eletrostático é considerado como a soma das interações eletrostáticas envolvendo todos os pares de átomos exceto 1,2 e 1,3: $V_{ele} = \sum_{1, \geq 4} V_{ele,ij}$, em que os átomos possuem uma relação 1,4 ou maior.

$$V_{ele,ij} = \frac{Q_i Q_j}{\epsilon_r R_{ij}} \quad (2.44)$$

em que ϵ_r é a constante dielétrica. Os campos de força utilizam diferentes métodos para o cálculo desse termo.

O termo de van der Waals é a soma das interações de van der Waals envolvendo pares de átomos 1,4, 1,5, 1,6 em diante. O campo de força UFF usa $V_{vdW,ij}$ como um potencial de Lennard-Jones, que pode ser escritos nas duas formas equivalentes:

$$V_{vdW,ij} = \epsilon_{IJ} \left[\left(\frac{R_{IJ}^*}{R_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{IJ}^*}{R_{ij}} \right)^6 \right] = 4\epsilon_{IJ} \left[\left(\frac{\sigma_{IJ}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{IJ}}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.45)$$

em que ϵ_{IJ} é o valor de $V_{vdW,ij}$ no ponto mínimo da curva, R_{ij} a distância entre os átomos i e j, R_{IJ}^* o valor de R_{ij} no ponto mínimo e o parâmetro σ_{IJ} é a distância em que o potencial é zero.

O método MM é usado não somente para o cálculo de propriedades de uma molécula, como diferenças de energia, geometrias e frequências vibracionais, como também em simulações de dinâmica molecular de líquidos e soluções, em que a segunda lei de Newton é usada para acompanhar o movimento de centenas de moléculas no tempo.

Dependendo do número atômico e do ambiente químico do átomo, como hibridização do carbono ou átomos ligados a ele, o campo de força define o tipo de átomo. Para compostos orgânicos o campo de força costuma apresentar 50 a 75 tipos de átomos.

O procedimento comum para encontrar parâmetros para um campo de força é utilizar dados experimentais ou obtidos por meio de cálculos *ab initio* para escolher um conjunto inicial de parâmetros. A seguir esses parâmetros são ajustados para reproduzir as propriedades experimentais ou calculadas por métodos *ab initio*. Para obter bons resultados com esse método, é necessário um número muito grande de parâmetros. O campo de força UFF contém apenas 800 parâmetros, assim não atinge a acurácia de outros campos altamente parametrizados. Porém essa perda é compensada pela larga aplicabilidade do campo a todos os elementos da tabela periódica.

2.7. O Método ONIOM [1, 12]

Cálculos como a barreira de energia de uma reação para serem precisos requerem a inclusão da correlação eletrônica, além do uso de um conjunto de funções de base de tamanho considerável, o que é impraticável para sistemas grandes. Para lidar com esse problema, foram desenvolvidos métodos combinados, ou híbridos, que permitem estimar energias em sistemas grandes combinando métodos de nível mais sofisticado de teoria em uma pequena parte ativa da molécula (sistema modelo) com métodos mais baratos computacionalmente no restante da molécula. Foram desenvolvidos métodos híbridos que se aperfeiçoaram ao longo dos anos, com destaque para o método ONIOM (do inglês: *Our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics*) [13], capaz de separar o sistema em várias camadas distintas com diferentes níveis de teoria aplicados.

A energia do sistema calculada pelo método ONIOM para 2 camadas pode ser escrita como:

$$E_{ONIOM} = E_{real,baixo} + [E_{modelo,alto} - E_{modelo,baixo}] \quad (2.46)$$

Sendo que o sistema real representa toda a molécula, em que é aplicado o nível mais baixo de cálculo, e o modelo representa a parte ativa, em que é aplicado o nível mais alto de teoria. Para maiores detalhes, consultar referência [12].

2.8. Sistemas Periódicos e Ondas Planas [14-16]

Um cristal é composto por um conjunto mínimo de pontos de rede, chamado célula unitária, que se repete periodicamente no espaço. Assim um desses pontos é geometricamente equivalente a outro por uma operação de translação da rede. Devido a essa característica, a energia potencial desse sistema também possui a periodicidade da rede, conforme equação 2.42:

$$V(r+R) = V(r) \quad (2.47)$$

em que R é um vetor de translação que leva de um ponto da rede a outro. Nessas condições o Teorema de Bloch afirma que a função de onda pode ser escrita como o produto entre um fator de fase (uma função de onda plana) e outra função que possui a periodicidade da rede de Bravais, expressos na equação 2.42.

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r), \quad u_k(r+R) = u_k(r) \quad (2.48)$$

sendo que o vetor de onda k classifica os autovalores e autofunções dos estados monoelétrônicos. Esse teorema é interpretado como uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico.

A parte periódica da função de onda pode ser expandida usando um conjunto de bases compostas por conjuntos discretos de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal.

$$u_k(r) = \sum_G c_{k,G} e^{iG \cdot r} \quad (2.49)$$

em que G é um vetor de translação no espaço recíproco. Dessa forma, cada função de onda eletrônica pode ser escrita como uma soma de Ondas Planas (PW, do inglês: *Plane Waves*).

$$\psi_k = \sum_G C_{k+G} e^{i(k+G)\cdot r} \quad (2.50)$$

O Teorema de Bloch muda o problema de calcular um número infinito de funções de onda no sólido para o cálculo de um número finito de funções de onda em infinitos pontos k . Contudo as funções de onda em pontos k próximos serão muito semelhantes. Assim é possível representar as funções de onda de uma região do espaço k pelas funções em um único ponto k . Na prática é usada uma amostragem de pontos k dentro da primeira zona de Brillouin. A primeira zona de Brillouin corresponde à região interna à célula de Wigner-Seitz no espaço recíproco, que é um tipo de célula primitiva, ou seja, também possui periodicidade. Definindo as propriedades estruturais e eletrônicas dessa região, obtêm-se as mesmas para todo o cristal. Métodos precisos foram desenvolvidos para a seleção de estados eletrônicos em pontos k especiais, como o método de Monkhorst-Pack [17], utilizado neste trabalho. Quanto maior o número de pontos k escolhidos, melhor a precisão do cálculo e maior o custo computacional.

Além disso, em princípio, seriam necessários infinitos conjuntos de bases de ondas planas para expandir a função de onda. Entretanto os coeficientes C_{k+G} das ondas planas com energia cinética menor que $(\hbar^2/2m)|k+G|^2$ são mais importantes na expansão que aqueles com energia cinética grande. Assim o conjunto de bases de ondas planas pode ser truncado para incluir apenas as ondas planas com energia cinética menor que uma determinada Energia de Corte. Esse procedimento introduz um erro no cálculo da energia total, que pode ser minimizado escolhendo-se um valor apropriado de corte. Quanto maior esse valor, também é maior o custo computacional.

A Equação de Kohn-Sham no método PW é dada por:

$$\sum_{G'} \left| \frac{\hbar^2}{2m} |k+G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G-G') + V_H(G-G') + V_{xc}(G-G') \right| C_{k+G} = \epsilon_k C_{k+G} \quad (2.51)$$

O Hamiltoniano da equação 2.46 em unidades atômicas é dado por:

$$H_{G-G'}(k) = \frac{1}{2} |k+G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G-G') + V_H(G-G') + V_{xc}(G-G') \quad (2.52)$$

em que V_{ion} é a interação elétron-íon e íon-íon, V_H é o termo de Hartree e V_{xc} o termo de troca-correlação. Nesta forma a energia cinética é diagonal e os vários potenciais são descritos em termos de suas transformadas de Fourier. A solução da equação 2.46 é obtida a partir da diagonalização da matriz hamiltoniana, cujo tamanho é determinado pela energia de corte. Caso sejam tratados tanto elétrons de caroço como elétrons de valência dos átomos, o cálculo dessa matriz pode se tornar impraticável. Porém esse problema pode ser superado pelo uso da aproximação do pseudopotencial.

2.9. Pseudopotenciais [16, 18]

Um número muito grande de funções de ondas planas seria necessário para expandir os orbitais firmemente ligados do caroço e também seguir as rápidas oscilações das funções de onda dos elétrons de valência na região do caroço. Porém sabe-se que a maior parte das propriedades de sólidos depende mais dos elétrons de valência que dos de caroço. A aproximação do pseudopotencial usa essa característica para trocar os elétrons do caroço e o forte potencial iônico por um potencial mais fraco que atua em pseudo funções de onda ao invés de verdadeiras funções de onda.

Existem diversas maneiras de se construir um pseudopotencial, mas alguns aspectos básicos devem ser observados: a natureza do átomo, o potencial de troca-correlação empregado, a carga do sistema e a transferabilidade do pseudopotencial.

O fato de todas as interações entre os elétrons de caroço e valência serem transferidas para o pseudopotencial implica em uma linearização dessa interação, o que pode ser apenas uma aproximação da energia cinética e da energia de troca-correlação, que não é linear. Se as densidades de carga de caroço e de valência são bem separadas no espaço, isso não introduzirá erros importantes. Porém, se há uma significativa sobreposição entre as densidades, haverá uma pequena transferabilidade do pseudopotencial e isso acarretará erros sistemáticos na energia total.

No formalismo de spin-densidade, a energia de troca-correlação depende tanto da densidade local de spin quanto da densidade de carga. Essa dependência adicional do spin introduz uma não-linearidade adicional e são justamente os erros introduzidos pela linearização descrita anteriormente que fizeram necessário o uso de pseudopotenciais iônicos spin-dependentes. O uso de pseudopotenciais com correção de caroço não-linear, por outro lado, trata esses termos não-lineares explicitamente, o que elimina a necessidade de pseudopotenciais de spin-up e spin-down separados. Desse modo, essa abordagem leva a uma melhora na transferabilidade do pseudopotencial e conseqüentemente a melhores resultados tanto para sistemas magnéticos como não-magnéticos. Isso é feito incluindo uma carga parcial de caroço no tratamento da troca e correlação. Maiores detalhes são explicados na referência [18].

2.10. Caminho da Reação [19, 20]

Um aspecto importante em um estudo de uma reação química é a identificação do caminho da reação. Esse estudo envolve a caracterização de um estado de transição, tanto da sua geometria quanto da barreira energética que leva a sua formação.

A trajetória específica em uma reação que fornece o menor aumento de energia é chamada de MEP (do inglês: *Minimum Energy Path*) e o ponto de maior energia dentro dessa trajetória é chamado de Estado de Transição (ET). O estado de transição também é caracterizado como um ponto de sela na superfície de energia potencial.

Muitas técnicas foram desenvolvidas para encontrar caminhos de reação. Um algoritmo usado para sistemas periódicos é chamado NEB (do inglês: *Nudged Elastic Band*). Esse método é eficiente para encontrar a MEP entre um estado inicial e final do processo e o faz construindo um conjunto de imagens entre os dois extremos. Ele assume que o movimento dos núcleos controla a transformação de fase e que a deformação do vetor de célula segue o movimento dos núcleos como uma função implícita das coordenadas nucleares. Para garantir a continuidade do caminho, são adicionadas interações de molas entre as imagens adjacentes, imitando uma banda elástica. Uma otimização dessa banda, minimizando a força entre as imagens, leva a banda à MEP.

2.11. Referências bibliográficas:

1. Levine, I.N., *Quantum Chemistry*. 5 ed. 2000, New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
2. Morgon, N.H.; Coutinho, K., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 2007, São Paulo: Livraria da Física.
3. Szabo, A.; Ostlund, N.S., *Modern Quantum Chemistry-Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. 1996, New York: Dover.
4. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*. 2 ed. 2007, Chinchester: John Wiley & Sons, Ltd.
5. Morgon, N.H.; Custodio, R., *Teoria do Funcional de Densidade*. Química Nova, 1995. **18**(1): p. 44-55.
6. Hehre, W.J.; Radom, L.; Schleyer, P.R.; Pople, J.A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. 1986: Jonh Wiley & Sons, Inc.
7. Hehre, W.J.; Stewart, R.F.; Pople, J.A., *Self-Consistent Molecular Orbital Methods. I. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals*. J. Chem. Phys., 1969. **51**: p. 2657-64.
8. Binkley, J.S.; Pople, J.A.; Hehre, W.J., *Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(3): p. 939-947.
9. Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A., *Self---Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian---Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules*. The Journal of Chemical Physics, 1972. **56**(5): p. 2257-2261.
10. Krishnan, R.; Binkley, J.S.; Seeger, R.; Pople, J.A., *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*. The Journal of Chemical Physics, 1980. **72**(1): p. 650-654.
11. Rappe, A.K., Casewit, C.J.; Colwell, K.S.; Goddard, W.A.; Skiff, W.M., *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(25): p. 10024-10035.
12. Braga, A.A.C.; Morgon, N.H., *Cálculos teóricos de afinidades por próton de n-alquilaminas usando o método ONIOM*. Química Nova, 2006. **29**: p. 187-193.

13. Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R.D.J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K., *ONIOM: A Multilayered Integrated MO + MM Method for Geometry Optimizations and Single Point Energy Predictions. A Test for Diels–Alder Reactions and Pt(P(t-Bu)₃)₂ + H₂ Oxidative Addition*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(50): p. 19357-19363.
14. Vianna, J.D.M.; Fazzio, A.; Canuto, S., *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. 2004, São Paulo: Editora Livraria da Física.
15. Kaxiras, E., *Atomic and Electronic Structure of Solids*. 2003, New York: Cambridge University Press.
16. Payne, M.C.; Teter, M.P.; Allan, D.C.; Arias, T.A.; Joannopoulos, J.D., *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. Reviews of Modern Physics, 1992. **64**(4): p. 1045-1097.
17. Monkhorst, H.J.; Pack, J.D., *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188-5192.
18. Louie, S.G.; Froyen, S.; Cohen, M.L., *Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations*. Physical Review B, 1982. **26**(4): p. 1738-1742.
19. Caspersen, K.J.; Carter, E.A., *Finding transition states for crystalline solid–solid phase transformations*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005. **102**(19): p. 6738-6743.
20. Henkelman, G.; Uberuaga, B.P.; Jonsson, H., *A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths*. The Journal of Chemical Physics, 2000. **113**(22): p. 9901-9904.

3. Resultados

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos neste trabalho. O objetivo final é entender como a hematita atua como catalisadora da reação de desidratação do etanol. Isso será feito por meio dos formalismos da abordagem molecular e também a partir de cálculos de estrutura eletrônica para sólidos. Os dois formalismos apresentaram desafios que serão descritos aqui, assim como as estratégias utilizadas para descrever a reação problema. Levando em consideração o estado físico das espécies envolvidas na reação, é preciso abordar dois estados: a fase gasosa e o estado sólido. A reação experimental é conduzida em altas temperaturas, que garantem o etanol estando gasoso. Já a hematita é estável no estado sólido nessas temperaturas.

3.1. Reação de desidratação do etanol não catalisada

A literatura que apresenta resultados da decomposição térmica do etanol atesta que a formação de eteno e água é o caminho dominante quando a reação ocorre a altas temperaturas [1]. A partir da abordagem molecular, foram realizados cálculos de IRC (do inglês: *Intrinsic Reaction Coordinate*) da reação de decomposição intramolecular do etanol em fase gás, usando os programas Gaussian 03 e 09. Apesar de as reações catalisadas envolverem substâncias que são líquidas à temperatura ambiente (etanol e água) as reações são realizadas e monitoradas a temperaturas altas, acima da temperatura de ebulição destes líquidos. Mesmo a reação de desidratação envolvendo a superfície da alumina é conduzida entre 180 e 400°C [2, 3].

Em todas as etapas do estudo, cálculos de otimização de geometria e análise vibracional foram realizados utilizando o nível de teoria MP2 com o conjunto de

funções de base 6-31G(d,p) aplicados sobre todos os átomos para acompanhar a reação. Para o etanol, esse nível de teoria pode parecer não satisfatório levando-se em consideração o tamanho da molécula a ser estudada, entretanto pretende-se usar tal nível nas etapas posteriores envolvendo a estrutura modelo da hematita. A reação de desidratação do etanol a 298 K não catalisada está representada na Figura 3.1.

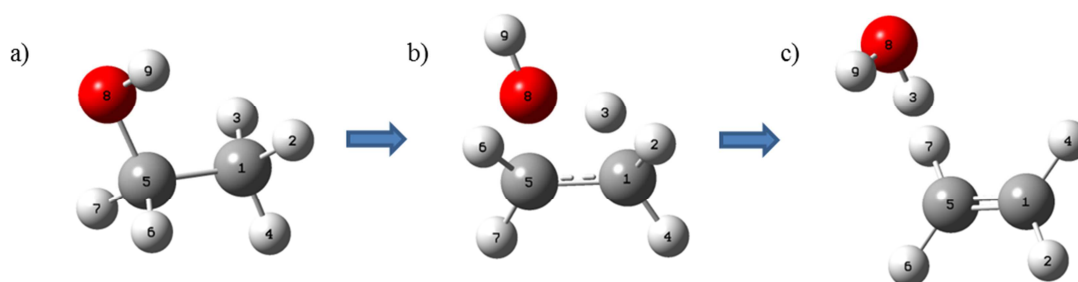


Figura 3.1: Reação de desidratação do etanol: a) etanol; b) estado de transição; c) produto: eteno e água.

Os produtos e reagentes foram otimizados sem restrições de geometria e caracterizados como mínimos, assim como o estado de transição (TS) apresentou uma única frequência imaginária com o valor de $2079,90i \text{ cm}^{-1}$, comparável com o valor de $2008i \text{ cm}^{-1}$ encontrado por Park e colaboradores [1], que foi obtido utilizando cálculos DFT com o funcional B3LYP e funções de base do tipo 6-311G(d,p). O modo de vibração caracterizado pela frequência imaginária indica a saída simultânea da hidroxila e de um hidrogênio conforme mostra a Figura 3.2.

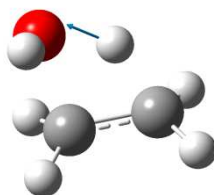


Figura 3.2: Modo de vibração da frequência imaginária do estado de transição.

A estrutura do etanol obtida por meio do cálculo IRC diferiu um pouco do etanol calculado isoladamente, apesar de ter sido usada a mesma metodologia, porém ambos foram caracterizados como mínimos nos cálculos de frequência. A principal diferença ocorreu devido à rotação do grupo OH. Ambas as estruturas estão representadas na Figura 3.3. Todas as estruturas calculadas, descritas pelas ligações, ângulos de ligação e ângulos diedros estão apresentadas na Tabela 3.1. Os átomos numerados estão representados na Figura 3.1.

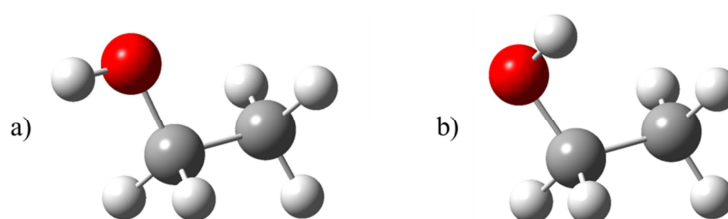


Figura 3.3: a) estrutura otimizada do etanol isolado; b) estrutura otimizada do etanol obtida pelo cálculo IRC.

Tabela 3.1: Distância de ligação, ângulo e ângulo diedro entre os principais átomos envolvidos na reação de desidratação do etanol calculados no nível MP2.

Ligação/Ângulo	Etanol isolado	Etanol IRC	TS	TS(1) [1]	Produto
C1–C5 (Å)	1,51	1,52	1,42	1,420	1,34
C5–O8 (Å)	1,43	1,43	1,82	1,860	3,44
O8–H3 (Å)	2,61	2,69	1,21	1,254	0,96
C1–H3 (Å)	1,09	1,09	1,46	1,433	2,51
H3–C1–C5 (°)	110,0	110,1	72,6	74,4	74,6
H2–C1–H4 (°)	108,8	107,9	116,0	-	117,0
C1–C5–O8 (°)	107,2	112,4	95,0	-	78,7
C1–C5–O8–H9 (°)	179,9	62,8	103,8	-	94,5

A Tabela 3.1 apresenta os dados de estrutura das espécies envolvidas nessa etapa da reação. A distância de ligação C1–C5 foi reduzida, pois ocorreu a formação da ligação dupla no eteno. Essa ligação formada corresponde aos dados experimentais da ligação dupla C–C na molécula de eteno (1,339 Å) [4]. Pelo mesmo motivo o ângulo formado pelos átomos de hidrogênio e carbono H2–C1–H4 aumentou comparando o reagente e o produto. O ângulo obtido experimentalmente para o eteno é 117,6 Å [4]. A variação da distância C5–O8 também é uma evidência de que a reação está acontecendo, uma vez que pode ser observado claramente seu aumento a partir do etanol no sentido da formação do produto, indicando a saída do grupo hidroxila. O mesmo pode ser observado para a ligação C1–H3, que se quebra para promover a formação de uma molécula de água. Na formação dessa molécula, observa-se a aproximação da ligação O8–H3. Os valores do comprimento de ligação do estado de transição não diferem daqueles encontrados por Park [1] em mais de 0,05 Å. Também o ângulo formado pelos átomos H3–C1–C5 difere de 1,8°.

Cálculos de cargas atômicas também foram realizados para entender como a reação se processa. Os resultados, obtidos através do modelo CHelpG e NBO estão apresentados na Tabela 3.2.

Nos dois tipos de metodologia analisadas, há um aumento na carga negativa do átomo de oxigênio (O8) após a reação, o que é esperado, uma vez que o grupo hidroxila forma uma molécula de água. O átomo de carbono (C5) ligado ao oxigênio é diferenciado do carbono (C1) pela carga. De acordo com o método CHelpG, este átomo apresenta carga positiva, pois está ligado à hidroxila, e diminui sua carga até se tornar negativa. Já o carbono C1 tem sua carga levemente mais negativa ao longo da reação devido à formação da ligação dupla entre os carbonos, que concentra maior densidade eletrônica que a ligação simples. Os átomos de hidrogênio (H2, H3) ligados aos átomos

de carbono ficam mais positivos indicando que estão ligados aos átomos de carbono insaturados.

Tabela 3.2: Cálculo das cargas envolvidas na reação pelos métodos ChelpG e NBO.

Átomo	ChelpG			NBO		
	Etanol	TS	Produto	Etanol	TS	Produto
C1	-0,261	-0,630	-0,231	-0,702	-0,809	-0,428
H2	0,058	0,144	0,119	0,216	0,233	0,214
H3	0,071	0,247	0,325	0,233	0,421	0,478
H4	0,046	0,166	0,137	0,229	0,237	0,219
C5	0,410	0,214	-0,226	-0,086	-0,172	-0,428
H6	-0,065	0,048	0,118	0,187	0,224	0,214
H7	0,008	0,077	0,135	0,212	0,240	0,219
O8	-0,663	-0,636	-0,752	-0,759	-0,846	-0,955
H9	0,394	0,371	0,374	0,471	0,472	0,467

Através dos cálculos de análise vibracional das estruturas do etanol, estado de transição e produtos, foram calculadas as propriedades termodinâmicas envolvidas na reação de desidratação do etanol. A reação foi estudada também em diferentes temperaturas, visando caracterizar as diferenças cinéticas e termodinâmicas que porventura existam no procedimento experimental. Experimentalmente a reação é realizada a temperaturas altíssimas, com rendimentos satisfatórios apenas acima de 700 K [5], por isso os cálculos foram realizados até 1200 K. Além disso, utilizando os valores do ΔG de ativação (ΔG^\ddagger) e a equação de Eyring (equação 3.1), foi possível calcular a constante de velocidade para cada temperatura.

$$k(T) = \frac{k_B T}{h C^\circ} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (3.1)$$

em que $k(T)$ é a constante de velocidade da reação em função da temperatura, k_B é a constante de Boltzman, h é a constante de Planck, C° a concentração padrão de 1 mol/L, ΔG^\ddagger a energia livre de Gibbs de ativação da reação e R a constante universal dos gases. Estes resultados estão compilados na Tabela 3.3.

De acordo com a Tabela 3.3 e a Figura 3.4, o valor da variação da energia de Gibbs da reação diminui com o aumento da temperatura.

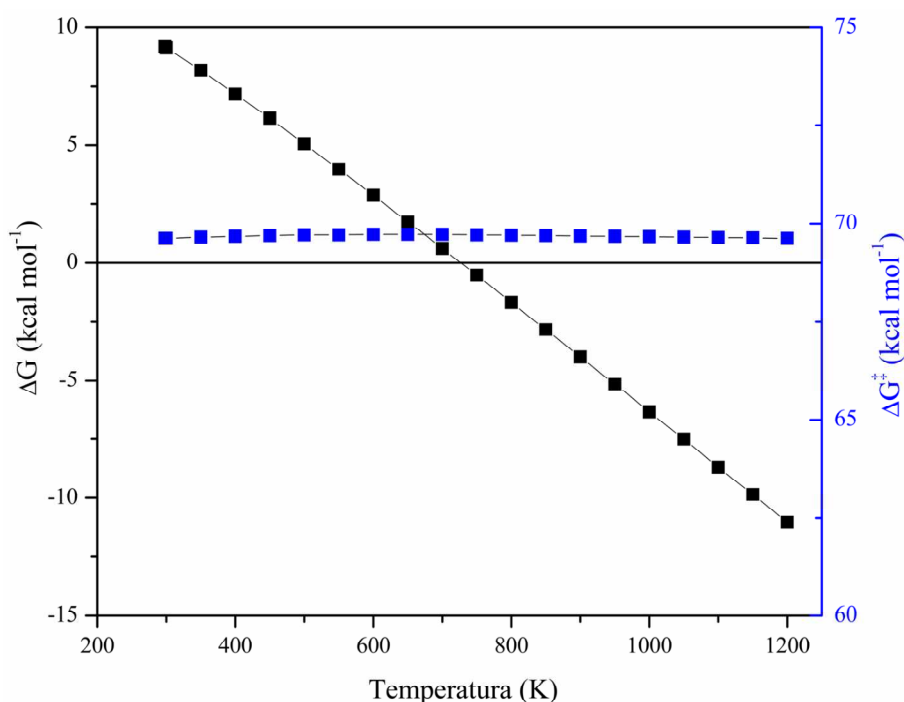


Figura 3.4: Variação com a temperatura do ΔG e ΔG^\ddagger da reação de desidratação do etanol. Resultados obtidos no nível MP2/6-31G(d,p).

Esse valor depende da contribuição positiva da variação de entalpia e negativa do fator $T\Delta S$. Como o segundo aumenta mais rapidamente que o primeiro com a variação da temperatura, sua contribuição é mais importante para o valor de ΔG° . Já o valor de ΔG^\ddagger varia pouco com a temperatura, aumentando e em seguida diminuindo ligeiramente. Ou seja, o aumento de temperatura altera a termodinâmica, mas não altera significativamente a energia de ativação.

Tabela 3.3: Dados termodinâmicos e cinéticos da reação de desidratação do etanol calculados ao nível MP2/6-31G(d,p) em diversas temperaturas.

Temperatura /K	$\Delta G^\circ/$ kcal mol ⁻¹	$\Delta H/$ kcal mol ⁻¹	$T\Delta S/$ kcal mol ⁻¹ K	ΔG^\ddagger /kcal mol ⁻¹	k/ s ⁻¹
300	9,15	14,82	5,67	69,62	1,21×10 ⁻³⁸
350	8,18	15,12	6,94	69,65	2,36×10 ⁻³¹
400	7,17	15,39	8,22	69,67	7,14×10 ⁻²⁶
450	6,13	15,64	9,51	69,69	1,33×10 ⁻²¹
500	5,06	15,86	10,80	69,71	3,55×10 ⁻¹⁸
550	3,97	16,06	12,09	69,71	2,28×10 ⁻¹⁵
600	2,87	16,24	13,38	69,72	5,04×10 ⁻¹³
650	1,74	16,40	14,65	69,72	4,91×10 ⁻¹¹
700	0,61	16,54	15,93	69,72	2,50×10 ⁻⁹
750	-0,53	16,66	17,19	69,71	7,60×10 ⁻⁸
800	-1,68	16,78	18,45	69,70	1,52×10 ⁻⁶
850	-2,84	16,86	19,70	69,69	2,13×10 ⁻⁵
900	-4,00	16,95	20,94	69,68	2,25×10 ⁻⁴
950	-5,16	17,02	22,18	69,67	1,85×10 ⁻³
1000	-6,33	17,08	23,41	69,66	1,24×10 ⁻²
1050	-7,50	17,13	24,64	69,65	6,96×10 ⁻²
1100	-8,68	17,18	25,86	69,64	3,34×10 ⁻¹
1150	-9,85	17,22	27,08	69,63	1,40
1200	-11,03	17,26	28,29	69,62	5,23

O valor médio de ΔG^\ddagger (69,7 kcal mol⁻¹) está de acordo com outros trabalhos teóricos como 66,6 kcal.mol⁻¹ obtido por Park e colaboradores [1], 67,1 kcal mol⁻¹ (nível MP2(FULL)/6-311G(d,p)) reportado por Butkovskaya [6] e 72,1 kcal mol⁻¹ (nível CI + QC/4-31G) encontrado por Yamabe [7]. O estado de transição obtido neste último estudo foi considerado como ponto de sela de segunda ordem por Butkovskaya e colaboradores por possuir duas frequências imaginárias.

Em faixas de temperaturas baixas, é esperado que o etanol seja mais estável do que o somatório dos produtos, eteno e água, assim a reação resultará em um ΔG° positivo. Com o aumento da temperatura, ocorre a desestabilização do reagente concomitantemente com a ligeira estabilização dos produtos, assim o processo se torna espontâneo. Dessa forma pode-se esperar que o estado de transição se forme a qualquer temperatura com a mesma energia e que na temperatura igual ou superior a 750 K o processo seja espontâneo, pois nessa região do gráfico ΔG é negativo. Essa é uma conclusão suportada também pelos trabalhos citados ao longo desta seção, e o trabalho de Park [1] avaliou empiricamente a influência da pressão do sistema, atestando que abaixo de 10 atm, o processo de desidratação é dominante, principalmente na faixa de 700 a 2500K. A tabela 3.3, mostra realmente que a partir de 750K o processo calculado aqui é estável.

Experimentalmente, não há resultados termodinâmicos para a desidratação do etanol com hematita. Entretanto existem diversos trabalhos que relatam esta reação usando óxido de alumínio, a alumina, como catalisador. Esses trabalhos relatam que em baixas temperaturas, a desidratação envolve uma reação bimolecular com formação de éter. Acima de 240°C (513 K) ocorre a formação de eteno, dependendo do tempo de contato [2]. Porém esse produto se torna predominante apenas a 360°C (633 K) [3]. Resultados experimentais para a desidratação do etanol com alumina [8] mostram

$\Delta G^\circ = -2,75 \text{ kcal mol}^{-1}$ para temperatura igual a 500°C (798 K) e $\Delta G^\circ = -5,64 \text{ kcal mol}^{-1}$ para temperatura igual a 600°C (898 K). O valor calculado neste trabalho para a reação de desidratação sem a presença do catalisador foi de $-1,68 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a temperatura de 800 K e $-4,00 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a temperatura de 900 K, que compara bem com os dados experimentais da literatura para a reação catalisada por alumina.

A cinética da reação é dependente da temperatura na qual a reação acontece, pois aumenta o fator de colisão e isso pode ser observado pela variação da constante de velocidade. Os valores calculados das constantes de velocidade a cada temperatura da reação estão representados na Tabela 3.3 e seu logaritmo natural representado no gráfico da Figura 3.5.

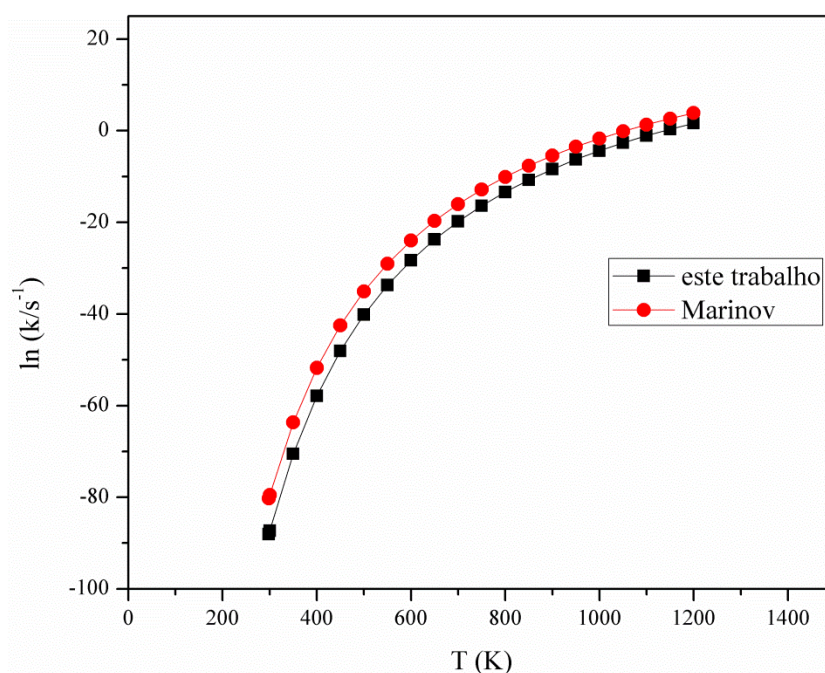


Figura 3.5: Gráfico comparativo entre $\ln(k)$ calculado e a equação obtida por Marinov [9] em função da temperatura.

Observa-se que a constante de velocidade aumenta exponencialmente com a temperatura do sistema. Considerando que as concentrações de reagentes e produto não são alteradas pela temperatura, isso indica que a velocidade da reação aumenta com o

aumento da temperatura. Um gráfico comparativo entre os valores de constante de velocidade calculados nesse estudo através da equação de Eyring e a função obtida por Marinov [9] estão representado na Figura 3.5. Os resultados de Marinov estão de acordo com os de Park [1] e Li [10]. Analisando o gráfico, e considerando que os métodos são diferentes e as constantes de velocidade variam exponencialmente, os valores obtidos em ambos os estudos estão em concordância e mostram o comportamento da constante de velocidade com a temperatura.

Uma vez encontrado o estado de transição, foi realizado o cálculo da coordenada intrínseca da reação para verificar se o ET conecta realmente os reagentes e produtos da reação requerida. A Figura 3.6 mostra o gráfico obtido com o cálculo IRC para a reação de desidratação do etanol a 298 K.

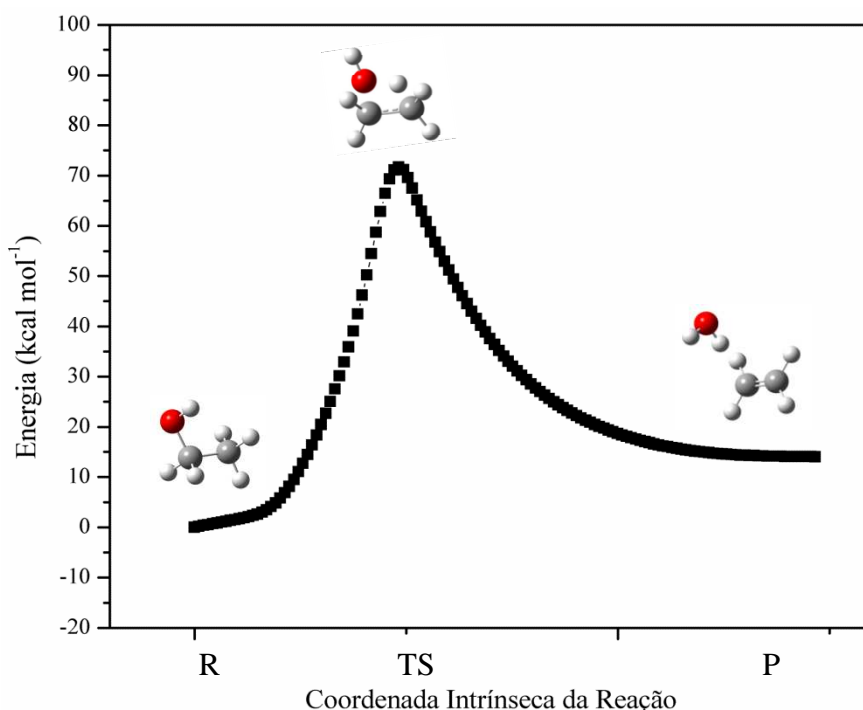


Figura 3.6: Caminho da Reação da desidratação do etanol a partir dos resultados de IRC a 298 K.

Pode-se observar no gráfico que a energia do sistema aumenta à medida que o estado de transição vai se formando (barreira de 71,7 kcal mol⁻¹) e em seguida, quando

os produtos são formados, reduz até um valor acima do inicial ($\Delta E = 14,0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Isso mostra que os produtos são energeticamente instáveis em relação ao reagente.

A inclusão do catalisador no estudo da reação de desidratação do etanol é um desafio por se tratar de um composto no estado sólido. Dessa forma é possível criar modelos para o mesmo de modo a simplificar os cálculos computacionais e verificar detalhes moleculares e eletrônicos do mecanismo de reação. Assim a hematita pode ser representada da maneira mais simples como um complexo de ferro III ligado a 6 átomos de oxigênio na forma dos ligantes OH^- ou H_2O , pois o átomo de ferro é um metal de transição d^6 e forma complexos octaédricos em solução. Devido a sua configuração eletrônica, o íon Fe^{3+} pode possuir de um a cinco elétrons desemparelhados, sendo paramagnético, e, portanto, pode apresentar três diferentes multiplicidades de spin: 2, 4 e 6. A utilização de um modelo com várias camadas de estruturas octaédricas aproxima mais da situação real, porém aumenta o custo computacional dos cálculos. Esse modelo será investigado na próxima seção. As tentativas de representar o estado sólido apresentadas aqui foram as mais bem sucedidas.

3.2. Resultados para hematita utilizando a aproximação molecular.

A primeira abordagem ao se tratar o problema desta dissertação foi a aproximação molecular. Estes cálculos são baseados na resolução de um potencial clássico ou quântico, como descrito no capítulo 2, de um único sistema no vácuo sem a inclusão de condições periódicas de contorno. A intenção foi utilizar modelos mais conhecidos, para responder às perguntas relacionadas ao mecanismo da reação e ao mesmo tempo checar se essas metodologias são ou não possíveis de serem aplicadas a sistemas sólidos reais. Neste contexto, levando em consideração o tamanho dos sistemas

moleculares utilizados, e ainda a possibilidade de avaliar custo computacional com qualidade dos resultados, foi realizado um estudo para saber qual dimensão da célula unitária da hematita representaria melhor o sólido, conservando suas propriedades iniciais e gastando o menor tempo de cálculo possível. Os modelos escolhidos foram 0, 1 e 2 replicações da célula unitária da hematita determinada experimentalmente [11] ao longo das direções dos eixos *a* e *b* como mostra a Figura 3.7.

Para realizar os cálculos utilizando a abordagem molecular, foi necessário completar as valências dos modelos. Isto foi feito para i) manter a simetria nas extremidades das novas células criadas; ii) manter a neutralidade e a multiplicidade adequada das estruturas. A estratégia foi completar os átomos de oxigênio não ligados no mínimo a dois átomos de ferro, com átomos de hidrogênio, originando uma hidroxila terminal. Para os átomos de ferro das extremidades, a geometria octaédrica foi completada com ligantes hidroxilo. A superfície catalítica Fe-terminal foi essencialmente mantida, mas algumas hidroxilas estão presentes nas extremidades. A multiplicidade total das estruturas criadas foi mantida em 2. Além de um artifício para facilitar o cálculo das estruturas, a presença de hidroxilas e água é esperada na superfície de óxidos metálicos. Como consequência, as propriedades ácidas e catalíticas das superfícies de óxidos são influenciadas pelo seu grau de hidratação.

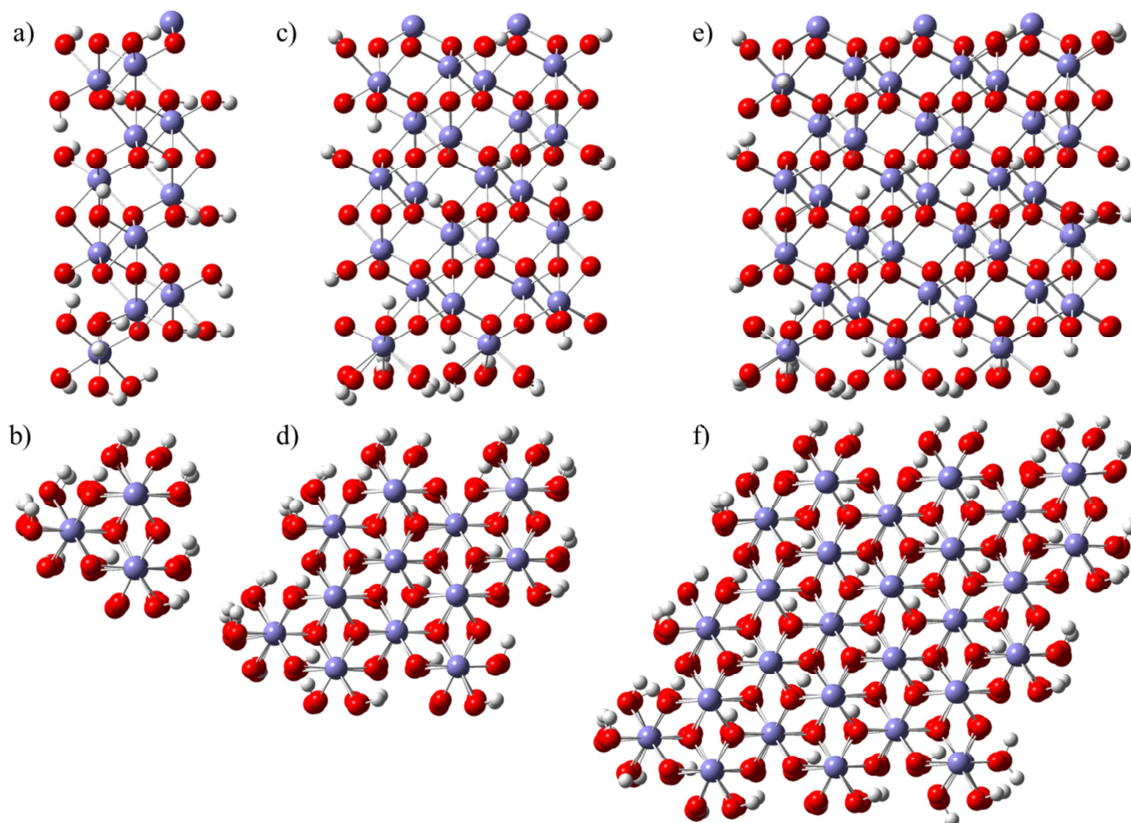


Figura 3.7: Visões laterais e superiores das estruturas iniciais da hematita construídas para o estudo de tamanho de célula: a) e b) modelo 1 ($\text{Fe}_{12}\text{O}_{41}\text{H}_{23}$); c) e d) modelo 2 ($\text{Fe}_{48}\text{O}_{127}\text{H}_{49}$); e) e f) modelo 3 ($\text{Fe}_{108}\text{O}_{255}\text{H}_{81}$).

Aproveitando da vantagem da utilização de campos de forças parametrizados e com baixíssimo custo computacional, a mecânica molecular foi contemplada por meio do campo de força *Universal Force Field* – UFF [12]. O campo de força UFF usa um conjunto de 5 parâmetros para descrever cada elemento da tabela periódica: raio atômico de ligação dependente da hibridização, ângulos de hibridização, parâmetros de van der Waals, barreiras de inversão e torsão e um conjunto de cargas nucleares efetivas. Eles descrevem o símbolo atômico, o número de coordenação e a geometria da molécula ao redor daquele átomo. Então, por exemplo: 1 para linear, 2, trigonal, 4 para quadrático plano e 6 para octaédrico. Os últimos caracteres são úteis para diferenciar a

molécula através das descrições atômicas de sistemas semelhantes, ou de mesma configuração atômica. Como por exemplo, estado de oxidação de metais e diferentes tipos de ligações executadas por átomos de hidrogênio e oxigênio. No caso dos sistemas utilizados, os parâmetros escolhidos foram aqueles que representam a hexacoordenação do átomo de ferro na hematita. As estruturas construídas anteriormente e otimizadas pelo método UFF estão apresentadas na Figura 3.8. Os dados estruturais das mesmas estão na Tabela 3.4. Nessa tabela estão representadas as distâncias das ligações do menor ao maior valor seguido do valor médio entre parênteses.

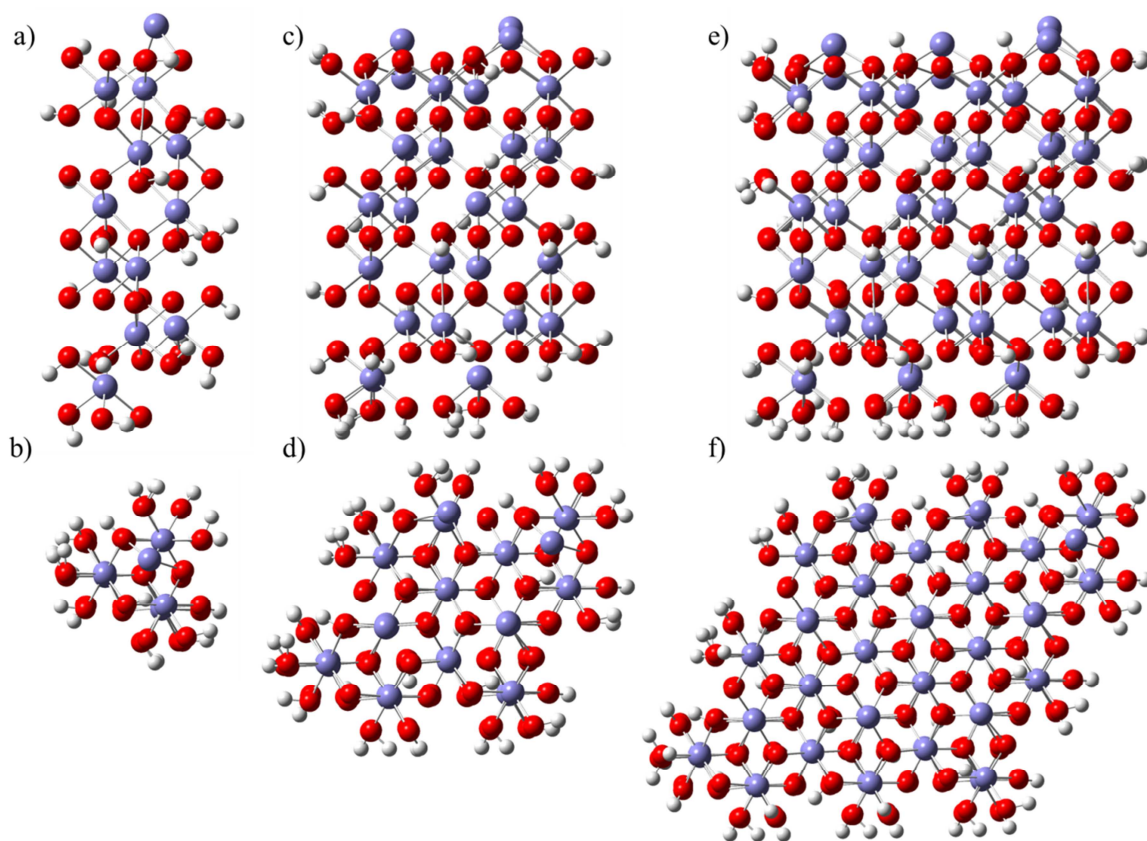


Figura 3.8: Estruturas otimizadas dos modelos 1, 2 e 3 no campo de força UFF.

Não houve grandes diferenças entre as distâncias de ligação dos três tipos de estruturas analisadas, o que era esperado, uma vez que a mecânica molecular se utiliza

de dados parametrizados para otimizar as estruturas. Os modelos otimizados também conservaram as bordas, o que foi uma vantagem do método, já que a diferença entre os ambientes eletrônicos das bordas e da parte interna do sólido pode provocar uma distorção na geometria. Ao se tratar de um composto no estado sólido usando uma aproximação molecular, é esperado encontrar esses efeitos de borda. Ainda assim, as estruturas otimizadas com o campo de força se mostraram razoáveis para o subsequente estudo da superfície da hematita, representando satisfatoriamente a simetria do sólido.

Tabela 3.4: Dados estruturais médios obtidos no estudo de modelos no nível UFF.

Distâncias interatômicas	Fe-O curta / Å	Fe-O longa/ Å	Fe-Fe curta/ Å	Fe-Fe longa/ Å
Experimental [11]	1,941	2,120	2,898	2,970
Modelo 1	1,89 – 1,97 (1,92)	1,88 – 1,95 (1,91)	2,42 – 2,44 (2,43)	2,72 – 2,78 (2,75)
Modelo 2	1,84 – 1,99 (1,92)	1,87 – 1,97 (1,92)	2,37 – 2,43 (2,41)	2,72 – 2,80 (2,77)
Modelo 3	1,83 – 2,01 (1,92)	1,87 – 1,98 (1,91)	2,33 – 2,42 (2,38)	2,70 – 2,79 (2,76)

Avançando um pouco mais na descrição do potencial molecular, foram realizados cálculos no nível semi-empírico com o método PM6 [13]. Porém não foi possível otimizar as estruturas utilizando esse método, pois em todas as tentativas os cálculos não convergiram. Também foi feita uma tentativa de otimização com DFT (funcional B3LYP), que também não convergiu no tempo avaliado. Além disso, cálculos HF foram realizados com a função de base STO-3G. Nesse nível o único

cálculo que convergiu com tempo razoável foi da estrutura modelo 1, cujos resultados de distâncias interatômicas estão representados na Tabela 3.5. A estrutura obtida ficou um pouco distorcida e está apresentada na Figura 3.9.

Tabela 3.5: Dados estruturais médios obtidos no estudo de modelos no nível HF.

Distâncias interatômicas	Fe-O curta	Fe-O longa	Fe-Fe curta	Fe-Fe longa
	Modelo 1	1,50 – 2,87 (1,73)	1,57 – 3,23 (2,01)	2,55 – 3,24 (2,91)

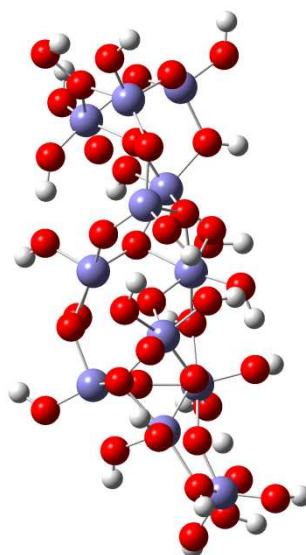


Figura 3.9: Estrutura otimizada no nível HF/STO-3G do modelo 1.

Na própria estrutura de raios-X da hematita, há uma distorção na simetria dos octaedros, conforme dito no Capítulo 1. Essa distorção é causada pela forte repulsão eletrostática entre os átomos de ferro dos octaedros cujas faces são compartilhadas, o que faz com que as ligações Fe–O sejam mais longas na face compartilhada do que na outra face e provoca um distanciamento maior entre os átomos de oxigênio da face não

compartilhada [11, 14]. Para avaliar essa observação foram realizados cálculos de cargas da estrutura modelo 1 pelos métodos CHelpG e NBO. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Resultados do cálculo de cargas da estrutura modelo 1 no nível HF/STO-3G pelos métodos CHelpG e NBO. As médias dos valores são apresentadas em parênteses.

Átomos	CHelpG	NBO
Fe	1,731 – 2,204 (1,946)	1,161 – 1,294 (1,233)
O	-1,210 – -0,209 (-0,771)	-0,699 – -0,159 (-0,497)
H	0,228 – 0,596 (0,376)	0,200 – 0,330 (0,255)

Foram observadas diferenças em alguns átomos, mas não foi possível relacioná-las a uma posição específica do átomo na estrutura. Cálculos com estruturas maiores poderiam mostrar padrões de variação de carga mais consistentes com a estrutura periódica.

Para simular a adsorção física seguida da reação do etanol na superfície da hematita, foram realizados cálculos de aproximação para o etanol se aproximando dessa superfície pelo método ONIOM, conforme será descrito na próxima seção.

3.3. Reação Catalisada através da aproximação molecular

A aproximação molecular, através de cálculos na fase gás, foi utilizada para estudar a reação do etanol catalisada pela hematita. Para isso, foram realizadas inicialmente aproximações do etanol à superfície do modelo de hematita e calculada a energia no ponto, de forma a simular a adsorção do álcool ao sólido. Para esta série de

cálculos foi escolhido o modelo 2 da hematita, cuja estrutura foi apresentada na seção anterior, e calculada através do campo de força UFF. As orientações de adsorção estudadas foram definidas da seguinte forma:

i) $\text{Fe}_{\text{hem}}\text{-O}_{\text{et}}$: Realizada para cada um dos quatro átomos de ferro na superfície 001 da hematita. O ângulo de interação Fe–O–C foi de 180° e a ligação C–C estava paralela ao plano da superfície 001, definido pelos átomos de ferro terminais. Assim como apresentado na Figura 3.10.

ii) $\text{O}_{\text{hem}}\text{-HO}_{\text{et}}$: Realizada em alguns oxigênios da superfície que, conectados aos átomos de ferro terminal, estavam disponíveis como possível sítio de adsorção. A direção da aproximação foi definida como o hidrogênio do álcool diretamente apontado para o oxigênio do óxido, e com a ligação C–C do etanol paralela à superfície da hematita.

Os cálculos foram conduzidos através do método híbrido ONIOM, com o etanol na camada alta contemplado pelo nível MP2/6-31G(d,p) e a hematita na camada baixa contemplada pelo nível UFF. As geometrias dos sistemas isolados otimizados foram utilizadas para construir as estruturas de interação hematita-etanol. A energia extrapolada ONIOM obtida é considerada como sendo a energia do complexo formado e a variação de energia resultante foi obtida da seguinte forma:

$$\Delta E_{\text{adsorção}} = E_{\text{complexo}} - E_{\text{complexo-d30}} \quad (3.2)$$

Isto se deve ao fato de a energia extrapolada ONIOM calcular o sistema total através do nível de teoria descrito para a camada baixa. E a energia extrapolada seria a energia mais próxima à suposta energia que o sistema teria se fosse totalmente calculado no nível de teoria descrito para a camada alta. Como o cálculo do modelo2 é impraticável no nível estudado para o etanol, consideramos a interação com distância ($\text{Fe}_{\text{hem}} \cdots \text{O}_{\text{Et}}$) de $30,0 \text{ \AA}$ como sendo o referencial de energia de interação igual a zero, ou

seja, como a energia dos compostos isolados. Esta estratégia é viável, uma vez que desejamos apenas, ter conhecimento da interação mais estável entre as espécies, e utilizar tais mínimos como pontos de partida para o cálculo da reação química de interesse. A Figura 3.10, mostra as representações das orientações estudadas, com a estrutura do modelo2 parcialmente omitida para facilitar a visualização. Além disso, nesta figura são apresentados os gráficos relativos à variação de energia ONIOM com a variação da distância intermolecular entre os átomos de ferro e de oxigênio do etanol e também entre o oxigênio da hematita e o oxigênio do etanol. A Tabela 3.7 apresenta os dados que descrevem os mínimos de cada interação estudada.

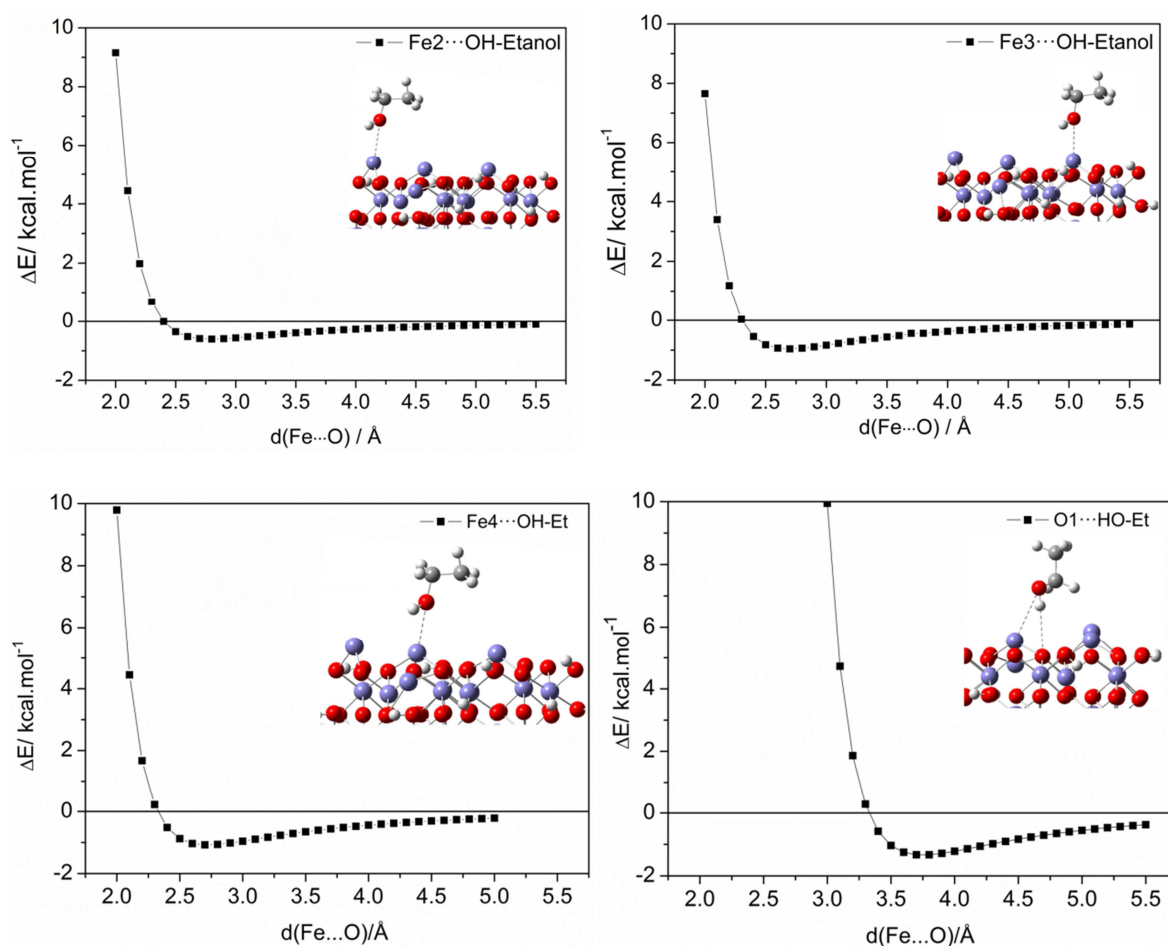


Figura 3.10: Resultados de variação de energia ONIOM obtidos através das aproximações sugeridas para a adsorção do etanol à superfície da hematita.

Tabela 3.7: Dados relativos ao mínimo obtido nas curvas de adsorção do etanol à superfície do modelo de hematita

Orientação	$d(\text{Fe}\cdots\text{O})/\text{\AA}$	$\Delta E / \text{kcal mol}^{-1}$
Fe2–OH	2,8	-0,60
Fe3–OH	2,7	-0,96
Fe4–OH	2,7	-1,08
O1–HO	3,8	-1,33

De acordo com a Tabela 3.7, é possível observar que mesmo utilizando a metodologia ONIOM, com a estrutura do óxido contemplada por mecânica molecular, as aproximações rendem estruturas estáveis. Os átomos de ferro da superfície que estão nas terminações laterais, Fe1 e Fe2 interagem ligeiramente menos com o etanol do que os que estão localizados na parte mais interna da superfície Fe3 e Fe4. As aproximações realizadas pelo átomo de hidrogênio da hidroxila aos átomos de oxigênio da superfície produzem mínimos com maiores energias de interação, apesar das distâncias de interação $\text{Fe}\cdots\text{O}$ nos mínimos serem menores do que as $\text{O}_{\text{hem}}\cdots\text{HO}_{\text{Et}}$. Entretanto, é preciso ressaltar que a distância entre os oxigênios da hematita e o hidrogênio da hidroxila é sempre 0,96 Å mais curta. Esta interação poderia ser entendida como uma ligação de hidrogênio fraca. As energias de adsorção calculadas foram pequenas, o que sugere que o etanol interage fracamente com a superfície da hematita. Esses valores calculados foram maiores, ou seja, menos negativos que os valores encontrados por Yin (-7,84; -10,15 e -13,38 kcal mol⁻¹) [15] para a adsorção de uma molécula de água à hematita em 3 diferentes posições. Além disso as distâncias Fe–O encontradas aqui foram maiores que no mesmo estudo. Essa variação se deve à diferença entre as metodologias empregadas. No estudo de Yin foram feitos cálculos DFT considerando as

condições periódicas de contorno, que pode descrever melhor a energia de interação que o método ONIOM.

A partir das estruturas de mínimos procederam-se otimizações também ONIOM para relaxar a molécula de etanol em relação à superfície da hematita. Assim, apenas o etanol foi permitido variar sua geometria mantendo a estrutura do sólido congelada nas posições de equilíbrio já otimizadas por mecânica molecular com o campo de força UFF, e apresentadas na seção anterior. As estruturas obtidas estão na Figura 3.11.

As otimizações na Figura 3.11 mostram que quando se permite ao etanol relaxar sobre a superfície da hematita, não somente o grupo hidroxila permanece interagindo com os átomos de Ferro, como também os átomos de hidrogênio do grupo metil se aproximam da superfície interagindo com os átomos de oxigênio da mesma.

De acordo com as geometrias otimizadas, o etanol se reposiciona sobre a superfície do sólido de forma a interagir o máximo com a parte mais interna da superfície.

As estruturas b, d e f apresentadas na Figura 3.11, relacionadas às aproximações $Fe_{hem} \cdots OEt$, apresentam estruturas semelhantes, logo, estendeu-se a camada alta de tratamento do método ONIOM aos átomos de oxigênio diretamente ligados ao átomo Fe2 para proceder a um cálculo em busca de um estado de transição, ainda utilizando a metodologia ONIOM. Este cálculo apresenta o mesmo particionamento (MP2/6-31G(d,p):UFF), apenas inclui na camada alta mais 3 átomos, o Fe2 e 2 átomos de oxigênio ligados diretamente a este. Esse procedimento é necessário porque não ocorre ligação química entre um sistema tratado com o campo de força e outro tratado com o método MP2, assim não ocorre a reação.

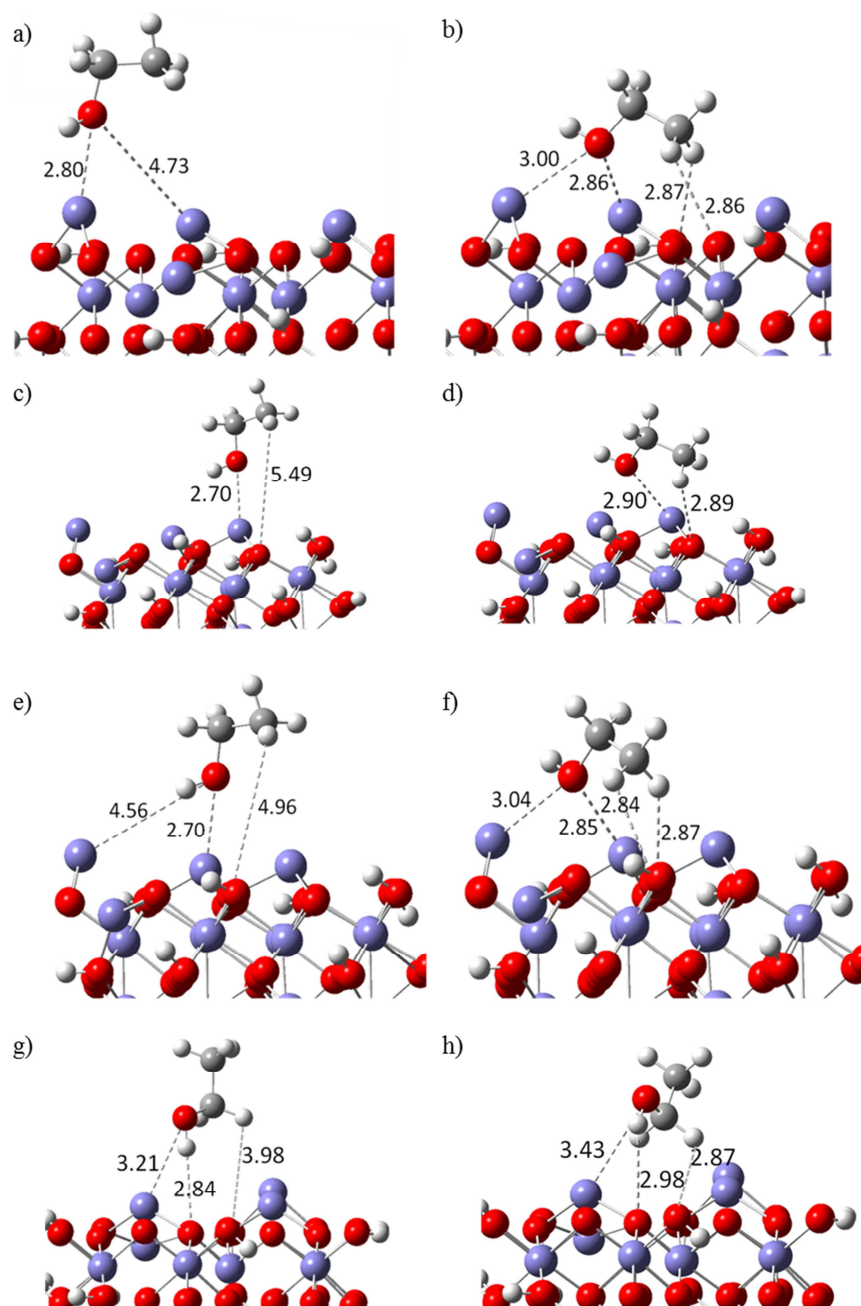


Fig. 3.11 Resultados das otimizações do etanol na superfície da hematita modelo. ONIOM(MP2/6-31G(d,p):UFF) baseado na estrutura inicial Fe2...OH (a) e otimizada (b); c) representa a estrutura inicial e d) otimizada para a interação Fe3...OH.; As estruturas representadas em e) e f) representam as geometrias inicial e otimizada respectivamente para a interação Fe4...OH, e g) e h) descrevem as estruturas similares para o procedimento realizado para a interação $O_{\text{hem}} \cdots HO_{\text{Et}}$. As distâncias de interação entre os átomos são apresentadas em angstroms.

O estado de transição obtido foi caracterizado por meio de cálculo vibracional, apresentando uma única frequência imaginária relacionada ao modo da saída da hidroxila e concomitantemente a saída do átomo de hidrogênio do grupo metil para formar a molécula de água. A frequência imaginária calculada foi de $826,3i \text{ cm}^{-1}$. A Figura 3.12 apresenta a nova definição da camada alta, assim como a geometria otimizada para o estado de transição encontrado.

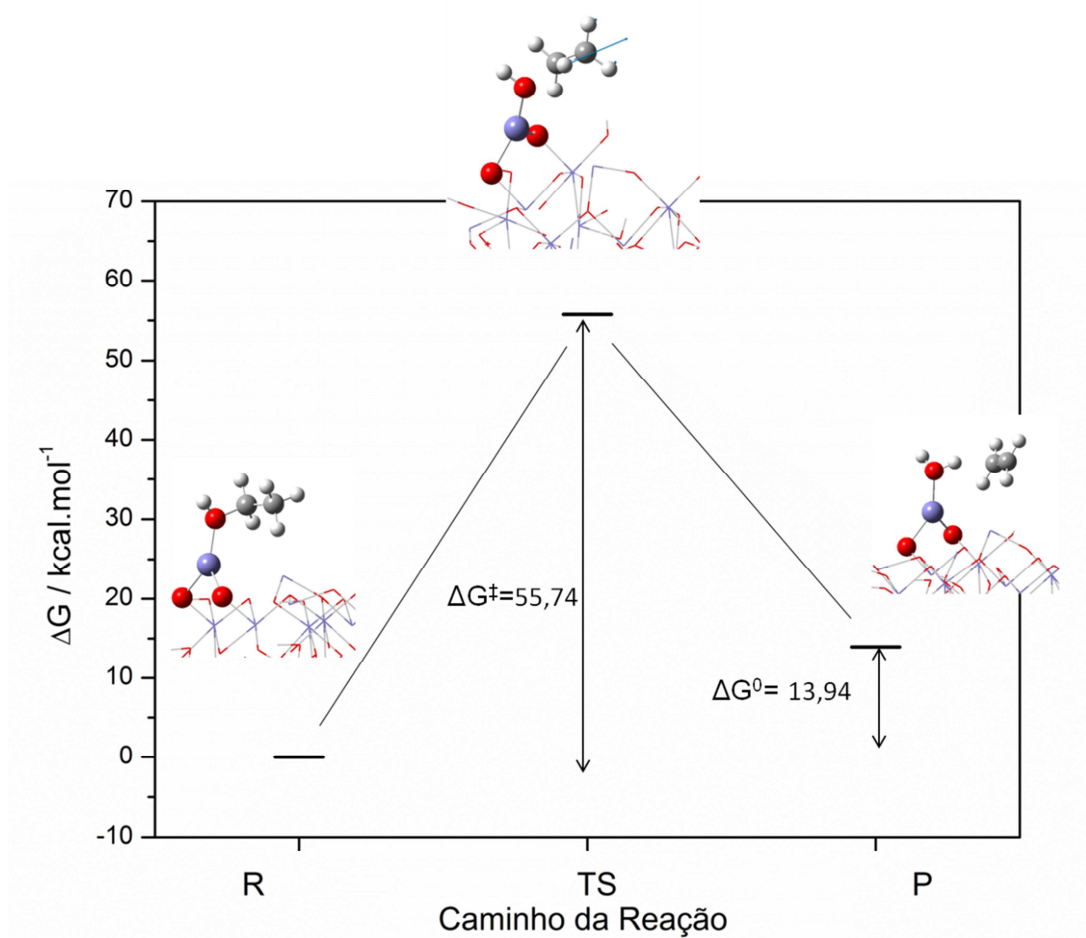


Figura 3.12: Barreira de energia livre da reação catalisada calculada no nível ONIOM (MP2/6-31G(d,p):UFF). As estruturas de mínimo e do estado de transição obtidas também são apresentadas.

É interessante observar que o ΔG^\ddagger diminuiu de $69,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ da reação não catalisada para $55,74 \text{ kcal mol}^{-1}$ na presença da hematita, uma redução de 20% na

barreira, o que mostra que a hematita atua como catalisadora do processo, mesmo à temperatura de 298 K e mesmo utilizando um modelo relativamente simples para descrever a estrutura do sólido. A metodologia ONIOM, nesse sentido, contribui para incluir o efeito da hematita, entender o mecanismo da reação e inferir sobre a diminuição da barreira no processo catalítico.

3.4. Cálculos envolvendo condições periódicas

Neste outro tipo de abordagem, foi utilizado um método que leva em consideração a estrutura periódica da hematita no estado sólido, escolhido pela possibilidade de modelar o catalisador e a reação de desidratação com mais precisão que a aproximação molecular. Os cálculos foram realizados utilizando o programa Quantum Espresso [16], que se caracteriza como software livre. Este código é estritamente baseado em DFT, descrevendo o sistema através de bases de ondas planas e pseudopotenciais. Esses métodos são baseados em física do estado sólido e sua aplicação costuma ser um desafio para os químicos não habituados aos conceitos dessa área científica.

Para os cálculos usando o método de ondas planas é necessário escolher um pseudopotencial (PP). Foi escolhido um PP para o átomo de Fe com correção de caroço não linear, conforme foi sugerido em um tutorial do programa para uso em materiais antiferromagnéticos. Todos os PPs escolhidos foram construídos no nível de cálculo PBE e estão disponíveis no *site* do programa [17].

Os cálculos em estado sólido exigem também variáveis de entrada que precisam ser testadas para verificar sua convergência em relação à energia total antes de executar os cálculos SCF de propriedades físico-químicas. Os testes de convergência da energia

de corte da energia cinética da função de onda, da energia cinética de corte da densidade de cargas, dos pontos k e do espalhamento foram feitos para a célula unitária da hematita contendo 30 átomos e com os seguintes parâmetros estruturais: $a = b = 5,03582 \text{ \AA}$; $c = 13,75026 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, disponível na base de dados ICSD [11]. Como a energia é função do vetor de onda k , este é um fator regulador do custo computacional dos cálculos incluindo condições periódicas de contorno. Por isso, determinar qual o número de pontos k a partir do qual a energia cinética não contribuirá significativamente para a energia eletrônica total é extremamente importante. Essa análise também é feita para os demais parâmetros.

Dependendo da escala que se escolhe para visualizar os gráficos, a convergência fica mais evidente. Nos casos de energia de corte da função de onda e pontos k , foi escolhido o menor valor da variável cujo valor correspondente de energia total diferia de um milésimo de Ry do valor subsequente. Essa precisão em Ry equivale à precisão de $0,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($1 \text{ Ry} \approx 13,61 \text{ eV} \approx 313,8 \text{ kcal mol}^{-1}$). É importante destacar, que os critérios de convergência ainda não são totalmente discutidos na literatura, uma vez que o programa foi recentemente desenvolvido e suas aplicações não são tão abrangentes como de outros códigos existentes no mercado. A convergência foi adotada de acordo com critérios de definições físicas do modelo e de acordo com a interpretação química.

Os cálculos de teste da energia de corte da função de onda foram feitos para o ponto Γ , e os resultados estão representados na Figura 3.13. Escolheu-se como referência o valor de 60 Ry.

Os resultados do teste da energia de corte da densidade eletrônica estão representados na Figura 3.14. Segundo o manual do programa utilizado, esse valor deve estar entre 8 e 12 vezes a energia de corte da função de onda para um pseudopotencial ultramacio, que foi utilizado nesse caso. Percebe-se que a Energia total oscila, mas varia

pouco (entre 1244,454 e 1244,457 Ry) na faixa de 480 a 720 Ry. Dessa forma foi escolhido o valor de 720 Ry para ser utilizado nos cálculos posteriores por ser um valor padrão máximo.

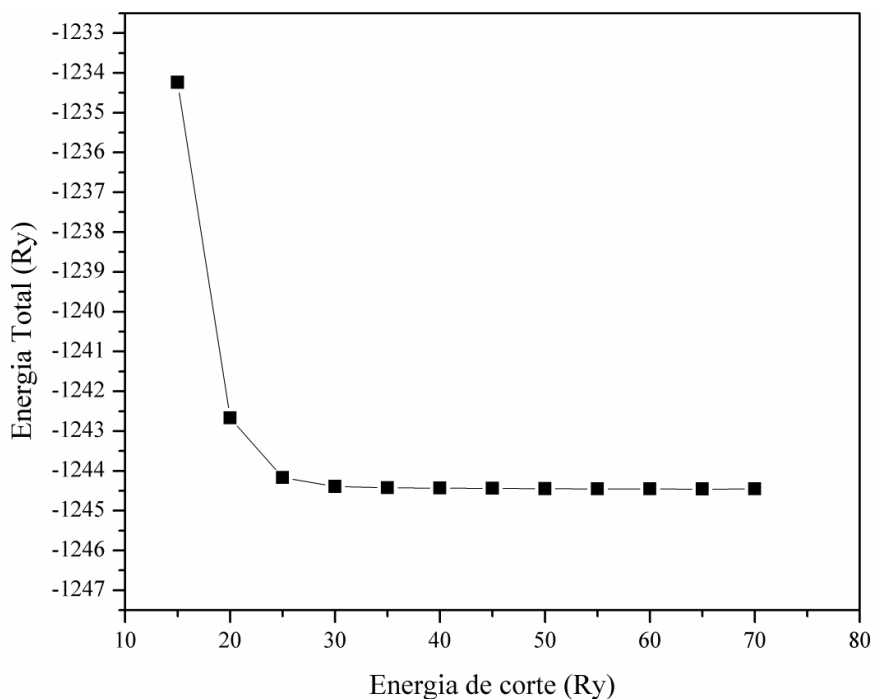


Figura 3.13: Teste de convergência para energia de corte da função de onda.

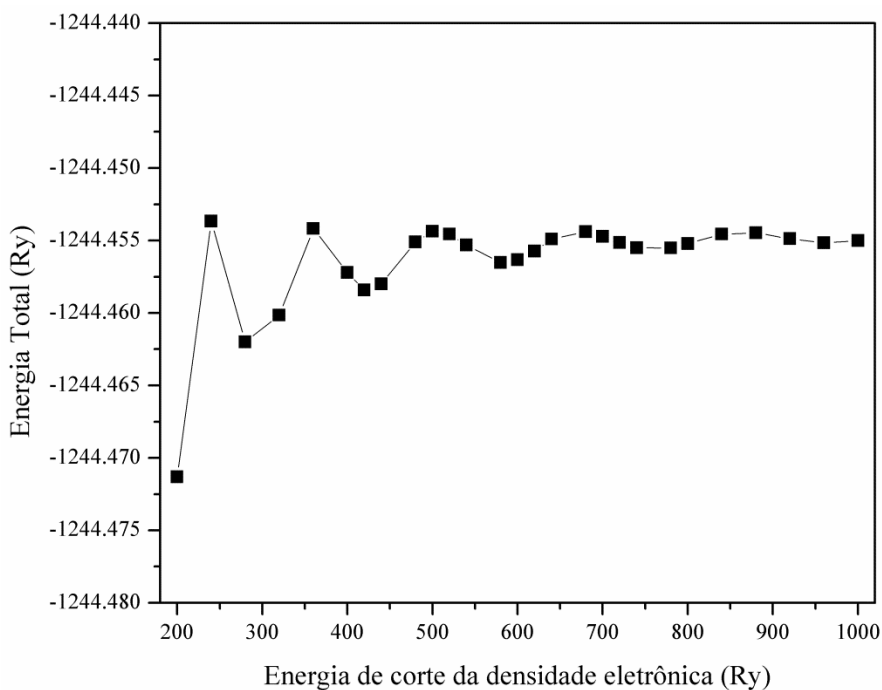


Figura 3.14: Teste de convergência para energia de corte da densidade de cargas.

Os resultados do teste de convergência de pontos k estão representados na Figura 3.15. A partir dos valores $3 \times 3 \times 3$, a energia total já tende ao valor $-1244,380$ Ry, logo foram escolhidos esses pontos.

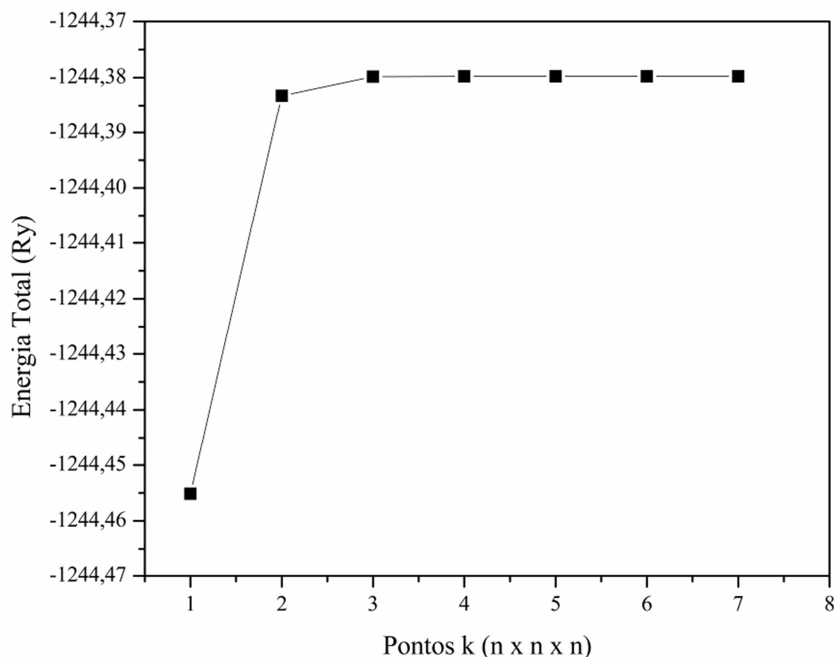


Figura 3.15: Teste de convergência de pontos k para os cálculos posteriores.

O espalhamento (*smearing*) resolve o problema da descontinuidade da superfície de Fermi em metais. Foram testados três tipos de métodos de cálculo de espalhamento: gaussiano, mp [18], que usa sucessivas séries de aproximações da função degrau, e mv [19], que não possui ocupações negativas como o método mp. O método mv é mais preciso, porém mais longo que o mp e este mais que o método gaussiano. O gráfico de espalhamento está representado na Figura 3.16 para os métodos mv, mp e gaussiano variando a função *degauss*, que indica o comprimento usado na integração do espalhamento.

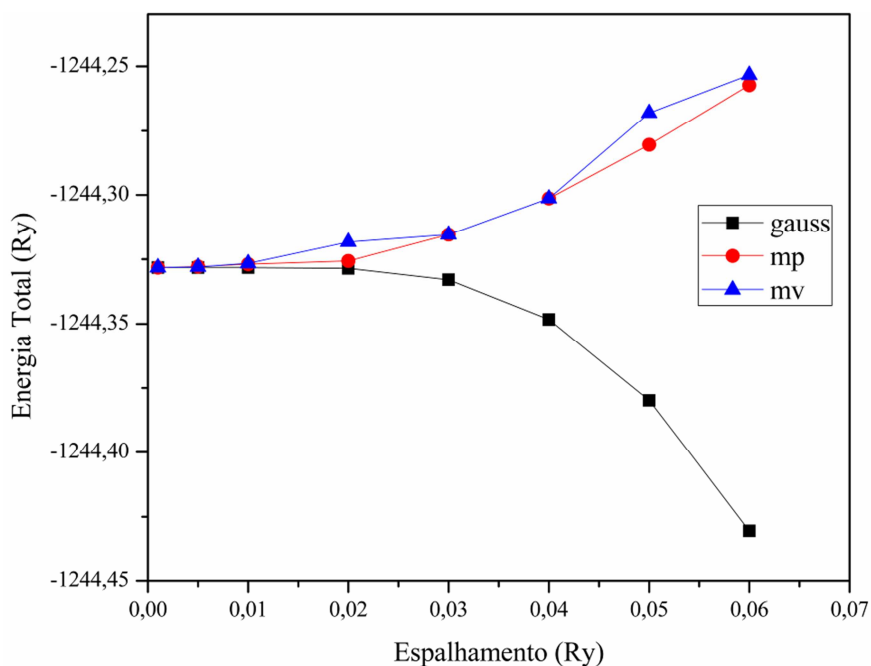


Figura 3.16: Teste de convergência do espalhamento para o cálculo de sólidos.

Nesse teste a energia total aumentou nos métodos mv e mp e diminuiu no método gaussiano com o aumento do valor de *degauss* e convergiu para o valor -1244,328 Ry para os três métodos quando o *degauss* se aproximou de 0. O espalhamento gaussiano de 0,02 Ry foi escolhido por atender a necessidade de cálculos com a melhor precisão e maior velocidade possíveis. Os dados estruturais obtidos para a otimização da estrutura da célula unitária da hematita utilizando os valores estabelecidos pelos procedimentos descritos anteriormente estão na Tabela 3.8 e 3.9. Esses valores possuem boa concordância com os valores experimentais, não diferindo de mais de 0,05 Å, que é um erro esperado mesmo em cálculos na fase gasosa. Apenas o parâmetro *c* teve um erro maior, o que pode ser justificado pelo fato de haver mais ligações ao longo de *c* que dos outros eixos e um pequeno erro nessas ligações provoca um efeito maior no parâmetro de rede. O valor calculado para a energia total foi -1244,331 Ry. A magnetização total calculada foi 0, como era esperado para um sistema antiferromagnético, e da magnetização absoluta foi $3,87 \mu_B$ por átomo de ferro, comparável ao valor de $3,44 \mu_B$

calculado por Rollmann *et.al.* [20] e levando-se em consideração as aproximações do método, o valor calculado aqui está em melhor acordo como valor experimental de 4,9 μ_B [21].

Tabela 3.8: Distâncias interatômicas da geometria otimizada da hematita.

Distâncias interatômicas/Å	Fe–O longa	Fe–O curta	Fe–Fe longa	Fe–Fe curta	O–O longa	O–O curta
Experimental [11]	2,120	1,941	2,970	2,898	3,027	2,680
Calculado (média)	2,138	1,933	2,968	2,943	3,014	2,686
Diferença	-0,018	0,008	0,002	-0,045	0,014	-0,006

A diferença global da estrutura otimizada pode ser mais bem entendida na comparação dos parâmetros de rede calculados com os dados experimentais que são apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Parâmetros de rede da geometria otimizada da hematita em estado sólido.

Parâmetros de rede/Å	a	b	c
Experimental [11]	5,0358	5,0358	13,7503
Calculado	5,0237	5,0214	13,8848
Diferença	0,0121	0,0144	-0,1345

De acordo com outros trabalhos envolvendo sólidos, a maior diferença entre os parâmetros de rede se encontra geralmente na direção c , correspondente a extensão do

volume do sólido. Este fato também pode ser observado nestes resultados, entretanto com uma diferença pequena de 0,1345 Å, o que atesta a boa qualidade desta estrutura calculada. Além disso, pôde-se observar que as ligações Fe–O curtas e longas se diferenciaram, o que não foi observado na aproximação molecular.

Devido ao custo computacional verificado nos cálculos utilizando os parâmetros determinados acima, foram feitos outros testes para analisar o quanto a diminuição desses critérios de convergência afetavam os resultados finais de estrutura e energia. Para esta nova série de testes, o número de pontos k foi reduzido para $3 \times 3 \times 1$, uma vez que esses pontos são definidos no espaço recíproco e a célula unitária da hematita possui um valor de c maior que de a e b , logo se escolheu um valor menor para o ponto k relativo a esta direção. Foram testadas otimizações de uma e de quatro células unitárias com 30 Ry de energia de corte e quatro células com 60 Ry de energia de corte para verificar o tempo gasto em uma posterior otimização de uma supercélula de quatro células unitárias. Essa supercélula é um artifício usado para isolar uma molécula de etanol e verificar sua interação com a superfície sem que haja interferência de outras moléculas de etanol próximas.

As distâncias interatômicas desses testes estão apresentadas na Tabela 3.10. Os resultados de distâncias interatômicas obtidos a partir desses testes foram bons, o que significa que é possível utilizar parâmetros menores para os cálculos posteriores da reação sem comprometer a estrutura da hematita.

Tabela 3.10: Distâncias interatômicas e parâmetros de rede obtidos nos testes do volume da hematita considerando e pontos k $3 \times 3 \times 1$.

Distâncias /Å	Fe–O		Fe–Fe		a	b	c
	média;	longa	curta	longa			
Experimental [11]	2,120	1,941	2,970	2,898	5,0358	5,0358	13,7503
1 célula 30 Ry	2,116	1,931	2,949	2,895	4,9995	4,9958	13,8001
4 células 30 Ry	2,133	1,928	2,964	2,934	5,0132	5,0108	13,8001
4 células 60 Ry	2,139	1,934	2,970	2,945	5,0250	5,0233	13,8885

A energia total por célula obtida no cálculo de 4 células (-1244,278 Ry) foi ligeiramente maior que o valor obtido no cálculo de 1 célula (-1244,327 Ry) para a mesma energia de corte. O resultado de magnetização absoluta para o sistema de uma célula foi $3,69 \mu_B$ e para o sistema de quatro células foi $3,86 \mu_B$, valor muito semelhante ao encontrado no cálculo anterior. Era esperado que os resultados dos cálculos de mesma energia de corte fossem bastante semelhantes, pois as condições são as mesmas e o fato de aumentar a célula a ser replicada não altera a característica do sistema. As pequenas diferenças encontradas provavelmente se devem ao fato de se ter escolhido uma energia de corte e uma amostragem de pontos k menor. Para a célula de maior custo computacional (4 células, 60 Ry) foi obtida uma energia total de -1244,33 Ry e uma magnetização de $3,87 \mu_B$, semelhante aos valores encontrados nos outros cálculos. Alguns valores desse cálculo se aproximaram mais e outros se afastaram mais dos valores experimentais.

Para o sistema de uma célula unitária da hematita com energia de corte de 30 Ry e pontos k ($3 \times 3 \times 1$) foi feito um cálculo de densidade de estados (DOS). Este cálculo representa os estados eletrônicos do sistema, que podem representar no estado sólido os

níveis de energia equivalente a orbitais moleculares. O cálculo nscf prévio foi feito com $(8 \times 8 \times 1)$ pontos k e ocupação tetraédrica, conforme é feito para uma posterior análise de DOS. Para obter uma maior resolução, o cálculo de DOS foi feito utilizando um *degauss* de 0,005 Ry. O gráfico obtido através do cálculo de DOS de todo o volume do sólido, tendo o nível de Fermi ajustado, está representado na Figura 3.17. O valor de *gap* de energia obtido a partir da análise do gráfico foi de 0,6 eV, que está um pouco distante do valor experimental de 2,2 eV [22]. Porém sabe-se que o método DFT pode subestimar o valor do *gap* [20]. Rollmann *et.al.* calcularam um *gap* de energia ainda menor de 0,32 eV [20]. Esses valores não são grandes o suficiente para definir a hematita como isolante. Na realidade ela pode ser considerada como um semiconductor intrínseco (sem defeito) acima de 1250 K [23]. Sua condutividade elétrica aumenta com a temperatura, sendo bem sensível à diferença de estequiometria [24].

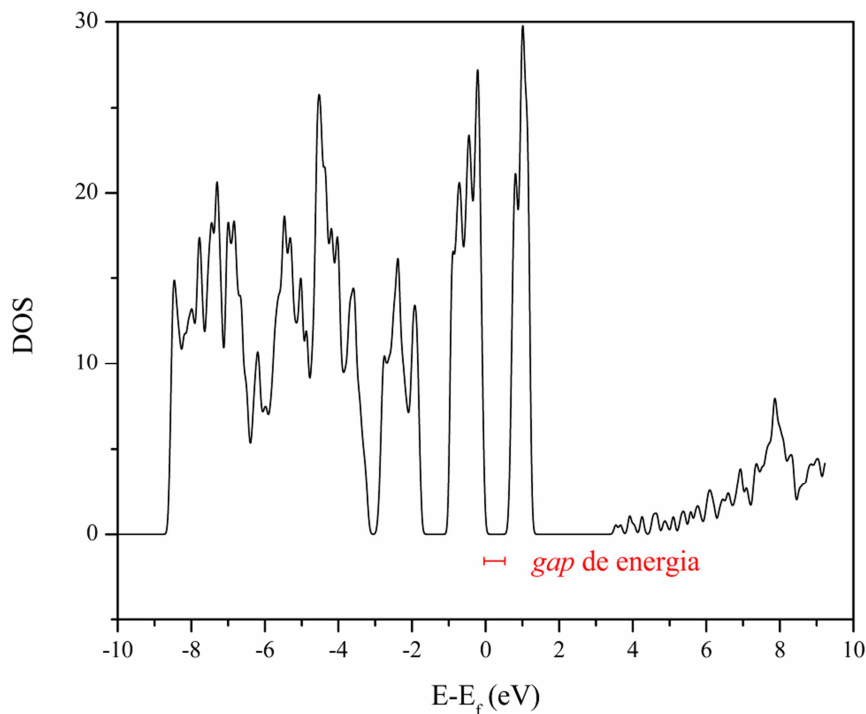


Figura 3.17: DOS do volume de uma célula unitária da hematita.

Foi realizado também um cálculo de DOS projetado sobre os átomos de ferro e oxigênio do sistema, cujo resultado está representado na Figura 3.18. Observa-se pelo gráfico que a maior parte dos estados desocupados próximos ao nível de Fermi se concentra no átomo de ferro, o que significa que este átomo está mais propício a receber densidade eletrônica através de uma ligação covalente.

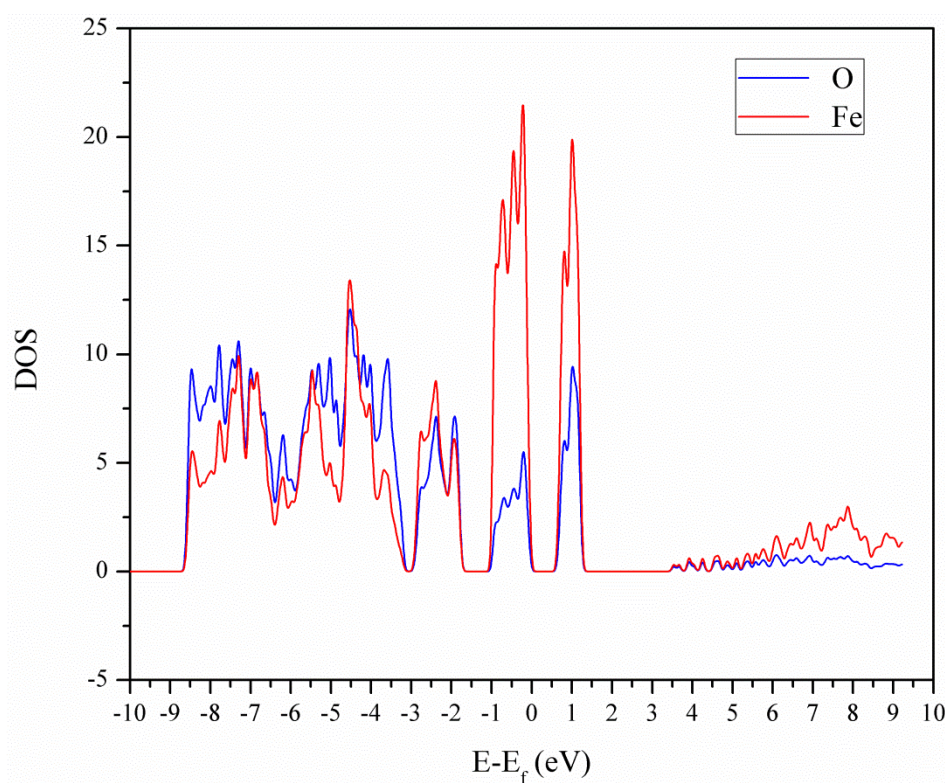


Figura 3.18: DOS projetado sobre os átomos de ferro e oxigênio da hematita.

A ideia deste trabalho é avaliar como o etanol interage quimicamente com a superfície da hematita e a etapa prioritária é entender os fenômenos de adsorção física desta molécula. O etanol é uma substância molecular, líquida à temperatura ambiente, mas estará na fase gasosa nas temperaturas em que a reação experimental foi conduzida. Logo, é possível estudar a interação de uma molécula de etanol com a superfície sem a necessidade de incluir efeitos de solvatação.

Para avaliar a interação da molécula com a superfície da hematita é necessário criar uma região de vácuo acima da superfície do sólido e isto é feito modificando a condição periódica nesta direção para o volume do sólido. A presença desta camada de vácuo sobre a superfície da hematita perturba a estrutura exposta da mesma, alterando-a. Como é necessário um grande número de ondas planas para descrever o vácuo, avaliou-se qual era o tamanho adequado desta extensão de vácuo que seja isolada o suficiente para ser considerada uma superfície e também viável do ponto de vista de recursos computacionais. Desta forma, foram realizados testes também para avaliar a extensão do vácuo de 5, 10 e 15 Å na formação da superfície (1×1). Os resultados estão apresentados na Tabela 3.11. Também foram realizados cálculos considerando a supercélula contendo 4 células unitárias da hematita (2×2), cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.12. O objetivo desses cálculos é avaliar qual sistema fornece os melhores resultados com o menor custo computacional possível variando diferentes parâmetros. Dentre as três espessuras de vácuo calculadas e as diferentes dimensões das células, as distâncias entre os átomos da superfície não variaram mais que 0,02Å. As superfícies foram otimizadas mantendo fixas as camadas atômicas de baixo e deixando as 5 camadas de cima livres (camadas Fe1, O1, Fe2, Fe3 e O2), conforme feito na referência [20] e representado na Figura 3.19a. O relaxamento da superfície causou a reconstrução da estrutura, percebida pelo abaixamento dos átomos da primeira, segunda e terceira camadas atômicas (Fe1, O1 e Fe2), além da elevação dos átomos da quarta e quinta camadas (Fe3 e O2), conforme Figura 3.19b. As energias totais calculadas para cada superfície foram -1244,016 Ry (5 Å), -1244,0143 Ry (10 Å) e -1244,0138 Ry (15 Å).

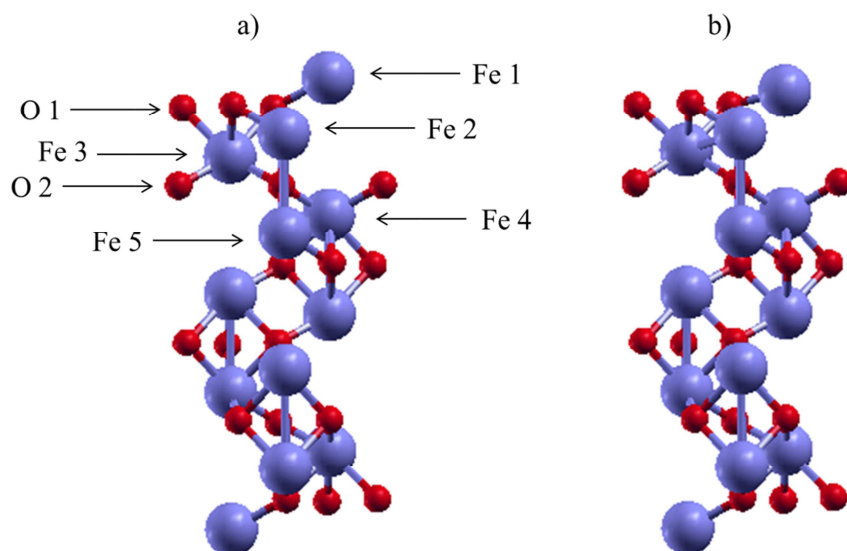


Figura 3.19: a) Camadas atômicas na superfície da hematita; b) Superfície relaxada.

Tabela 3.11: Distâncias interatômicas nas superfícies com camadas de vácuo de diferentes espessuras em uma célula unitária da hematita.

Distâncias /Å	<i>Bulk</i>	Superfície 5 Å	Superfície 10 Å	Superfície 15 Å
Fe1-O1	1,9305	1,7904	1,7914	1,7916
Fe2-O1	1,9296	1,8981	1,9006	1,9000
Curta Fe3-O2	1,9307	1,9667	1,9723	1,9710
Fe4-O2	1,9305	1,9390	1,9403	1,9405
Fe2-Fe5	2,8949	2,8786	2,8696	2,8720
Fe3-O1	2,1153	2,0679	2,0627	2,0634
Fe2-O2	2,1184	2,0974	2,0914	2,0923
Longa Fe5-O2	2,1179	2,1580	2,1586	2,1592
Fe2-Fe3	2,9515	2,9181	2,9148	2,9155

Tabela 3.12: Distâncias interatômicas nas superfícies de quatro células:

Distâncias/Å	<i>Bulk</i>	Superfície 10 Å 3×3×1	Superfície 15 Å 1×1×1
Fe1-O1	1,9305	1,7923	1,7909
Fe2-O1	1,9296	1,9033	1,8967
Curta Fe3-O2	1,9307	1,9721	1,9603
Fe4-O2	1,9305	1,9376	1,9392
Fe2-Fe5	2,8949	2,8861	2,8890
Fe3-O1	2,1153	2,0665	2,0763
Longa Fe2-O2	2,1184	2,0925	2,1055
Fe5-O2	2,1179	2,1679	2,1502
Fe2-Fe3	2,9515	2,9239	2,9215

Apesar de o custo computacional ser maior na superfície de 15Å, ela foi escolhida para prosseguir os cálculos de forma a assegurar uma distância entre as camadas e assim evitar uma interação dos produtos com a superfície acima da camada de vácuo. Foram utilizadas superfícies tanto de 1 célula como de 4. Para comparar com o *bulk*, foi realizado também um cálculo de DOS projetado para a superfície de 1 célula e vácuo de 15 Å. O gráfico obtido está apresentado na Figura 3.20 e é bem semelhante ao da Figura 3.18. Porém é possível observar uma redução do *gap* na formação da superfície devido ao aparecimento de um pico no local onde antes era vago. Isso indica o aumento da reatividade da superfície em comparação ao *bulk*.

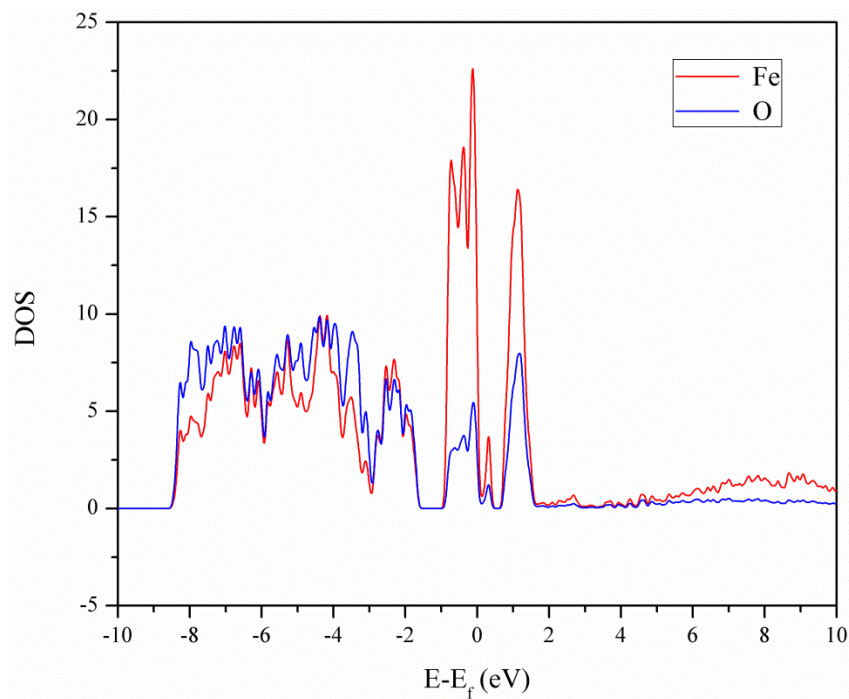


Figura 3.20: DOS projetado sobre os átomos de ferro e oxigênio da superfície de 15 Å.

O passo seguinte foi a análise da adsorção da molécula de etanol à superfície relaxada da hematita. A estrutura contendo uma molécula de etanol interagindo pelo átomo de oxigênio com a superfície da hematita de uma célula foi otimizada nos pontos k ($3 \times 3 \times 1$) e está representada na Figura 3.21. A distância obtida entre o átomo de O do etanol e o Fe da superfície foi 2,13 Å.

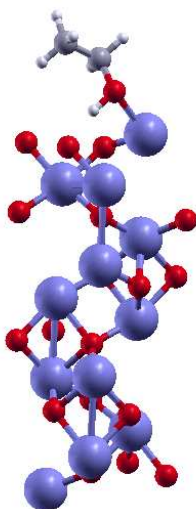


Figura 3.21: Etanol adsorvido à superfície da hematita.

A energia de adsorção do etanol na superfície da hematita foi calculada através da equação 3.3 [15]:

$$E_{adsorção} = E_{sup-adsorb} - (E_{superfície} + E_{etanol}) \quad (3.3)$$

em que $E_{sup-adsorb}$ é a energia total do sistema superfície-adsorbato, $E_{superfície}$ é a energia total da superfície e E_{etanol} a energia total do etanol livre calculada no ponto Γ . Essa energia total é a energia interna a 0 K sem contribuições entrópicas. Valores negativos de E_{ad} correspondem a adsorções estáveis [15]. A energia de adsorção E_{ad} calculada para a interação de uma molécula de etanol tanto sobre a superfície de 10 Å como de 15 Å foi -0,087 Ry, equivalente a -27,4 kcal mol⁻¹. Esse valor é menor (mais negativo) que os valores de energia de adsorção da água encontrados por Yin [15] e de adsorção de água sobre calcopirita encontrados por De Lima [25]. Para o caso da célula de hematita e etanol otimizadas no ponto Γ , a energia de adsorção foi positiva (3,81 kcal mol⁻¹). Isso mostra como os sistemas são sensíveis ao número de pontos k escolhidos. Para a adsorção do etanol na superfície de 4 células unitárias com 15 Å de vácuo calculada no ponto Γ , a energia de adsorção do etanol calculada foi -25,4 kcal mol⁻¹ e a distância entre o átomo de oxigênio do etanol e o ferro da superfície foi 2,14 Å, ou seja, um resultado semelhante ao encontrado para o cálculo em uma superfície de uma célula. Como o cálculo com a superfície maior (2×2) é consideravelmente mais caro, prosseguiu-se o estudo com a célula menor (1×1).

O grau de hidratação da superfície interfere no rendimento da reação [26], por isso foi construída uma superfície Fe-terminal da hematita com uma molécula de água adsorvida de forma dissociada segundo estrutura obtida na referência [15] para investigar a adsorção do etanol e sua desidratação. A hidratação da superfície de óxidos é vista como uma quimioadsorção dissociativa. No caso da geometria octaédrica, a

hidroxila se conecta diretamente sobre o metal enquanto que o hidrogênio remanescente ataca um oxigênio adjacente da superfície do óxido.

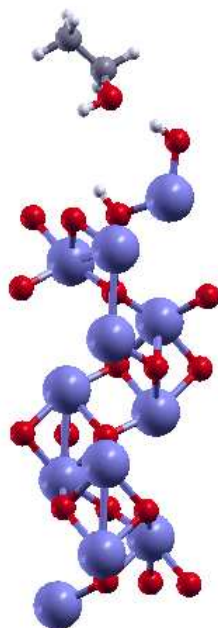


Figura 3.22: Etanol adsorvido à superfície hidratada da hematita.

A energia de adsorção da molécula de etanol na superfície hidratada da hematita calculada conforme equação 3.3 foi $-21,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, maior que a energia obtida na adsorção da superfície limpa, e a distância entre o oxigênio do etanol e o hidrogênio da hidroxila adsorvida é de $1,81 \text{ \AA}$ o que indica a formação de uma ligação de hidrogênio, que estabiliza tal interação. A estrutura otimizada está representada na Figura 3.22.

Os valores de distância Fe–O e energia de adsorção encontrados nos cálculos de estado sólido estão mais baixos que os valores encontrados com o método ONIOM, assim como as energias de interação são menores. Isto pode ser devido ao fato de que o cálculo do estado sólido inclui a periodicidade de interação, maximizando-a, além do fato de todo sistema estar sendo tratado com teoria do funcional densidade.

3.5. Modelos para o estudo do mecanismo da reação.

Ainda seguindo a metodologia de cálculos do estado sólido, cálculos de caminho da reação foram realizados com o intuito de determinar as diferenças de energia associadas às espécies envolvidas na reação, como os reagentes, o estado de transição e o produto. Neste sentido o método NEB é a estratégia utilizada para determinar os caminhos da reação por meio da DFT com ondas planas e pseudopotenciais. Conforme foi descrito no capítulo 2, nesse método as espécies se correlacionam a partir de uma constante de força de um sistema massa-mola virtual, representando assim o caminho reacional entre o reagente e o produto.

Foi feito um estudo da reação de decomposição do etanol em fase gasosa utilizando o método NEB para comparar com os resultados obtidos pelo método IRC. Esse cálculo foi feito no ponto Γ , com 25 Ry de energia de corte, colocando a molécula de etanol no interior de um cubo de 12Å de aresta. O gráfico de energia obtido está representado na Figura 3.23.

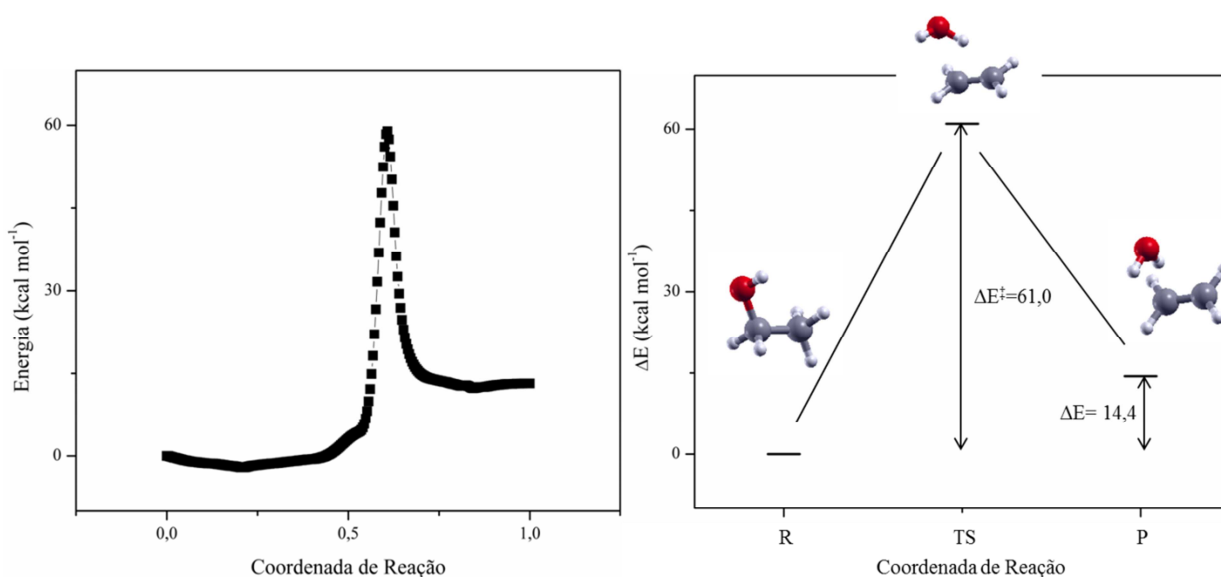


Figura 3.23: Coordenada da reação de decomposição do etanol pelo cálculo NEB.

A energia de ativação calculada por meio do gráfico da Figura 3.23 foi $61,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ e o ΔE da reação $14,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, valores semelhantes aos encontrados pelo método IRC a partir da aproximação molecular da desidratação do etanol. É possível realizar cálculos de frequências de vibração para caracterizar reagentes, produtos e estados de transição dos sistemas considerados na aproximação de ondas planas, como foi feito para a aproximação molecular. Porém esses cálculos não foram realizados neste trabalho devido ao alto custo computacional dos mesmos.

Em seguida foi realizado um cálculo NEB da reação na superfície da hematita de 15 \AA de vácuo contendo 10 imagens para as estruturas mostradas na Figura 3.24.

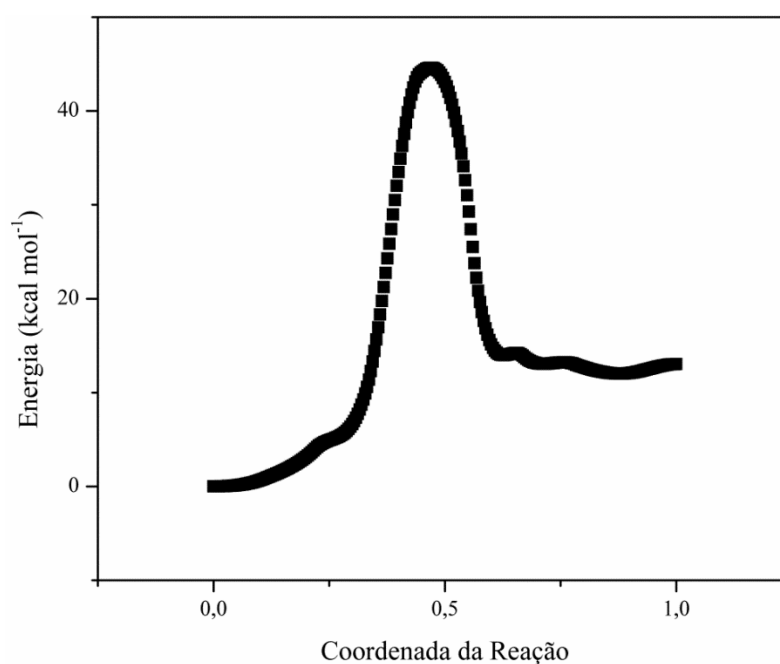


Figura 3.24: Coordenada da reação de decomposição do etanol catalisada por hematita pelo cálculo NEB.

A barreira de ativação encontrada foi $44,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ e o $\Delta E = 12,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. A Figura 3.25 mostra a barreira de energia, além das estruturas do reagente, estado de transição e produto. Essas energias são calculadas a 0K , ou seja, sem levar em conta os efeitos entrópicos. Para fazer um cálculo de energia livre de Gibbs, é necessário realizar

um cálculo de frequência do sólido, que possui alta demanda computacional e não foi feito neste trabalho. Comparando a reação unimolecular do etanol, houve uma redução de 26% na barreira de ativação, o que mostra que a hematita atua como catalisadora da reação. O fato de ΔE ser menor na reação catalisada, indica que a hematita também atua na estabilização dos produtos apesar de ainda não ser possível analisar a importância das faixas de altas temperaturas nesta reação.

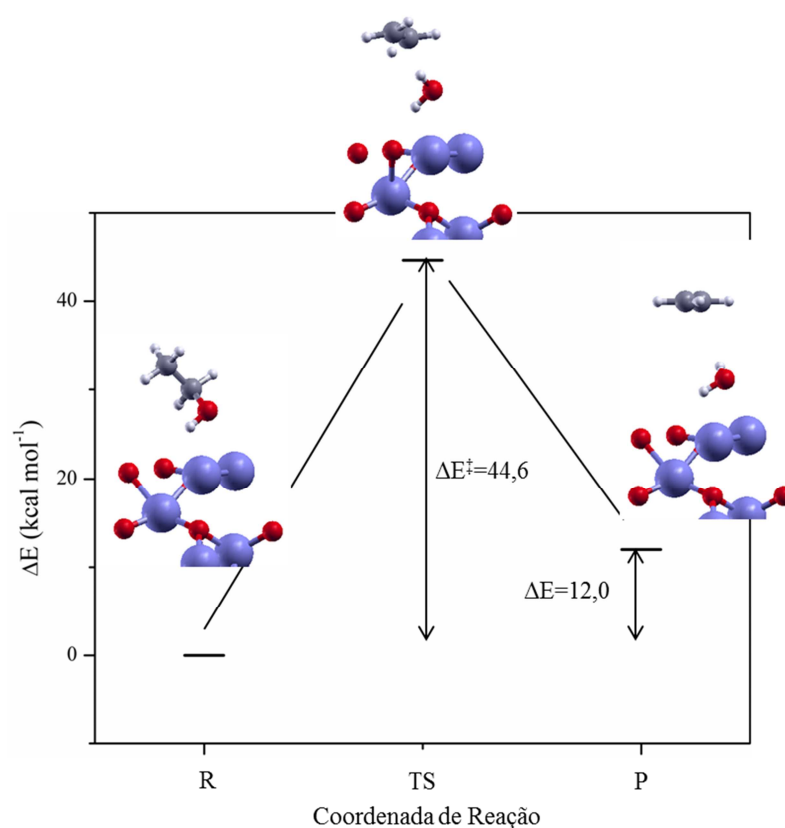


Figura 3.25: Barreira de energia da reação catalisada calculada no método NEB.

Uma comparação entre os dados energéticos da reação de desidratação do etanol nos diferentes métodos usados está presente na Tabela 3.13. É possível observar uma pequena semelhança entre eles, apesar das diferentes metodologias utilizadas. E em todos os casos a presença da hematita abaixou a barreira da reação, atuando como catalisadora.

Tabela 3.13: Comparação entre as energias em kcal mol⁻¹ obtidas nos diferentes métodos para a reação de desidratação do etanol.

Método	ΔG	ΔG^\ddagger	ΔE	ΔE^\ddagger
Aprox. Molecular, 298 K, etanol isolado	9,2	69,6	14,0	71,7
Aprox. Molecular, 298 K catalisada, ONIOM	13,9	55,7	-	-
Condições periódicas, 0K, etanol isolado			14,4	61,0
Condições periódicas, 0K,catalisada	-	-	12,0	44,6

Independente da aproximação teórica utilizada, este capítulo apresenta duas estratégias bem sucedidas para entender a atividade catalítica da hematita na desidratação do etanol. Cada metodologia apresenta vantagens específicas e o que se tentou foi aproveitar dessas características para entender o problema químico.

3.6. Referências bibliográficas:

1. Park, J.; Zhu, R.S.; Lin, M.C., *Thermal decomposition of ethanol. I. Ab Initio molecular orbital/Rice--Ramsperger--Kassel--Marcus prediction of rate constant and product branching ratios*. The Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(7): p. 3224-3231.
2. Knözinger, H.; Köhne, R., *The dehydration of alcohols over alumina: I. The reaction scheme*. Journal of Catalysis, 1966. **5**(2): p. 264-270.
3. Dabrowski, J.E.; Butt, J.B.; Bliss, H., *Monte carlo simulation of a catalytic surface: Activity and selectivity of γ -alumina for dehydration*. Journal of Catalysis, 1970. **18**(3): p. 297-313.
4. Herzberg, G. *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. 1966; Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/exp2.asp#1966Herzberg>. Acesso em 02/12/2011.
5. Oliveira, A.A.d.S., *Compósitos Anfifílicos Magnéticos obtidos a partir do Crescimento de Nanotubos/Nanofibras de Carbono em Lama Vermelha e suas Aplicações na Formação e Quebra de Emulsões*, in ICEX-Departamento de Química. 2010, UFMG.
6. Butkovskaya, N.I.; Zhao, Y.; Setser, D.W., *Decomposition of Chemically Activated Ethanol*. The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(42): p. 10779-10786.
7. Yamabe, T.; Koizumi, M.; Yamashita, K.; Tachibana, A., *Reaction ergodography for unimolecular decomposition of ethanol*. Journal of the American Chemical Society, 1984. **106**(8): p. 2255-2260.
8. Knözinger, H.; Köhne, R., *The dehydration of alcohols over alumina: I. The reaction scheme*. Journal of Catalysis, 1966. **5**(2): p. 264-270.
9. Marinov, N.M., *A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation*. International Journal of Chemical Kinetics, 1999. **31**(3): p. 183-220.
10. Li, J.; Kazakov, A.; Dryer, F.L., *Experimental and Numerical Studies of Ethanol Decomposition Reactions*. The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(38): p. 7671-7680.

11. Pailhé, N.; Wattiaux, A.; Gaudon, M.; Demourgues, A., *Impact of structural features on pigment properties of α -Fe₂O₃ haematite*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(10): p. 2697-2704.
12. Rappe, A.K., Casewit, C.J.; Colwell, K.S.; Goddard, W.A.; Skiff, W.M., *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. Journal of the American Chemical Society, 1992. **114**(25): p. 10024-10035.
13. Stewart, J., *Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements*. Journal of Molecular Modeling, 2007. **13**(12): p. 1173-1213.
14. Cornell, R.M.; Schwertmann, U., *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2003, Weinhei: John Wiley.
15. Yin, S.; Ma, X.; Ellis, D.E., *Initial stages of H₂O adsorption and hydroxylation of Fe-terminated α -Fe₂O₃(0001) surface*. Surface Science, 2007. **601**(12): p. 2426-2437.
16. Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G.L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Dal Corso, A.; Gironcoli, S.; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A.P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R.M., *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(39): p. 395502.
17. <http://www.quantum-espresso.org>. Acesso em 05/10/2011.
18. Methfessel, M.; Paxton, A.T., *High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals*. Physical Review B, 1989. **40**(6): p. 3616-3621.
19. Marzari, N.; Vanderbilt, D.; De Vita, A.; Payne, M.C., *Thermal Contraction and Disorder of the Al(110) Surface*. Physical Review Letters, 1999. **82**(16): p. 3296-3299.
20. Rollmann, G.; Rohrbach, A.; Entel, P.; Hafner, J., et al., *First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite*. Physical Review B, 2004. **69**(16): p. 165107.

21. Krén, E.; Szabó, P.; Konczos, G., *Neutron diffraction studies on the (1-x) Fe₂O₃ – xRh₂O₃ system*. *Physics Letters*, 1965. **19**(2): p. 103-104.
22. Gilbert, B.; Frandsen, C.; Maxey, E.R.; Sherman, D.M., *Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft x-ray spectroscopy*. *Physical Review B*, 2009. **79**(3): p. 035108.
23. Mochizuki, S., *Electrical conductivity of α -Fe₂O₃*. *Physica Status Solidi (a)*, 1977. **41**(2): p. 591-594.
24. Gardner, R.F.G.; Sweett, F.; Tanner, D.W., *The electrical properties of alpha ferric oxide—II.: Ferric oxide of high purity*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963. **24**(10): p. 1183-1196.
25. De Lima, G.F.; de Oliveira, C.; de Abreu, H.A.; Duarte, H.A., *Water Adsorption on the Reconstructed (001)Chalcopyrite Surfaces*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(21): p. 10709-10717.
26. Dabrowski, J.E.; Butt, J.B.; Bliss, H., *Monte Carlo simulation of a catalytic surface: Activity and selectivity of γ -alumina for dehydration*. *Journal of Catalysis*, 1970. **18**(3): p. 297-313.

4. Conclusões

A ideia deste trabalho surgiu da necessidade de entender o mecanismo de catálise da hematita na desidratação do etanol como primeira etapa do procedimento experimental de produção de nanoestruturas de carbono. A reação de desidratação do etanol produzindo eteno e água foi então estudada a partir de métodos de química computacional de duas formas diferentes (isolada em fase gasosa e sobre a superfície da hematita) por meio de dois métodos diferentes (abordagem molecular e utilizando condições periódicas de contorno para o estado sólido). Ambos os métodos possuem vantagens e desvantagens, porém os resultados encontrados em ambos foram bons.

Pela aproximação molecular, a reação de desidratação do etanol unimolecular foi estudada inclusive avaliando o efeito da temperatura. A 298 K os produtos são energeticamente instáveis em relação aos reagentes e a reação somente se torna espontânea a partir de 750K. Já o cálculo da constante de velocidade mostrou que a reação é relativamente lenta com barreiras altas.

Partindo para o sistema incluindo o catalisador por meio do método ONIOM, os resultados de energia de adsorção do etanol à superfície da hematita mostram uma interação fraca e no estudo da reação observou-se um abaixamento de 20% na energia de ativação em relação ao sistema não catalisado, o que indica que a hematita atuou como catalisadora da reação. Porém os produtos permaneceram instáveis energeticamente. Uma futura investigação da reação catalisada em diferentes temperaturas, como foi feito para o etanol em fase gasosa, poderia avaliar a temperatura em que a reação se torna espontânea, o que será feito em trabalhos futuros.

Através do método de ondas planas, a hematita sólida foi simulada e os resultados obtidos possuem boa concordância com outros estudos teóricos, apesar de as

propriedades eletromagnéticas diferirem um pouco dos valores experimentais. A estrutura otimizada utilizando esse método ficou muito próxima da estrutura de raios X da hematita. Nesse aspecto os resultados para estado sólido foram melhores que os resultados da abordagem molecular, pois o cálculo de sólidos considera o cristal infinito e não sofre influência do efeito das bordas como no tratamento molecular.

Também foi caracterizada a superfície 001 Fe-terminal da hematita, que sofre uma modificação pequena nas camadas atômicas devido à relaxação dos átomos da superfície que possuem interface com o vácuo. Comprovou-se, através da energia de adsorção negativa ($-27,4 \text{ kcal mol}^{-1}$), que o etanol sofre adsorção física nessa superfície. Apesar de constar na literatura que a presença da água na superfície favorece a reação de desidratação para a superfície da alumina, a energia de adsorção do etanol na superfície considerada na orientação estudada foi mais fraca que na superfície lisa. Não foi avaliado neste trabalho, mas a presença de defeitos na superfície também pode afetar o resultado, levando a uma maior reatividade da mesma.

Para a reação de desidratação do etanol em fase gasosa, foram encontrados resultados energéticos próximos em ambas as metodologias. A reação de desidratação sobre a superfície da hematita abaixou a barreira de ativação de 26% em relação ao cálculo feito para a molécula de etanol em fase gasosa, o que mostra a atuação da hematita atua como catalisadora da reação, mesmo sem avaliar o efeito da temperatura. Observou-se também com os cálculos em estado sólido que a reação é energeticamente desfavorável a 0 K, como era esperado. Um cálculo para inclusão do efeito da temperatura é possível de ser feito através da análise das frequências vibracionais dos compostos, porém é bastante caro computacionalmente e será feito posteriormente.

A parte termodinâmica é afetada pelas restrições metodológicas do sistema. Na aproximação molecular, as moléculas são vislumbradas como isoladas, e ao contemplar

os efeitos da temperatura e pressão, permite-se a elas o movimento vibracional, e compara-se este estado à fase gasosa. A partir daí, o formalismo da termodinâmica estatística atua sobre os estados vibracionais do sistema, e nos permite encontrar as funções do estado como energia livre de Gibbs, entalpia e entropia. No caso do tratamento do estado sólido, as interferências de pressão podem ser negligenciadas, e assim, a entalpia se equipara à energia interna do sistema e a energia de Gibbs se iguala à energia livre de Helmholtz.

É esperado que o aumento da temperatura do sistema reacional altere também a estrutura da superfície do catalisador. Assim os valores experimentais para a energia de ativação são difíceis de serem conseguidos.

Apesar das limitações dos métodos computacionais abordados aqui, entende-se que este trabalho valeu-se das vantagens de cada um no propósito cumprido de prover um maior entendimento da ação catalítica da hematita.

5. Apêndice: Produção Científica durante o período (2010-2012):

5.1. Participações em eventos científicos:

Theoretical Study of Ethanol Oxidation Catalyzed by Hematite.

SILVA, J. C. M.; LOPES, J.F.; DE ALMEIDA, W. B.

XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica.

5.2. Artigos Científicos:

Theoretical Study of Ethanol Dehydration Catalyzed by Hematite Models.

SILVA, J. C. M.; LOPES, J.F.; DE ALMEIDA, W. B.

Artigo em preparação

Ethanol Dehydration Catalyzed by Hematite: A Solid State Approach.

SILVA, J. C. M.; LOPES, J.F.; DE ALMEIDA, W. B.

Artigo em preparação