

Estudo Teórico do Processo de Adsorção e
Dessulfurização do Tiofeno e seus Derivados
Hidrogenados sobre Carbetos e Nitretos de Nióbio e
Vanádio: Implicações para o Mecanismo de
Dessulfurização

Eugenio Furtado de Souza

Tese de Doutorado desenvolvida no Programa de Pós-Graduação em Química
do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro sob orientação dos
Professores

Ricardo Bicca de Alencastro

Teodorico de Castro Ramalho

Rio de Janeiro
Dezembro de 2014

S729 Souza, Eugenio Furtado de.

Estudo Teórico do Processo de Adsorção e Dessulfurização do Tiofeno e seus Derivados Hidrogenados sobre Carbetos e Nitretos de Nióbio e Vanádio: Implicações para o Mecanismo de Hidrodessulfurização / Eugenio Furtado de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/

IQ, 2014. xv ; 191 f. : il.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

Orientadores: Ricardo Bicca de Alencastro e Teodorico de Castro

Ramalho.

1.Carbeto, 2. Nitreto, 3. Nióbio, 4.Vanádio, 5.DFT 6. Dessulfurização do Tiofeno,

I. Alencastro, Ricardo Bicca de. II. Ramalho, Teodorico de Castro. III.

Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Química. IV.Título.

CDD: 546.542

Esta tese foi realizada sob a orientação dos professores Ricardo Bicca de Alencastro e Teodorico de castro Ramalho com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

Crianças que recebem educação digna, atenção e bons exemplos se tornam adultos e cidadãos decentes, que não roubam, não matam e que não destroem florestas por pura ganância.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de expressar a minha mais sincera gratidão ao povo brasileiro que, apesar de tudo, permitiu que realizássemos este trabalho, em nome do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

À minha família, em especial a minha mãe, por todo o suporte e carinho, nas horas boas e nos momentos mais difíceis. A gente se fala lá em casa. Obrigado!

Agradeço imensamente a oportunidade de poder trabalhar com o Professor Teodorico Ramalho durante os últimos oito anos. Nunca me esquecerei de tudo o que aprendi com você, que é uma inspiração como pesquisador e professor, mas, principalmente, como ser humano. Lembra do “resumo” de seis páginas escrito a mão para o encontro em São João Del Rei? Pois, é. Tudo começou ali.

Não tenho palavras para expressar a minha gratidão ao Professor Ricardo Bicca de Alencastro, por todas as oportunidades que me deu e por tudo o que pude aprender com ele. O Professor sempre fez questão que seus alunos tivessem a melhor estrutura de trabalho e não mediu esforços para isso. Sempre tive o seu apoio, pois a “ciência é uma só”, e aprendemos muito. Conviver com o senhor todos os dias me faz tentar ser um profissional e uma pessoa melhor.

Aos colegas de trabalho e grandes amigos do LabMMol e do IQ, de hoje, de ontem e de amanhã. Quero continuar aprendendo e me divertindo com vocês.

Aos membros da banca pela valorosa contribuição.

Aos amigos de sempre, espalhados por este mundão. Infelizmente perdemos o contato, mas vocês têm um lugar especial no meu coração. Obrigado!

A Força que mantém o universo em constante evolução, que não tem nome, cor, preconceitos, forma, endereço... É uma alegria poder, conscientemente, apreciar os resultados de parte dessa evolução, mesmo em fase avançada de destruição (por nossas próprias mãos), e mesmo que por tão pouco tempo... Muito para agradecer e muito pouco para pedir.

Para Beatriz. A pessoa mais especial que conheço.

*“O único meio de diminuir o número de maníacos, se restarem,
é submeter essa doença do espírito ao regime da razão,
que esclarece lenta, mas inexoravelmente, os homens .”*

Voltaire

RESUMO

Nesta tese estudamos através de cálculos teóricos em nível DFT periódico os processos de adsorção e dessulfurização do tiofeno e seus derivados hidrogenados sobre a superfície (001) de nitretos e carbeto de nióbio e vanádio. Para as reações de dessulfurização foram considerados dois mecanismos distintos: 1) Através da reação direta (DDS); 2) Através do caminho envolvendo uma pré-hidrogenação (HYD). Os estudos teóricos foram baseados em pseudopotenciais do tipo ultrasoft, sendo os estados eletrônicos de valência expandidos em ondas-planas. Todos os cálculos foram realizados com o auxílio do pacote Quantum-ESPRESSO. Para entendermos o papel de cada uma das superfícies no processo de dessulfurização, várias posições iniciais de adsorção foram testadas, sendo as mais estáveis energeticamente utilizadas nos estudos posteriores que envolveram separação do enxofre da molécula de tiofeno. Foi observado que o tiofeno adsorve preferencialmente em uma configuração do tipo η^5 sobre a superfície do nitreto de nióbio, interagindo através do seu sistema π , enquanto que sobre as superfícies de carbetos de vanádio e nióbio e sobre nitreto de vanádio, o tiofeno adota uma configuração do tipo η^1 . Baseados em estudos NEB (nudged elastic band), nossos resultados sugerem que para as superfícies estudadas o processo de ataque do hidrogênio ao anel, com conseqüente formação de hidro-derivados de tiofeno, não leva a uma preferência pelo mecanismo HYD para a dessulfurização, semelhante ao que acontece com superfícies nobres de Pt. Além disso, também avaliamos a estrutura eletrônica das superfícies antes e depois do processo de adsorção. Os nossos resultados, apresentados nesta tese, mostram boa concordância com dados experimentais disponíveis na literatura.

ABSTRACT

In this thesis we present a periodic DFT-based calculations on the thiophene adsorption and reaction pathways over niobium and vanadium carbide and nitride cubic face-centered (001) surfaces by considering both direct (DDS) and hydrogenating (HYD) routes for further desulfurization reactions and evaluate the implications for the mechanism of desulfurization. The theoretical studies were based on ultrasoft pseudopotentials and a plane-wave basis set, and were performed with the help of the open-source Quantum-ESPRESSO package. In order to understand the role of both surfaces in the adsorption and desulfurization process various starting configurations for the adsorbed thiophene were tested and the energetically most stable were used in bond breaking studies. It was observed that thiophene adsorbs preferentially in a η^5 configuration by interacting with the nitride surface through its π -structure, whereas on the niobium and vanadium carbides and vanadium nitride surfaces thiophene was found to prefer a tilted and normal η^1 configuration, respectively. Overall, based on nudged elastic band (NEB) studies our results suggest that the ring hydrogenation does not necessarily lead to a preference for the HYD pathway of thiophene desulfurization. Furthermore, surface and electronic structure effects were also evaluated.

LISTA DE SIGLAS

TMCN – carbetos e nitretos de metais de transição
DFT – Teoria do Funcional de Densidade
DRX –Difração de raios-x
GGA – Aproximação do gradiente generalizado
HDS – Hidrodessulfurização
HDT – Hidrotratamento
LDA – Aproximação da densidade local
MQ – Mecânica Quântica
ppm – partes por milhão
QC – Química Computacional
TPR –Reação com programação de temperatura
WC – *Tungsten Carbide*– Carbetos de tungstênio
XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
THT - Tetrahidrotiofeno
DDS – Dessulfurização direta
HYD – Hidrogenação prévia do anel tiofênico
NEB – Nudged Elastic Band
DOS – Density of States
PDOS – Projected Density of States
SCF – Self Consistent Field
ES – Equação de Schrödinger
HF – Método Hartree-Fock
CE – Efeitos de correlação e troca
TDF – Modelo Thomas-Fermi-Dirac
XC – Potencial de correlação e troca
PBE – Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof
B3LYP – Funcional de Becke, Lee, Young e Parr
TS – Estado de Transição (*Transition State*)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Alguns organosulfurados comumente presentes nas frações do petróleo e suas reatividade relativas.....	23
Figura 2 - Variação no limite de enxofre na gasolina a partir de 1998.....	24
Figura 3 - Algumas estruturas propostas para os catalisadores NiMoS/Al ₂ O ₃ e CoMoS/Al ₂ O ₃	26
Figura 4 - Mecanismos propostos para a dessulfurização do tiofeno <i>via</i> quebra da ligação S-C (mecanismo DDS) e <i>via</i> hidrogenação prévia da ligação S-C (mecanismo HYD).....	28
Figura 5 - Estrutura cúbica de face centrada, tipicamente encontrada em carbetos e nitretos de vanádio e nióbio. As esferas prateadas representam os sítios metálicos, enquanto que as amarelas indicam os sítios não metálicos. Os destaques em vermelho mostram a superfície formada pela face (001)	31
Figura 6 - Estruturas cristalinas geralmente adotadas por carbetos e nitretos de metais de transição	43
Figura 7 - Estruturas cristalinas geralmente adotadas por carbetos e nitretos de metais de transição	49
Figura 8 - A figura ilustra o efeito causado pela contração da banda “d”, mediante a formação de um carbeto ou nitreto de metal de transição (TMCN). No caso, houve uma redistribuição da densidade de estados (DOS) na região próxima ao nível de Fermi. A figura não possui escala.....	52
Figura 9 - Relação histórica entre o avanço da teoria e do experimento	58
Figura 10 - A Escada de Jacó da DFT e alguns exemplos de funcionais de cada.....	67
Figura 11- (A) Cella unitária cúbica. Em destaque os vetores que geram a rede de <i>Bravais</i> ; (B) Rede cúbica de corpo centrado. Em destaque os geradores da rede.....	70
Figura 12 - Exemplo de estrutura de bandas calculada por DFT. As linhas pretas representam as bandas de valência e as linhas vermelhas representam as bandas de condução do silício. O espaço vazio entre elas é chamado de <i>gap</i>	72

Figura 13 - Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada. O destaque em vermelho mostra alguns pontos de alta simetria.....	74
Figura 14 - – Esquema que expõe o procedimento computacional geralmente usado para o cálculo de energia total em sistemas periódicos.....	77
Figura 15 - Representação da forma de uma função de onda <i>all-electron</i> (ψ^{AE}) e de uma pseudo-função (ψ^{PS}) para estados de valência.....	79
Figura 16 (A) Supercélula representando uma superfície de um sólido; B) Supercélula que representa uma molécula isolada.....	83
Figura 17 - Mostra ilustra as três aproximações mais utilizadas na modelagem de catalisadores. No caso, as esferas representam um sistema monometálico com estrutura <i>fcc</i>	84
Figura 18 - Cella unitária cúbica de face centrada – <i>fcc</i> . Todos os compostos estudados nesta tese apresentam esse tipo de estrutura. A esfera de cor ciano representa o metal, enquanto a de cor azul representa o não-metal.....	90
Figura 19 - Supercélula representando uma superfície do tipo p(2x2) utilizada na realização dos cálculos. Na parte inferior, as esferas prateadas representam os metais e as amarelas os não-metais. Em destaque na parte superior está uma representação da molécula de tiofeno.....	92
Figura 20 - Configurações relativas às posições iniciais da molécula de tiofeno sobre as superfícies de carbeto e nitreto de nióbio.....	94
Figura 21 - Configurações, inicial (painel da esquerda) e otimizada (painel da direita), da estrutura mais estável do complexo de adsorção Tio@NbC(001). A configuração inicial refere-se à posição 1 (η^1) (ver Fig. 20)	100
Figura 22 - Configurações, inicial (painel da esquerda) e otimizada (painel da direita), da estrutura mais estável do complexo de adsorção Tio@NbN(001). A configuração inicial refere-se à posição 5 (η^5) (ver Fig. 1)	107
Figura 23 - Densidade de Estados (DOS) para as superfícies de nitreto de nióbio e para o tiofeno (NbN_{clean} and Th_{gas}) antes e depois do processo de adsorção ocorrer. Foi considerada a estrutura energeticamente mais estável (ver Figura 22). A escala de energia é referenciada pelo nível de Fermi (E_F) localizado em 0 eV.....	110

Figura 24 - Densidade de Estados Projetada (PDOS) nos estados N 2p dos átomos de nitrogênio selecionados na primeira camada da superfície do nitreto de nióbio antes e depois do processo de adsorção (o tiofeno é mostrado para maior clareza). A escala de energia é referenciada pelo nível de Fermi (E_F) localizado em 0 eV.....	111
Figura 25 - Densidade de Estados Projetada (PDOS) nos estados Nb 4d dos átomos de nióbio selecionados na primeira camada da superfície do nitreto de nióbio antes e depois do processo de adsorção (o tiofeno é mostrado para maior clareza). A escala de energia é referenciada pelo nível de Fermi (E_F) localizado em 0 eV.....	112
Figura 26 - Densidade de Estados (DOS) para as superfícies de carbeto de nióbio e para o tiofeno (NbC_{clean} and Th_{gas}) antes e depois do processo de adsorção ocorrer. Foi considerada a estrutura energeticamente mais estável (ver Figura 21)	114
Figura 27 - Densidade de Estados Projetada (PDOS) nos estados C 2p dos átomos de carbono selecionados na primeira camada da superfície do carbeto de nióbio antes e depois do processo de adsorção (o tiofeno é mostrado para maior clareza). A escala de energia é referenciada pelo nível de Fermi (E_F) localizado em 0 eV.....	115
Figura 28 - Densidade de Estados Projetada (PDOS) nos estados Nb 4d dos átomos de nióbio selecionados na primeira camada da superfície do carbeto de nióbio antes e depois do processo de adsorção (o tiofeno é mostrado para maior clareza). A escala de energia é referenciada pelo nível de Fermi (E_F) localizado em 0 eV.....	115
Figura 29 – Superfície de contorno que mostra a densidade de carga diferencial ($\Delta\rho$ correspondente a $\pm 0,003 e/\text{Å}^3$) para a interação entre a molécula de tiofeno e a superfície $NbN(001)$. As cores azul e vermelha representam diferenças de densidade negativas (depleção) e positivas (acumulação), respectivamente.....	117
Figura 30 - Superfície de contorno que mostra a densidade de carga diferencial para a interação entre a molécula de tiofeno e a superfície $NbC(001)$. As condições são as mesmas da Figura.....	118
Figura 31 - Caminho de dissociação da molécula H_2 . O mesmo caminho foi considerado para ambas as superfícies (carbeto e nitreto), visto que o sítio metálico foi encontrado como sendo o mais estável energeticamente. As esferas de cor ciano representam os sítios metálicos, enquanto que as de cor Preta representam os não-metais (C ou N)	121

Figura 32 – Vista lateral e frontal do complexo de adsorção formado pela interação entre o 2-monohidrotiofeno (2-MHTio) e a superfície (001) do carbeto de nióbio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å) bem como o ângulo de inclinação (em graus) entre o anel molecular e a superfície.....123

Figura 33 - Vista lateral e frontal do complexo de adsorção formado pela interação entre o 2,5-dihidrotiofeno (2,5-DHTio) e a superfície (001) do carbeto de nióbio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å) bem como o ângulo de inclinação (em graus) entre o anel molecular e a superfície.....124

Figura 34 - Visão lateral e frontal do complexo de adsorção formado pela interação entre o 2-monohidrotiofeno (2-MHTio) e a superfície (001) do nitreto de nióbio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å) bem como o ângulo de inclinação (em graus) entre o anel molecular e a superfície.....126

Figura 35 - Vista lateral e frontal do complexo de adsorção formado pela interação entre o 2,5-dihidrotiofeno (2,5-DHTio) e a superfície (001) do nitreto de nióbio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å) bem como o ângulo de inclinação (em graus) entre o anel molecular e a superfície.....127

Figura 36 - Caminho de reação e perfil relativo de energia para o processo de dessulfurização direta (DDS) da molécula de tiofeno sobre a superfície (001) do carbeto de nióbio. O referencial de energia é o complexo de adsorção Tio@NbC(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{DDS-Carb}$), intermediário e produto final.....129

Figura 37 - Diagrama de energia para o processo de dessulfurização da molécula de tiofeno pré-hidrogenada (2-MHTio) sobre a superfície (001) do carbeto nióbio, através do mecanismo HYD. O referencial de energia é o complexo de adsorção 2-MHTio@NbC(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{HYD-1-Carb}$), intermediário e produto final.....131

Figura 38 - Diagrama de energia para o processo de dessulfurização da molécula de tiofeno duplamente hidrogenada (2,5-DHTio) sobre a superfície (001) do carbeto de nióbio, através do mecanismo HYD. O referencial de energia é o complexo de adsorção 2,5-DHTio@NbC(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{HYD-2-Carb}$), intermediário e produto final.....132

- Figura 39** - Caminho de reação e perfil relativo de energia para o processo de dessulfurização direta (DDS) da molécula de tiofeno sobre a superfície (001) do nitreto de nióbio. O referencial de energia é o complexo de adsorção Tio@NbN(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{DDS-Nitr}$), intermediário e produto final.....133
- Figura 40** - Diagrama de energia para o processo de dessulfurização da molécula de tiofeno pré-hidrogenada (2-MHTio) sobre a superfície (001) do nitreto nióbio, através do mecanismo HYD. O referencial de energia é o complexo de adsorção 2-MHTio@NbC(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{HYD-1-Carb}$), intermediário e produto final.....134
- Figura 41** - Diagrama de energia para o processo de dessulfurização da molécula de tiofeno duplamente hidrogenada (2,5-DHTio) sobre a superfície (001) do nitreto de nióbio, através do mecanismo HYD. O referencial de energia é o complexo de adsorção 2,5-DHTio@NbC(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{HYD-2-Carb}$), intermediário e produto final.....136
- Figura 42** - Configuração energeticamente mais estável para o complexo de adsorção Tio@VN(001)142
- Figura 43** - Configuração energeticamente mais estável para o complexo de adsorção Tio@VC(001)148
- Figura 44** - Densidade projetada de estados eletrônicos (PDOS) para as superfícies de nitreto de vanádio e para o tiofeno antes ($VN_{(001)}$ e Ti_{gas}) e depois do processo de adsorção. Foi considerado o complexo de adsorção mais estável.....152
- Figura 45** - Densidade projetada de estados eletrônicos (PDOS) para as superfícies de carbetto de vanádio e para o tiofeno antes ($VC_{(001)}$ e Ti_{gas}) e depois do processo de adsorção. Foi considerado o complexo de adsorção mais estável.....154
- Figura 46** - Densidade de carga diferencial ($\Delta\rho$ correspondente a +/-0,003 e/Å³) para a interação entre a molécula de tiofeno e as superfícies VN(001) (A) e VN(001) (B). O código de cores indica que as regiões em azul e vermelho representam diferenças de densidade negativas (depleção) e positivas (acumulação), respectivamente.....157
- Figura 47** - Diagrama de energia da dessulfurização do tiofeno via DDS sobre a superfície (001) do carbetto vanádio. O referencial de energia é o complexo de adsorção Tio@VC(001). As inserções representam as

possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{DDS-VC}$), intermediário e produto final.....159

Figura 48 - Perfil relativo de energia para o processo de dessulfurização direta (DDS) do tiofeno sobre a superfície (001) do nitreto de vanádio. A referência de energia é o Tio@VN(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{DDS-VN}$), intermediário e produto final.....162

Figura 49 - Complexo de adsorção formado pela interação entre o 2-Monohidrotiofeno (2-MHTio) com as superfícies de carbeto (A) e nitreto (B) de vanádio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å) e os ângulos de inclinação (em graus) entre o anel molecular e a superfície (A)164

Figura 50 - Complexo de adsorção formado pela interação entre o 2,5-hidrotiofeno (2,5-DHTio) e a superfície (001) do carbeto de vanádio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å)165

Figura 51 - Adsorção dissociativa do hidrogênio sobre a superfície (001) do carbeto e do nitreto de vanádio.....167

Figura 52 - Perfil de energia para o processo de dessulfurização via mecanismo HYD do 2,5-DHTio sobre a superfície VN(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{HYD-VN}$), intermediário e produto final.....172

Figura 53 - Perfil de energia para da dessulfurização *via* mecanismo HYD do 2,5-DHTio sobre a superfície (001) do carbeto de vanádio. As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{HYD-VC}$), intermediário e produto final.....173

Figura 54 – Esquema simplificado para o desenvolvimento de catalisadores.....178

Figura 55 – A) Nitreto de nióbio; B) Carbeto de Nióbio. As esferas vermelhas indicam o sítio metálico que foi substituído por Co, Mo ou W. As esferas azuis representam os nitrogênios nitrídicos, enquanto as esferas de cor cinza correspondem aos carbonos carbídicos. As setas pretas indicam os não-metais que foram retirados para criação de um sítio de vacância.....181

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Temperaturas médias para a preparação industrial de alguns carbeto e nitreto de metais de transição (TMCNs)	40
Tabela 2 - Métodos comumente empregados na preparação TMCNs.....	41
Tabela 3 - Distâncias metal-metal (Å) estimadas para diversos compostos.....	44
Tabela 4 - Progressão estrutural de alguns metais de transição e seus TMCNs.....	45
Tabela 5 - Algumas propriedades dos metais V e Nb e de seus carbeto e nitreto.....	48
Tabela 6 - Energias de adsorção para as vinte estruturas Tio@NbC/NbN avaliadas. Os valores em negrito indicam os sistemas energeticamente mais estáveis.....	101
Tabela 7 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) para a molécula de tiofeno nas fases livre e adsorvida. Os valores nos parênteses assinalam os desvios relativos aos números de onda calculados para o tiofeno livre.....	103
Tabela 8 - Parâmetros energéticos (eV) e geométricos (Å) dos complexos de adsorção (VC), estados de transição (TS), intermediários (IR) e estados finais de adsorção (EF)	104
Tabela 9 - Parâmetros energéticos (eV) e geométricos (Å) dos complexos de adsorção (VN), estados de transição (TS), intermediários (IR) e estados finais de adsorção (EF).....	144
Tabela 10 - Energias de adsorção para as vinte estruturas Tio@VC/VN avaliadas. Os valores em negrito indicam os sistemas energeticamente mais estáveis.....	146
Tabela 11 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) para a molécula de tiofeno nas fases livre e adsorvida sobre o nitreto e o carbeto de vanádio. Os valores nos parênteses assinalam os desvios relativos aos números de onda calculados para o tiofeno livre.....	150
Tabela 12 - Energia de adsorção, E_{ads} , e energias de ativação para a primeira, E_{a}^1 , e para a segunda etapas, E_{a}^2 , (quebra das ligações S-C) da dessulfurização sobre o carbeto de nióbio.....	183
Tabela 13 - Energia de adsorção, E_{ads} , e energias de ativação para a primeira, E_{a}^1 , e para a segunda etapas, E_{a}^2 , (quebra das ligações S-C) da dessulfurização sobre o nitreto de nióbio.....	184

***“Temos que reafirmar que a
essência da ciência está no
amor ao conhecimento e que a
utilização deste último não é a
nossa preocupação
primordial.”***

Michael Polanyi

Sumário

<i>I - INTRODUÇÃO</i>	22
<i>II - MOTIVAÇÃO</i>	28
<i>III - OBJETIVOS</i>	31
<i>IV - JUSTIFICATIVA</i>	31
<i>V – ORGANIZAÇÃO DA TESE</i>	32
<i>VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	33
<i>Parte I</i>	36
<i>Revisão Bibliográfica</i>	36
<i>CAPÍTULO 1</i>	36
<i>1 - Carbetos e Nitretos de Metais de Transição</i>	36
<i>1.1– Principais Características dos TMCNs</i>	36
<i>1.2 – Sobre a Síntese de TMCNs</i>	39
<i>1.3 – Propriedades Estruturais e Cristalinas dos TMCNs</i>	42
<i>1.4 – Sobre a Estrutura Eletrônica dos TMCNs</i>	46
<i>2 – Referências Bibliográficas</i>	53
<i>CAPÍTULO 2</i>	56
<i>2.1 – Fundamentação Teórica</i>	56
<i>2.2 – Sobre a Teoria do Funcional da Densidade</i>	60
<i>2.2.1 – Teoremas de Hohenberg-Kohn</i>	61
<i>2.2.2 – Equações de Kohn-Sham (KS)</i>	64
<i>2.2.3 – Aproximações para o Termo de Correlação e Troc</i>	66
<i>2.3 – Cálculos de Estrutura Eletrônica em Sólidos e Superfícies</i>	70
<i>2.3.1 – O Teorema de Bloch</i>	71

2.3.2 – Método das Ondas-planas.....	75
2.2.3 – Sobre o Método dos Pseudopotenciais.....	77
2.4 – Supercélulas e Superfícies.....	82
3 - Referências Bibliográficas.....	85
Parte II	89
CAPÍTULO 3	89
Metodologia.....	89
Referências Bibliográficas.....	96
RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
CAPÍTULO 4	98
4 – Adsorção do Tiofeno Sobre Carbetto e Nitreto de Nióbio.....	98
4.1 – Energética da Adsorção do Tiofeno sobre a Superfície NbC(001)	99
4.1.1 – Resistência ao Envenenamento por Enxofre.....	103
4.2 – Energética da Adsorção do Tiofeno sobre a Superfície NbN(001)	106
4.3 – Propriedades Eletrônicas.....	108
4.3.1 – Densidade de Estados.....	108
4.3.2 - Diferença de Densidade de Carga.....	116
4.4 – Hidrogenação do Anel Tiofênico.....	119
4.4.1 – Hidrogenação do Tiofeno sobre NbC(001).....	119
4.4.2 – Hidrogenação do Tiofeno sobre NbN(001).....	125
4.5 – DDS e HYD Sobre a Superfície NbC(001).....	128
4.5.1 – Mecanismo via DDS do Tiofeno.....	128
4.5.2 – Mecanismo via HYD do 2-MHTio.....	130
4.5.3 – Mecanismo via HYD do 2,5-DHTio.....	131
4.6 – Processos DDS e HYD sobre NbN(001).....	133

4.6.1 – Mecanismo via DDS do Tiofeno.....	133
4.6.2 – Mecanismo via HYD do 2-MHTio.....	134
4.6.3 – Mecanismo via HYD do 2,5-DHTio.....	135
4.7 – Sumário e Conclusões Preliminares.....	136
4.8 – Referências Bibliográficas.....	139
CAPÍTULO 5.....	141
5.1 - Propriedades Estruturais e Energéticas da Adsorção do Tiofeno.....	141
5.1.1 – Adsorção Sobre a Superfície VN(001).....	141
5.1.2 – Adsorção Sobre a Superfície VC(001).....	146
5.1.3 – Resistência ao Envenenamento por Enxofre.....	150
5.2 - Estrutura Eletrônica.....	151
5.2.1 – Densidade de Estados Projetada.....	151
5.2.2 – Diferença de Densidade de Carga.....	155
5.3 - Dessulfurização do Tiofeno: O caminho via DDS.....	157
5.3.1 – DDS do Tiofeno sobre a superfície VC(001).....	157
5.3.2 – DDS do Tiofeno sobre a superfície VN(001).....	159
5.4 - Reações de Hidrogenação e Formação de H-derivados.....	163
5.5 - Dessulfurização dos Derivados Hidrogenados via mecanismo HYD.....	167
5.5.1 – Sobre o Mecanismo HYD do 2-MHTh.....	167
5.5.2 – O Mecanismo HYD do 2,5-DHTio sobre a superfície VC(001)	169
5.5.3 - O Mecanismo HYD do 2,5-DHTio sobre a superfície VN(001)	172
5.6 - Sumário e Conclusões Preliminares.....	174
5.7 – Referências Bibliográficas.....	175
CAPÍTULO 6.....	177
6.1 – Planejamento de Catalisadores.....	177

<i>6.2 – Planejamento de Carbetos e Nitretos</i>	179
<i>6.2.1 – Planejando Carbetos e Nitretos de Nióbio Mais Ativos</i>	180
<i>6.3 – Sumário e Conclusões Preliminares</i>	185
<i>6.4 – Referências Bibliográficas</i>	186
<i>7 – Alguns Comentários, Considerações Finais e Perspectivas</i>	189

I – INTRODUÇÃO

A economia mundial continua fortemente dependente de sua principal matriz energética, o petróleo [1,2]. Apesar dos grandes esforços empenhados por cientistas e engenheiros com o intuito de desenvolver fontes alternativas de energia, os derivados do petróleo ainda desempenham um papel de grande protagonismo em todo o planeta. Infelizmente, o consumo em larga escala desses derivados traz consigo a perturbação do nosso delicado equilíbrio ambiental. Uma das principais causas dessa perturbação é a presença de gases, que são liberados a partir da combustão dos petroderivados e se acumulam na atmosfera. As consequências e possíveis efeitos em longo prazo dessa presença “extra” de gases na atmosfera ainda não são totalmente conhecidas [8]. Dentre os principais poluentes ligados à indústria do petróleo estão os organossulfurados, que são uma família de compostos orgânicos que contém átomos de enxofre em sua estrutura química. Sabe-se que a combustão de compostos ricos em enxofre resulta notadamente em espécies do tipo SO_x , sendo duas as principais fontes dessas espécies: 1) as estacionárias (em especial as indústrias e usinas termoelétricas); 2) as móveis (principalmente carros, ônibus e caminhões). As espécies SO_x compõem uma classe de potentes poluentes atmosféricos, que também podem conduzir à formação de chuva ácida, além de serem conhecidos venenos para catalisadores utilizados no processo de craqueamento catalítico do petróleo, em especial os metais nobres (e de alto custo) como Pt, Pd e Rh [2,4,7]. A Figura 1 apresenta as estruturas de alguns organossulfurados tipicamente encontrados nas frações de petróleo e suas reatividades relativas.

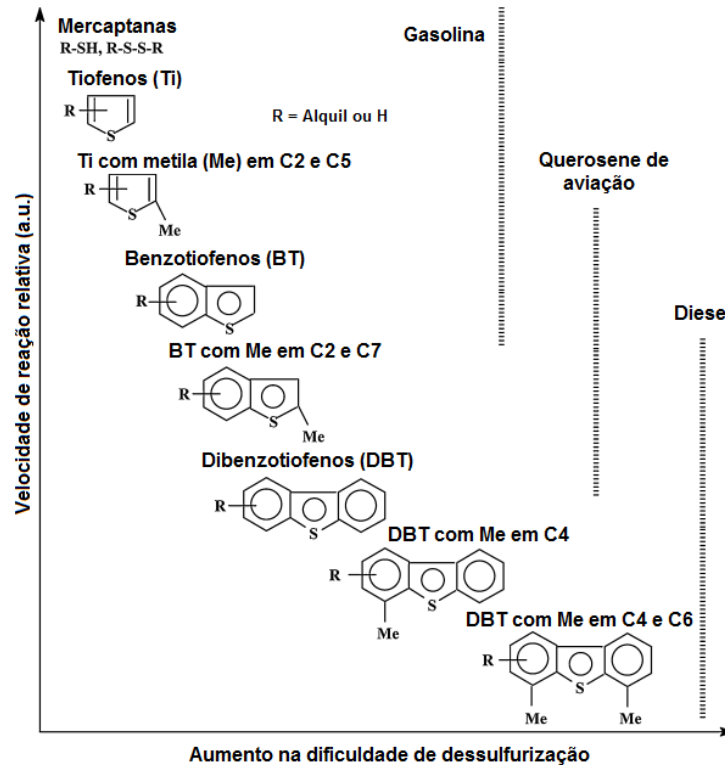


Figura 1 – Alguns organosulfurados comumente presentes nas frações do petróleo e suas reatividades relativas. Adaptado de [3].

As regulamentações e leis ambientais no tocante à quantidade permitida de compostos organosulfurados em combustíveis derivados de petróleo tornaram-se mais rigorosas nas últimas décadas. No Brasil, por exemplo, segundo a resolução nº50 (de 23/12/2013) da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) [10], a partir de Janeiro de 2014 ficou definido em 50 mg/kg (ou 50 ppm) o teor máximo de enxofre permitido na gasolina. A Figura 2 mostra que nos últimos dezesseis anos o limite de tolerância ao enxofre na gasolina caiu drasticamente, passando de (no máximo) 1900 mg/kg em 1998, para apenas 50 mg/kg em 2014. O Diesel não é diferente, havendo uma redução considerável na quantidade permitida de enxofre, que até a última resolução da ANP era de (no máximo) 1800 mg/kg. A mesma resolução nº50 da

ANP estabelece que apenas dois tipos de Diesel são autorizados em solo brasileiro: 1) O “S10” (10mg/kg), que é obrigatório em ônibus urbanos dos municípios e regiões metropolitanas especificadas pela ANP; 2) O “S500” (500mg/kg) que deve ser comercializado em todo o território nacional [10]. Como pode ser observado, essas novas regulamentações implicam em um grande desafio para cientistas e engenheiros da área, pois grande parte dos processos na indústria do petróleo envolve o uso de catalisadores e reatores, o quais deverão apresentar a versatilidade necessária para atender às demandas legais impostas não só pelo governo brasileiro, mas também por muitos governos ao redor do mundo [10].

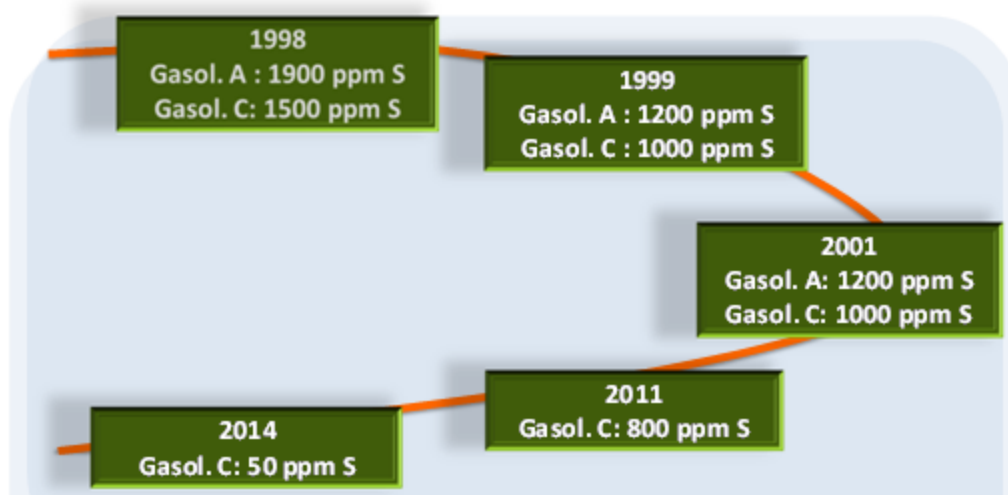


Figura 2 – Variação no limite de enxofre na gasolina a partir de 1998 [10].

Dentre os compostos sulfurados, os heterociclos aromáticos como o tiofeno (C_4H_4S) e seus derivados policíclicos são os mais refratários à dessulfurização, que são os processos catalíticos empregados para remover o enxofre das correntes de petróleo [2,4,7]. Nota-se pela Figura 1 que, quanto mais complexa a estrutura química dos compostos, mais difícil será o processo de dessulfurização. Notadamente, o composto poliaromático 4,6-dimetildibenzotiofeno

(4,6-DMDBT) é o mais resistente a esses processos (Figura 1). O tiofeno, em especial por ser o organosulfurado aromático mais simples, tem servido amplamente em catálise heterogênea como molécula modelo para estudos experimentais e teóricos relacionados aos processos de dessulfurização. Em geral, as pesquisas lidam com fatores fundamentais que governam o complexo molécula@superfície (doravante o símbolo @ irá indicar que a “molécula” está adsorvida sobre a “superfície”), como por exemplo: a natureza do sítio ativo, a geometria preferencial de adsorção, difusão, barreiras de ativação e atividade catalítica [15].

Dentre os processos de purificação do petróleo, a hidrodessulfurização (HDS – do inglês *hydrodesulfurization*) é comumente empregada nas refinarias para a remoção do enxofre [1,2,4]. No caso da HDS, as correntes de petróleo são geralmente expostas aos catalisadores NiMoS@Al₂O₃ ou CoMoS@Al₂O₃, hidrogênio (H₂), pressão (na ordem de 2 a 20 bar) e altas temperaturas (entre 340 e 410°C) [4-6]. Apesar de sua eficiência, esses catalisadores precisam de condições cada vez mais drásticas para alcançar o grau de dessulfurização exigido e, geralmente, levam à redução no número de octanagem dos combustíveis devido à saturação de olefinas e, conseqüentemente, a produtos de menor qualidade, além de alto consumo de H₂ [7]. Outrossim, esses catalisadores têm uma estrutura química complexa (Figura 3) e os mecanismos envolvidos nos processos de dessulfurização ainda são matéria de debate na literatura [16,20,42]. Por conseguinte, mais esforços são necessários em pesquisa e desenvolvimento de novas e melhores fases ativas.

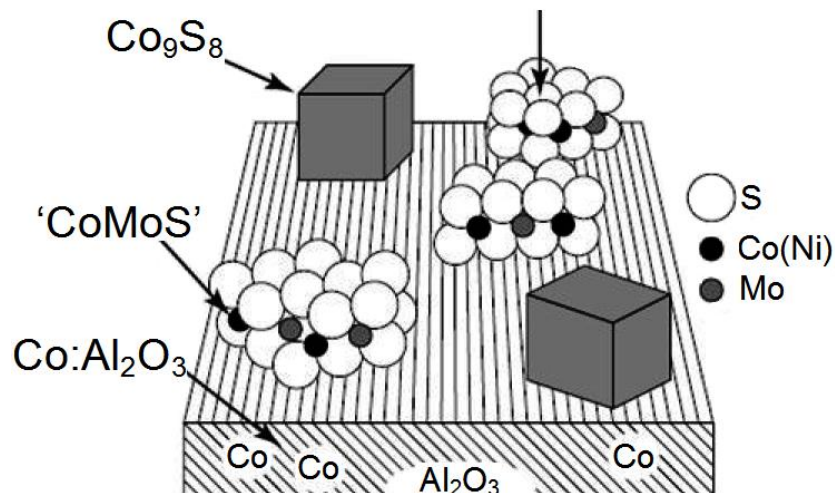


Figura 3 – Algumas estruturas propostas [4] para os catalisadores NiMoS@Al₂O₃ ou CoMoS@Al₂O₃.

Em meio à ampla gama de materiais com potencial catalítico, a classe dos carbeto e nitreto de metais de transição (TMCN – do inglês *transition metal carbides and nitrides*) é conhecida por possuir características e propriedades químicas e físicas únicas, atraindo, portanto, cada vez mais a atenção de pesquisadores em diferentes áreas de interesse acadêmico e tecnológico, dentre elas a catálise heterogênea [9]. Desde o importante trabalho de Levy e Boudart, que observaram que o carbeto de tungstênio (WC) possui propriedades catalíticas comparáveis às de metais nobres (Pt, Pd e Rh), os TMCNs vem sendo estudados e considerados como fases ativas promissoras [9].

Em linha com os desafios relacionados ao entendimento em nível fundamental das propriedades dos TMCNs, estudos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) têm contribuído consideravelmente para a elucidação do complexo fenômeno resultante da interação entre moléculas e superfícies [11-14].

Utilizando o tiofeno como molécula modelo, um número considerável de trabalhos científicos lidou com estudos em carbetos [25-27] e nitretos [28-29], metais nobres [30,31], ligas [32-35], óxidos [36-37] e sulfetos [17,31,39-40]. Em comum, o evento mais importante durante o processo de dessulfurização é a clivagem das ligações S-C [42]. Existem dois mecanismos principais, como ilustrado na Figura 4, para o caso do tiofeno: 1) Na dessulfurização direta (DDS – *Direct DeSulfurization*), a ligação S-C é quebrada, preferencialmente, sem a participação de H₂; 2) No mecanismo conhecido como HYD (*HYDrogenation*), o anel aromático é previamente hidrogenado, de preferência nos átomos de carbono das ligações S-C [3,41]. A hidrogenação do anel, em teoria, enfraquece as ligações S-C e facilita sua clivagem. Entretanto, em muitos casos, tais mecanismos ainda não são completamente compreendidos, visto que a hidrogenação pode causar um efeito contrário e dificultar a quebra da ligação S-C. Portanto, o mecanismo preferencial pode variar em função do catalisador e ainda está em debate na literatura [20,42]. Por conseguinte, o entendimento em nível molecular dos mecanismos, juntamente com o estudo detalhado das propriedades das superfícies de TMCNs, é fundamental para o desenvolvimento de novas e melhores fases ativas. Apesar disso, ainda existem relativamente poucos trabalhos sobre as propriedades catalíticas desses materiais, sendo que os (substancialmente) mais estudados até o momento, contém, principalmente, os metais de transição molibdênio (Mo) e tungstênio (W) [26]. Tal fato abre novas possibilidades e oportunidades para estudos de caráter exploratório sobre diferentes TMCNs.

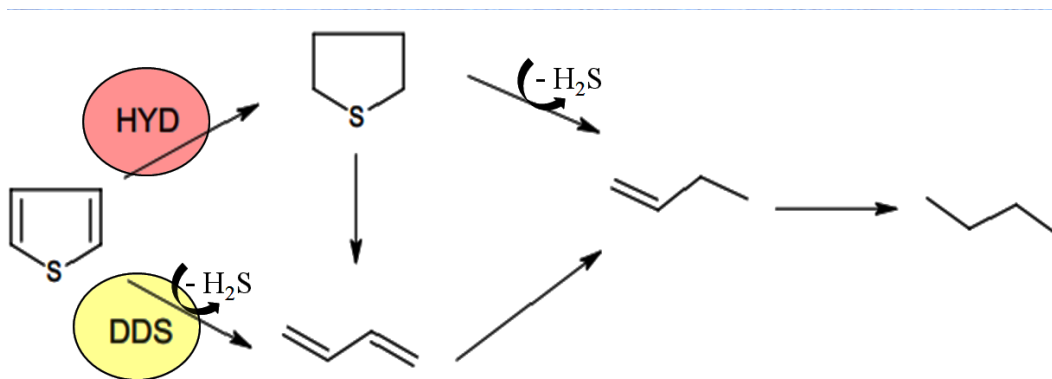


Figura 4 – Mecanismos propostos para a dessulfurização do tiofeno *via* quebra da ligação S-C (mecanismo DDS) e *via* hidrogenação prévia da ligação S-C (mecanismo HYD). Adaptado de [41].

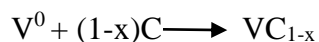
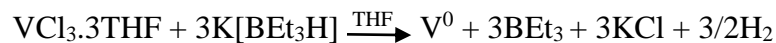
II – MOTIVAÇÃO

Dentre os TMCNs ainda pouco explorados em catálise heterogênea, tanto experimental como teoricamente, estão os carbetos e nitretos de nióbio (NbC e NbN) e vanádio (VC e VN). A literatura mostra que ambos são materiais ativos em uma série de reações [47] e apresentam uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada, que é relativamente simples (Figura 5). Estudos indicam que esses catalisadores apresentam, em alguns casos, atividades similares ou mesmo superiores (em algumas reações) aos catalisadores comerciais [19,20,43-46]. Outrossim, eles apresentam atividade em reações de dessulfurização de compostos organossulfurados aromáticos.

Como mencionado, carbetos e nitretos de nióbio são cataliticamente ativos em um grande número de reações. Por exemplo, as atividades em processos HDS e HDN (remoção de nitrogênio) do NbN mássico foram avaliadas em correntes de gasóleo pesado (*heavy vacuum gasoil*) a 350°C [21], mostrando melhor atividade em HDN quando comparado ao catalisador

comercial ($\text{NiMo@Al}_2\text{O}_3$). Em outro trabalho, observou-se que o NbC possui atividade mais baixa em reações de HDS quando comparado ao catalisador comercial, entretanto apresenta alta resistência ao envenenamento por enxofre, o que pode ser uma grande vantagem sob condições reais de de dessulfurização [22]. Schwartz e colaboradores investigaram a atividade do NbC contendo molibdênio (Mo) em três razões Mo/Nb diferentes (1,2; 1,6 e 2, 0) e oxigênio (O) na estrutura cristalina, suportado em alumina ($\text{NbMoOC@Al}_2\text{O}_3$). Os autores concluíram que esse catalisador é mais ativo em reações de HDN em comparação ao comercial e apresenta atividade HDS sobre sistemas aromáticos e poliaromáticos, comparável ao $\text{Mo}_2\text{C@Al}_2\text{O}_3$ [23]. Recentemente, Chagas e colaboradores estudaram uma nova rota de síntese totalmente no estado sólido do carbeto de nióbio bem como sua atividade catalítica frente à reação de HDS do dibenzotiofeno (DBT) [24]. Os autores observaram um bom desempenho do catalisador sintetizado pela nova rota frente a reação mencionada [41].

Carbetos e nitretos de vanádio também são cataliticamente ativos e apresentam boa performance em várias reações [43-47]. Por exemplo, Rodríguez *et.al.* [47] sintetizaram carbetos e nitretos de vanádio *via* reação com programação de temperatura (TPR) e investigaram as propriedades catalíticas desses materiais em reações de dessulfurização do tiofeno. Os autores concluíram que ambos os catalisadores são ativos, estáveis em condições de dessulfurização e apresentam atividades semelhantes, embora o carbeto tenha mostrado uma atividade ligeiramente superior. Em outro trabalho interessante, Pinto e colaboradores sintetizaram nanopós (*nanopowders*) com a fase VC_{1-x} do carbeto de vanádio suportado em carbono ativado, em temperatura ambiente, a partir da reação do $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (tetra-hidro-furano) com o $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ (tri-*et*-hidroborato de potássio), como mostra a equação [49],



Ademais, os autores testaram o produto na reação de HDS do tiofeno em temperatura ambiente e mostraram que a atividade do material foi comparável a do catalisador comercial NiMo@Al₂O₃.

Apesar de suas interessantes propriedades catalíticas frente aos organossulfurados, detalhes específicos dos processos de adsorção (energia, geometria, etc), sítios preferenciais e mecanismos de reação desses compostos, infelizmente, não foram encontrados nos poucos estudos existentes. Como esses carbetos e nitretos apresentaram atividade em reações de dessulfurização, é extremamente importante conhecer com mais detalhes os efeitos causados pela adsorção e pelas reações subsequentes, tanto na molécula, como nas superfícies, de modo a compreender melhor o seu comportamento frente a essas reações. Por conseguinte, será possível conhecer um pouco mais sobre esses materiais e, possivelmente, planejar mudanças na sua estrutura de modo a fomentar melhores atividades, agregando valor aos catalisadores.

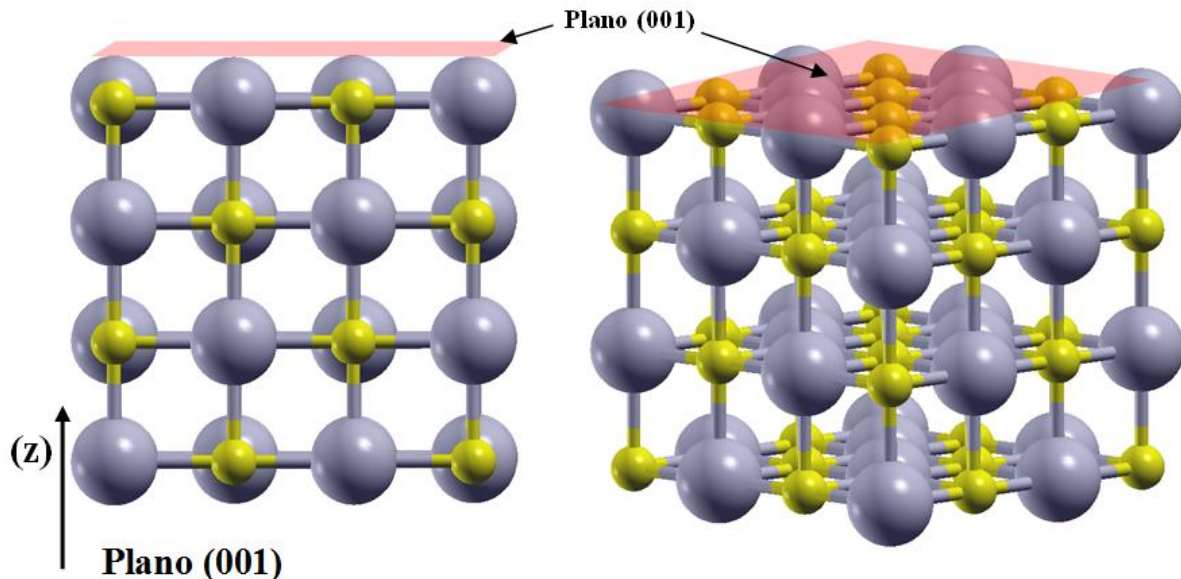


Figura 5 – Estrutura cúbica de face centrada, tipicamente encontrada em carbetos e nitretos de vanádio e nióbio. As esferas prateadas representam os sítios de metais (vanádio ou nióbio), enquanto que as amarelas indicam os sítios não metais (carbono ou nitrogênio). Os destaques em vermelho mostram a superfície formada pela face (001).

III – OBJETIVOS

Considerando o que foi apresentado anteriormente, nosso principal objetivo é estudar teoricamente as propriedades catalíticas de carbetos e nitretos de vanádio e nióbio em reações de dessulfurização do tiofeno, avaliando os mecanismos de dessulfurização direta – DDS – e de hidrogenação – HYD. Concomitantemente, os efeitos sobre as superfícies e sobre a molécula, devido ao processo de adsorção, também serão avaliados.

IV – JUSTIFICATIVA

Como alvo, escolhemos a molécula de tiofeno, principalmente por ser o derivado aromático mais simples na família dos organosulfurados e, como mencionado, ser a molécula

modelo preferencial em estudos de dessulfurização. Além disso, escolhemos as superfícies formadas pela face (001) dos carbetos e nitretos, como destacado na Figura 5. A escolha dessa face foi motivada pelo fato de ela gerar uma superfície não-polarizada, definida por um número equivalente de metais e não-metais, e, de acordo com estudos experimentais e teóricos, representar o plano de clivagem mais estável energeticamente [48]. Estudos em superfícies formadas por outros planos de clivagem estão fora do escopo desta tese. Apesar disso, cálculos com as superfícies (111) e (110) estão sendo realizados e serão alvo de trabalhos futuros.

Até onde sabemos, este é o primeiro trabalho dedicado ao estudo de dessulfurização nas superfícies NbC(001), NbN(001), VC(001) e VN(001). Como mencionado, dados experimentais sobre as geometrias de adsorção do tiofeno (e até mesmo de outros sistemas aromáticos) sobre essas superfícies são muito raros. Por isso, acreditamos firmemente que os resultados apresentados nesta tese são importantes por várias razões, especialmente, por proporcionarem tendências qualitativas que podem prever e dar suporte a futuros experimentos, além de lançar mais luz sobre a compreensão dos fenômenos que ocorrem em nível molecular e sobre os passos envolvidos nos processos de dessulfurização de moléculas aromáticas. Futuramente, o conhecimento gerado poderá ser utilizado para o planejamento de catalisadores baseados em TMCNs que sejam mais eficientes e mais específicos.

V – ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese está organizada em duas seções principais. Na primeira parte (**Parte I**) encontra-se uma pequena revisão bibliográfica composta por dois capítulos, sendo que as referências bibliográficas encontram-se ao final de cada um deles. No primeiro capítulo

(**Capítulo 1**) abordaremos alguns aspectos que julgamos importantes para um primeiro contato com o “mundo” dos carbetos e nitretos de metais de transição; O segundo capítulo (**Capítulo 2**) trata de uma breve introdução às metodologias teóricas e aproximações utilizadas nesta tese. A segunda parte (**Parte II**), onde apresentaremos os detalhes computacionais, resultados e conclusões, foi dividida em cinco capítulos (a bibliografia utilizada encontra-se ao final de cada um deles): o primeiro (**Capítulo 3**) mostra em detalhes todas as ferramentas que foram utilizadas nos experimentos computacionais realizados nesta tese; o segundo (**Capítulo 4**), proporciona os resultados obtidos para os carbetos e nitretos de nióbio; o terceiro (**Capítulo 5**) explora os resultados obtidos para os carbetos e nitretos de vanádio; o quarto (**Capítulo 6**) apresenta resultados preliminares relacionados ao planejamento de catalisadores mais ativos; o último capítulo (**Capítulo 7**) apresenta nossas considerações finais e perspectivas.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S.; Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal Today* 153 (2010) 1–68.
- [2] Song, C.; Hsu, S.; Mochida, I. (Eds.), *Chemistry of Diesel Fuels*, Taylor & Francis, New York, 2000.
- [3] Song, C., U.T. Turaga, X. *Encyclopedia of Chemical Processing* P. 654. Taylor & Francis 2006
- [4] Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer, New York, 1991.
- [5] Grange, P.; Vanhaeren, X. *Catal. Today* **36** (1997) 375.
- [6] Ramos, R.R.; Bolivar, C.; Castillo, J.; Hung, J.; Scott, C.E. *Catal. Today* **133** (2008) 277.
- [7] Song, C. in: *Proceedings of Fifth International Conference on Refinery Processing, Held in Conjunction with AIChE Spring National Meeting (2000)*, New Orleans, 11–14 March 2002, pp. 3–12;
- [8] <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/> - Acessado dia 11/10/2014.

- [9] Levy, R. B., Boudart, M., *Science*, **181** (1973) 547.
- [10] <http://www.anp.gov.br/>; e <http://www.ifqc.org/Default.aspx/> – Acessados no dia 11/10/2014.
- [11] Ranhotra, G. S.; Bell, A. T.; Reimer, J. A. *J. Catal.* **108** (1987) 40.
- [12] Park, K. Y.; Seo, W. K.; Lee, J. S. *Catal. Lett.* **11** (1991) 349.
- [13] Rocha, A.S.; Rocha, A.B.; da Silva, V.T. *Appl. Cat. A: Gen* **379** (2010) 54.
- [14] Lee, J. S.; Yeom, M. H.; Park, K. Y.; Nam, I. S.; Chung, J. S.; Kim, Y. G.; Moon, S. H. *J. Catal.* **128** (1991) 126.
- [15] Neurock, M., *J. Catal.* **216** (2003) 73.
- [16] P.G. Moses, L.C. Grabow, E.M. Fernandez, B. Hinnemann, H. Topsøe, K.G. Knudsen, J.K. Nørskov, *Catal. Lett* **144** (2014) 1425.
- [17] Rodriguez, J.A.; Dvorak, J.; Jirsak, T. *Surf. Sci.* **457** (2000) L413..
- [18] Schwartz, V.; Oyama, S. T.; Chen, J.G. *J. Phys. Chem. B.* **104** (2000) 8800.
- [19] Schwartz, V.; da Silva, V. T.; Oyama, S. T. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **163** (2000) 251.
- [20] Moses, P.G.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Nørskov, J.K. *J. Cat.* **248** (2007) 188.
- [21] Melo-Bandaa, J.A.; Dominguez, J.M.; Sandoval-Robles, G. *Stud. in Surf. Sci. Catal.* **130** (2000) 2843.
- [22] Ramanathan, S; Oyama, S.T. *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16365.
- [23] Schwartz, V.; Oyama, S. T.; Chen, J.C. *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8800.
- [24] Chagas, C.A.; Pfeifer, R.; Rocha, A.B.; da Silva, V.T. *Top Catal.* **55** (2012) 910.
- [25] Mittendorfer, F.; Hafner, J. *Surf. Sci.* **492** (2001) 27.
- [26] Mittendorfer, F., Hafner, J., *J. Cat.* **214** (2003) 234.
- [27] Zhu, H.; Guo, W.; Li, M.; Zhao, L.; Li, S.; Li, Y.; Lu, X.; Shan, H.; *ACS Cat.* **1** (2011) 1498.
- [28] Zhu, H.; Lu, X.; Guo, W.; Li, L.; Zhao, L.; Shan, H. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **363** (2012) 18.
- [25] Liu, P.; Rodriguez, J.A.; Muckerman, J.T. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 15662-15670.
- [26] St. Clair, T. P.; Oyama, S. T.; Cox, D. F. *Surf. Sci.* **511** (2002) 294.
- [27] Rodriguez, A.; Dvorak, J.; Jirsak, T. *Surf. Sci* **457** (2000) L413.
- [28] Wu, Z.; Li, C.; Wei, Z.; Ying, P.; Xin, Q. *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 979.
- [29] Hada, K.; Tanabe J.; Omi, S.; Nagai, M. *J. Cat.* **207** (2002) 10
- [30] Liu, G.; Rodriguez, J. A.; Dvorak, J.; Hrbek, J.; Jirsak, T. *Surf. Sci.* **505** (2002) 295.

- [31] Rousseau, G. B. D.; Bovet, N.; Johnston, S. M.; Lennon, D.; Dhanak, V.; Kadodwala, M. *Surf. Sci.* **511** (2002) 190.
- [32] Khan, N. A.; Hwu, H. H.; Chen, J. G. *J. Cat.* **205** (2002) 259.
- [33] Venezia, A. M.; La Parola, V.; Deganello, G.; Cauzzi, D.; Leonardi, G.; Predieri, G. *Appl. Catal. A: Gen.* **229** (2002) 261.
- [34] Venezia, A.M.; La Parola, V.; Nicoli, V.; Deganello, G. *J. Catal.* **212** (2002) 56.
- [35] Damyanova, S.; Petrov, L.; Grange, P. *Appl. Catal. A:Gen.* **239** (2003) 241.
- [36] Jirsak, T.; Dvorak, J.; Rodriguez, J. A. *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 5550.
- [37] Liu, G.; Rodriguez, J. A.; Hrbek, J.; Long, B. T.; Chen, D. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **202** (2003) 215.
- [38] Smelyansky, V.; Hafner, J.; Kresse, G. *Phys. Rev. B* **58** (1998) R1782.
- [39] Zonneville, M. C.; Hoffmann, R.; Harris, S. *Surf. Sci.* **199** (1988) 320.
- [40] Orita, H.; Uchida, K.; Itoh, N. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **193** (2003) 197.
- [41] Volpe, L., Boudart, M. *J. Sol. Sta.Chem.* **52** (1985) 332.
- [42] Moses, P.G.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Nørskov, J.K. *J.Catal.* **268** (2009) 201.
- [43] Neylon, M.K; Choi, S.; Kwon, H.; Curry, K.E.; Thompson, L.T. *App. Catal. A: Gen.* **183** (1999) 253.
- [44] Choi, J.; Jung, M; Choi, S.; Park, T.; Kuk, I.H.; Yoo, J.H.; Park, H.S.; Lee, H.; Ahn, D; Chung, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1997) 993.
- [45] Kwon, H.; Thompson, L.T.; Chen, J.G. *J. of Catal.* **190** (2000) 60.
- [46] Choi, J.; Hab, J.; Hongc, J. *App. Cat. A: Gen.* **168** (1998) 47-56.
- [47] Rodríguez, P.; Brito, J.L.; Albornoz, A.; Labadí, M, Pfaff, C.; Marrero, S.; Moronta, D.; Betancourt, P. *Catal. Comm.* **5** (2004) 79.
- [48] Johansson, L. *Surf. Sci. Rep.* **21** (1995) 177.
- [49] Pinto, S; D'Ornelas, L.; Betancourt, P. *App. Surf. Sci.* **254** (2008) 5390.

Parte I

Revisão Bibliográfica

CAPÍTULO 1

1 – Carbetos e Nitretos de Metais de Transição

É importante, desde já, enfatizar que esta pequena revisão não almeja contemplar o estado-da-arte relacionado às propriedades de carbeto e nitreto de metais de transição (TMCNs). O presente capítulo tem como objetivo selecionar alguns dos tópicos mais importantes, propiciando ao leitor uma introdução às principais propriedades físicas e químicas que fazem dos carbeto e nitreto de metais de transição materiais que vem atraindo cada vez mais a atenção dos pesquisadores. Ademais, destacaremos algumas de suas principais formas de utilização e preparação. Caso o leitor sinta a necessidade de se aprofundar nos conceitos aqui expostos, recomendamos as referências assinaladas ao longo do texto.

1.1 – Principais Características dos TMCNs

A inclusão dos átomos não-metais, carbono (C) e nitrogênio (N), nas posições intersticiais da estrutura cristalina de metais de transição, que, em geral, inclui todos os elementos 3d, 4d e 5d dos grupos **4** (Ti, Zr, Hf), **5** (V, Nb, Ta) e **6** (Cr, Mo, W), produz os chamados carbeto e nitreto de metais de transição (em inglês são conhecidos como *early transition metal carbides and nitrides*) (Figura 6) [1]. Diferentemente dos óxidos, que

apresentam características predominantemente iônicas, a classe dos TMCNs é caracterizada por ligações metal-metal, metal-carbono (carbeto), metal-nitrogênio (nitreto), que garantem um substancial ganho em estabilidade física e química [2]. É importante mencionar que, apesar de suas características serem essencialmente diferentes das dos óxidos metálicos, carbeto e nitreto são capazes de incorporar isomorficamente (sem alterações na estrutura cristalina) pequenas quantidades de oxigênio, que, em condições controladas, conduz aos materiais conhecidos como oxicarbeto e oxinitreto [3].

A combinação das características físicas e químicas mencionadas anteriormente resulta em materiais que, em geral, manifestam extrema dureza, como nos sólidos covalentes; revelam altas temperaturas de fusão, de modo similar aos cristais iônicos; e apresentam excelentes condutividades (térmica e elétrica) e propriedades magnéticas como nos metais de transição. Alguns carbeto e nitreto também apresentam propriedades supercondutoras [1,4].

Desde o século XVIII, quando Berthollet e seus colaboradores [6] observaram alterações na composição química do ferro em função da adição de carbono em pequenas quantidades e alguns anos mais tarde Fourcroy cunhou o termo “carbeto” [7], os TMCNs alcançaram grande *status* e constituem uma importante classe de materiais, com diversas aplicações industriais, tecnológicas e acadêmicas [1,3,4]. A singular combinação de propriedades levou muitos TMCNs às aplicações comerciais, especialmente como ferramentas utilizadas em forjamento, cunhagem e corte, e em revestimentos resistentes à corrosão [1,4]. Uma outra importante e potencial seara de aplicações dos TMCNs, e foco deste trabalho, reside na catálise heterogênea [2,8].

O primeiro relato da atividade catalítica dos TMCNs remete à década de 1950, quando Anderson [9] publica um estudo sobre a reação de Fischer-Tropsch utilizando ferro na presença de amônia e hidrogênio. A primeira associação da atividade catalítica de carbetos com um metal nobre é devida a Böhm [10] que, no início da década de 1970, comparou o processo de oxidação de hidrogênio sobre as superfícies de carbeto de tungstênio (WC) e platina (Pt). Logo em seguida, o potencial de aplicações dos TMCNs em catálise, delineados principalmente pelo trabalho de Böhm, estimulou outros autores a empenharem esforços na elaboração de experimentos que pudessem corroborar os resultados obtidos por ele. Os esforços culminaram num trabalho muito importante, publicado na prestigiada *Science* [11], onde Levy e Boudart conduzem um estudo sobre a atividade catalítica do WC frente à isomerização do neo-pentano (2,2-dimetilpropano) à isopentano (2-metilbutano), uma reação conhecida por ser catalisada somente por metais nobres (Pt e Ir). Esse trabalho não só demonstrou que o WC é ativo, como também considerou, pela primeira vez, que a formação do carbeto poderia ser a responsável pela atividade em outras reações, também conhecidas por serem catalisadas por metais nobres. Obviamente, a série de trabalhos pioneiros publicados até então levantaria a uma calorosa discussão sobre como o metal hospedeiro, inativo para essas reações, se tornaria tão ou mais ativo na forma carburada/nitretada, com atividades comparáveis aos metais nobres. Em especial, a similaridade com o comportamento da Pt forjaria, *a posteriori*, o termo “*platinum-like behavior*”, evidenciando as qualidades desses materiais em catálise heterogênea. Desde o trabalho de Levy e Boudart [11], a ideia de se obter materiais a partir de metais de transição (mais baratos) pela simples incorporação de não-metais, que substituíssem os metais nobres (muito mais caros), é extremamente motivadora. Destarte, algumas importantes questões surgem:

- 1) Como as propriedades dos metais transição, em especial os mais à esquerda da tabela

periódica, são alteradas pela incorporação de C e N?; 2) Como isso altera as propriedades eletrônicas dos compostos formados? 3) Como isso afeta as propriedades de superfície dos TMCNs?

1.2 – Sobre a Síntese de TMCNs

A despeito de existirem inúmeros métodos de preparação de TMCNs, os processos são geralmente complexos, envolvem altas temperaturas e, em geral, conduzem a materiais com baixas áreas superficiais e muitas vezes contaminadas com carbono grafítico, oxigênio, hidrogênio, dentre outros [3,4]. O método metalúrgico utilizado na indústria, por exemplo, é ineficiente na produção de compostos destinados às aplicações em catálise, pois produz materiais com baixíssimas áreas específicas (em média inferiores a $5\text{m}^2/\text{g}$), principalmente devido às altas temperaturas utilizadas [1]. As Tabelas 1 e 2 mostram as temperaturas médias de reação utilizadas na produção industrial e métodos de preparação de alguns carbetos e nitretos, respectivamente.

Tabela 1 – Temperaturas médias para a preparação industrial de alguns TMCNs [1]

Reação	Temperatura (K)
$Nb + C \rightarrow NbC$	1573-1673
$V + C \rightarrow VC$	1573-1773
$Mo + C \rightarrow MoC$	1473-1673
$W + C \rightarrow WC$	1673-1603
$V + 1/2N_2 \rightarrow VN$	1473
$Nb + 1/2N_2 \rightarrow NbN$	1473
$Ta + 1/2N_2 \rightarrow TaN$	1373-1473
$Nb + C \rightarrow NbC$	673-973
$W + NH_3 \rightarrow WN$	973-1073

Tabela 2 – Métodos comumente empregados na preparação de TMCNs [1].

Método	Reação
Reação direta por fusão ou sinterização dos elementos ou hidretos metálicos em atmosfera inerte ou sob vácuo.	$M + C \rightarrow MC$ $MH + C \rightarrow MC + H_2$ $M + 1/2N_2 \rightarrow MN$ $MH + 1/2N_2 \rightarrow MN + 1/2H_2$ $M(MH) + 2NH_3 \rightarrow 2MN + 7/2H_2$
Reação direta do óxido metálico e excesso de carbono em atmosfera inerte ou redutora.	$MO + N_2(NH_3) + C \rightarrow MN + CO + H_2O + H_2$ $MO + 2C \rightarrow MC + CO$
Reação do metal com um gás carburante/nitretante.	$M + C_xH_y \rightarrow MC + yH_2$ $M + 2CO \rightarrow MC + CO_2$ $MCl_4 + NH_3 \rightarrow MN + HCl$ $MOCl_3 + NH_3 \rightarrow MN + HCl + H_2O + H_2$

Algumas metodologias conseguiram, utilizando a técnica de programação de temperatura (TPR), preparar materiais com áreas específicas consideravelmente maiores, em torno de 50m²/g [41,42]. Apesar de possibilitar aplicações em catálise, esse método tem a grande desvantagem de gerar superfícies muito contaminadas, onde a deposição de carbono causa obstrução dos sítios ativos [51]. No caso de nitretos, a decomposição da amônia em temperaturas acima de 650°C em geral não efetiva a síntese (temperaturas mais altas são usualmente

requeridas). Outros métodos de preparação também foram desenvolvidos, dentre eles alguns dos mais importantes são os que envolvem reações em fase gás de compostos metálicos voláteis [43], pirólise de complexos metálicos [44,45] e, especialmente, reações no estado sólido [46]. Em princípio, os métodos baseados em reações no estado sólido são bastante promissores, justamente por conduzir à formação de materiais livres de carbono grafítico e, geralmente, a partir de temperaturas mais amenas [47]. Por exemplo, Ganesan *et.al.* sintetizaram microesferas de W_2C aquecendo misturas de resorcinol-formaldeído como fonte de carbono, com *m*-tungstato de amônio [48]. Já Liang *et.al.* prepararam Mo_2C , W_2C e carbeto bimetálico Co-Mo nanoestruturados utilizando carbono com área superficial ultra-alta ($>3000 \text{ m}^2/\text{g}$), através de uma redução carbotérmica [49]. Parkin também preparou o nitreto de vanádio *via* reação no estado sólido, no entanto, as temperaturas praticadas ainda eram consideravelmente altas [50]. Recentemente, nosso grupo também participou do desenvolvimento da síntese do nitreto de vanádio por uma rota conhecida como rota do guanidínio [52], anteriormente utilizada por Chagas na síntese do carbeto de nióbio [51]. De modo geral, o processo de síntese dos TMCNs representa o grande complicador e talvez o maior desafio para as aplicações desses materiais em catálise. Conseqüentemente, um grande volume de pesquisa básica ainda se faz necessário com o intuito de se obter uma síntese que seja, de preferência, rápida e barata, que produza materiais com alta área específica e que envolva baixas temperaturas.

1.3 – Propriedades Estruturais e Cristalinas dos TMCNs

Como mencionado, os TMCNs compartilham uma série de propriedades encontradas comumente em metais, sólidos iônicos e cristais covalentes, o que nos leva a suspeitar que suas ligações químicas podem, em princípio, ser descritas como uma combinação de componentes

metálicos, iônicos e covalentes [4]. Para entender um pouco melhor como essas propriedades se manifestam nos TMCNs é preciso, primeiramente, conhecer como os átomos formadores se organizam para gerar a sua estrutura cristalina. A mistura singular de propriedades continua desafiando cientistas, tanto os teóricos como os experimentais [2,12]. A seguir, discutiremos um pouco a evolução no estudo dos TMCNs.

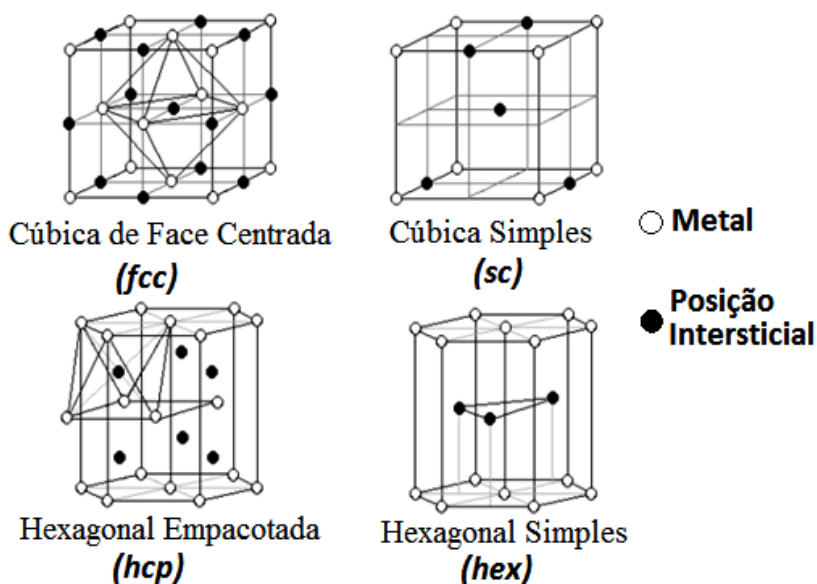


Figura 6 – Estruturas cristalinas geralmente adotadas por carbetos e nitretos de metais de transição. Adaptada de [5].

Em geral, a química do estado-sólido dos TMCNs é muito parecida com a dos metais puros [1,4]. Apesar disso, sua estrutura cristalina varia substancialmente em função da posição do metal hospedeiro na tabela periódica. Obviamente, as alterações na estrutura do metal são causadas pela inserção de átomos de C e N nas regiões intersticiais existentes (por isso os TMCNs são também conhecidos como *compostos intersticiais*), como pode se observar na

Figura 6. Uma outra consequência da formação dessas “soluções sólidas” é o aumento da distância das ligações metal-metal (Tabela 3), bem como do volume da rede cristalina.

Tabela 3 – Distâncias metal-metal (Å) estimadas para diversos compostos^a.

Elemento químico	Nb	V	Mo	W
Metal	2,85	2,62	2,72	2,74
Carbeto	4,46	4,16	3,00	2,90
Nitreto	4,39	4,13	4,16	4,13

a – Adaptado de [5].

Partindo da esquerda para a direita, entre os grupos 4 e 6 da tabela periódica, os TMCNs derivados de metais mais à esquerda são propensos a adotar estruturas do tipo cúbica de face-centrada (*fcc* – *face-centered cubic*) (grupos 4 e 5), enquanto os compostos que se encontram mais à direita (grupo 6) tendem a formar estruturas hexagonais empacotadas (*hcp* – *hexagonal close-packing*). Carbetos e nitretos de grupos além do grupo 6, ou contendo mais de um metal de transição, tendem a formar estruturas mais complexas e estão fora do escopo desta tese. Mais informações sobre esses sistemas podem ser encontrados em [3,4].

Talvez o fato mais interessante seja a não-correlação entre as estruturas cristalinas do metal hospedeiro e a dos TMCNs deles derivados, como se vê na Tabela 4. Experimentalmente, observa-se para o grupo 6 uma tendência de progressão estrutural do tipo *bcc(metal)*–*hcp(carbeto)*–*fcc(nitreto)*. Por exemplo, os metais hospedeiros molibdênio (Mo) e tungstênio (W) são encontrados na forma *bcc*, ao contrário de seus carbetos, que apresentam estrutura *hcp*, e

nitretos, cuja estrutura é do tipo *fcc*. Por outro lado, os metais nióbio (Nb) e vanádio (V) (grupo 5), focos desta tese, assim como os do grupo 4, seguem uma tendência um pouco diferente: apesar de ambos, em sua forma metálica, exibirem celas unitárias do tipo *bcc*, suas estruturas são modificadas, mediante a formação dos seus respectivos carbeto e nitreto, diretamente para *fcc*. Algumas possíveis explicações serão abordadas adiante.

Tabela 4 – Progressão estrutural de alguns metais de transição e seus TMCNs ^(a).

<i>hex</i>		<i>bcc</i>		<i>hcp</i>		<i>fcc</i>	
Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8	Grupo 9	Grupo 10	
Ti	V	Cr	Tc	Ru	Rh	Pd	
Zr	Nb	Mo	Re	Os	Ir	Pt	
Hf	Ta	W					
	Metal hospedeiro		Carbeto	Nitreto	Carbeto	Nitreto	
	Ti		-	-	TiC	TiN	
	Zr		-	-	ZrC	ZrN	
	Hf		-	-	HfC	HfC	
	V		-	-	NbC	NbN	
	Nb		-	-	VC	VN	
	Ta		-	TaN ^b	TaC	c	
		Cr	-	-	b	CrN	
		Mo	β -Mo ₂ C ^d	-		γ -Mo ₂ N	
		W	β -W ₂ C ^d	-		β -W ₂ N ^d	

a - Adaptado da referência [13].

b - O Cr₂₃C₆, possui estrutura *fcc* [14], enquanto que as fases Cr₃C₂ e Cr₇C₃ possuem estrutura ortorrômbica [15].

c - Estrutura hexagonal. Apenas a fase TaN_{-0,05} apresenta estrutura cúbica [16].

d- Os compostos WC, MoC e WN apresentam estrutura hexagonais simples (*hex*).

Uma das explicações sobre a formação dos carbetos e nitretos é de Hägg [17], que criou um modelo simples e empírico no qual sugere que a estrutura adotada pelo composto é dependente da razão $r = r_x/r_M$; onde r_x representa o raio atômico do átomo não-metal e r_M indica o raio atômico do metal. A regra de Hägg diz que se r for menor que 0,59 os metais formarão carbetos/nitretos com as estruturas *fcc* e *hcp*. Por outro lado, quando r for maior que 0,59, a rede cristalina do metal se distorce de forma a acomodar o não-metal e preservar as interações metal-metal e, em princípio, não formaria TMCNs, mas sim fases separadas. Evidentemente, a regra de Hägg não deve ser encarada como uma explicação geral da natureza da formação, bem como da progressão estrutural observada nos TMCNs a partir dos metais hospedeiros, visto que é empírica e não fornece um aparato formal. De fato, a incorporação de C e N nos metais perturba sua rede cristalina e se manifesta na mudança do tipo de estrutura (Tabela 4). Uma maneira mais elaborada de contornar as falhas da regra de Hägg recai, obviamente, sobre a análise da estrutura eletrônica desses materiais.

1.4 – Sobre a Estrutura Eletrônica dos TMCNs

A primeira tentativa de lançar um pouco de luz sobre a estrutura eletrônica dos TMCNs foi utilizar a teoria de Engel [18], posteriormente modificada por Brewer [19], sendo conhecida como Teoria de Engel-Brewers (EB) [18,19]. Nela se postula que as redes cristalinas adotadas por metais e seus compostos (TMCNs e outras ligas, por exemplo) são determinadas pelo número e pelo tipo de elétrons de valência. A teoria de EB sugere que elétrons de valência

desemparelhados do tipo *sp* e *dsp*, mais externos e mais móveis, seriam os responsáveis pela estrutura cristalina, enquanto que os outros elétrons (emparelhados) estariam confinados nas camadas mais internas dos átomos, não influenciando no tipo de estrutura cristalina. Portanto, a progressão observada na Tabela 4 dependeria essencialmente do número de elétrons de valência do tipo *sp* por átomo (razão e^v/a); esse número seria, em princípio, obtido por medidas espectroscópicas [5]. Segundo a teoria EB, a inserção de C ou N na rede cristalina dos metais estaria diretamente correlacionada com o aumento da concentração de elétrons *sp*, que por sua vez contribuiriam para a mudança na estrutura do sólido. Em vista disso, a teoria sugere que quando “ e^v/a ” se encontra na faixa 1-1,5, formar-se-ão estruturas do tipo *bcc*; caso “ e^v/a ” esteja entre 1,7 e 2,1, observa-se o empacotamento do tipo hexagonal (*hcp/hex*); redes *fcc* são preferencialmente adotadas quando “ e^v/a ” compreende valores entre 2,5 e 3,0. No nosso caso de interesse, a Tabela 4 mostra que os carbetos e nitretos de nióbio e vanádio apresentam, ambos, a estrutura *fcc*, enquanto os respectivos metais puros são encontrados na forma *bcc*. Nesse caso, a teoria EB sugere que as estruturas do tipo *fcc* com estequiometria MX (onde M=metal e X=C,N), encontradas nos compostos derivados de metais dos grupos 4 e 5, apresentam alta contagem “ e^v/a ” e, portanto, não seguem rigorosamente a progressão *bcc/hex-hcp-fcc*, pois “ignoram” a estrutura hexagonal (*hcp/hex*) e passam diretamente para a *fcc*. Além disso, é interessante observar (Tabela 4 e Figura 7) que os compostos formados por elementos mais à esquerda da tabela periódica preferem assumir estequiometrias do tipo MX e M₂X, enquanto que estequiometrias mais complexas, do tipo M₃X e M₄X tendem a prevalecer para os TMCNs formados a partir dos elementos mais à direita da tabela. Essa ampliação nas razões M/X poderia refletir o aumento da “rejeição” aos átomos de C e N pelos metais que, por sua vez, influenciaria no decréscimo na estabilidade dos carbetos e nitretos.

Tabela 5 – Algumas propriedades dos metais V e Nb e de seus carbetos e nitretos.

	Temperatura de fusão (°C)	Módulo de Young ^a (GPa)	Resistividade elétrica (μΩcm)
Nb	2477	101	15,1
NbC	3490	338	74
NbN	2573	- ^b	- ^b
V	1910	130	20,1
VC	2810	422	60
VN	2050	- ^b	85

a – também conhecido como módulo de elasticidade; proporciona uma medida da rigidez de um sólido.
b – Valores não informados.

A Tabela 5 e a Figura 7 mostram as temperaturas de fusão (TF) de alguns metais e seus carbetos/nitretos. Como a TF representa uma medida da força de coesão, a tendência no seu abaixamento é um indicativo do aumento na instabilidade dos compostos. Segundo a teoria EB, essa tendência estaria, mais uma vez, correlacionada ao número de elétrons de valência do C ou do N. Nos metais mais à direita da tabela periódica, esses elétrons preencheriam regiões antiligantes na banda “d” dos metais, aumentando a instabilidade e a complexidade das estruturas dos TMCNs formados. Apesar de lograr certo êxito na tentativa de explicar a progressão da estrutura de metais de transição e seus compostos, a teoria EB é incompleta e sofreu severas críticas [20,21]. Ademais, a teoria EB também não é capaz oferecer uma explicação sobre o comportamento dos TMCNs em processos catalíticos.

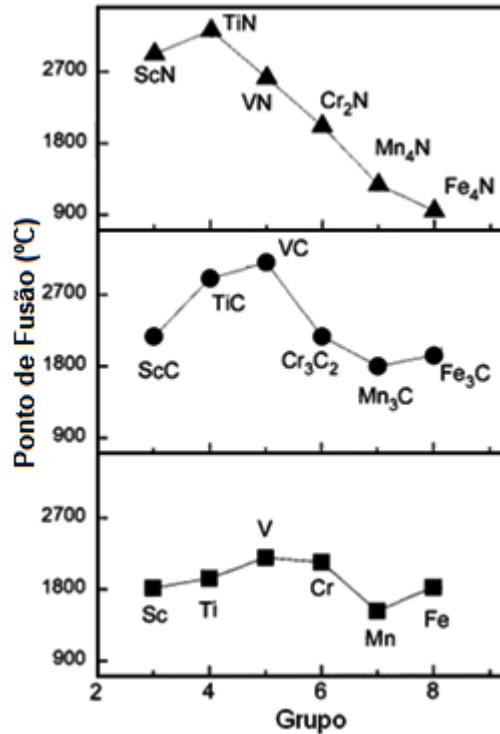


Figura 7 – Pontos de fusão de alguns metais e seus nitretos e carbetos. Adaptado de [3].

Várias contradições no que diz respeito à estrutura eletrônica dos TMCNs surgiram após o trabalho de Levy e Boudart [11]. As discussões começaram quando esses autores sugeriram que a semelhança entre TMCNs e metais nobres era causada pela transferência de uma parte da densidade eletrônica do não-metal para o metal. Em princípio, isso aumentaria a densidade de estados “d” do carbeto/nitreto em relação ao seu metal hospedeiro. De fato, estudos realizados por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) [23] mostraram a similaridade entre a densidade de estados eletrônicos ao nível de Fermi do WC e da Pt, embora não fosse apresentada nenhuma informação a respeito da forma ou mecanismo de como ocorre a transferência, ou de como as semelhanças se manifestam. Essa conclusão não estava de acordo com a proposta de Ramqvist *et.al.* [24], que em 1969, portanto antes de Levy e Boudart, interpretaram alguns

experimentos espectroscópicos e sugeriram que a transferência de densidade eletrônica ocorria de forma inversa, ou seja, do metal para o não metal. Uma contradição acontece quando Gellat e colaboradores [25] validaram o modelo proposto por Levy e Boudart, concluindo, através de cálculos teóricos, que densidade eletrônica era transferida do não-metal para o metal. Segundo os autores, os átomos de nitrogênio e de carbono (com elétrons tipo “sp”) compartilhariam suas densidades eletrônicas com os estados “d” metálicos [25]. O modelo explicou relativamente bem a alta estabilidade das estruturas cristalinas dos nitretos e carbetos, embora tenha sido assumido que as ligações existentes nos compostos eram covalentes do tipo metal–metal e metal–não-metal. É possível, mais uma vez, observar uma contradição nesse estudo, visto que os TMCNs também apresentam excelentes propriedades condutoras (características de sistemas metálicos), o que não condiz com um sistema “puramente” covalente. Esse tipo de interpretação é compreensível, pois o estudo mencionado utiliza um modelo de banda “d” rígida (onde a densidade de estados e a energia de superfície do metal hospedeiro são, em princípio, consideradas constantes, variando ligeiramente mediante a formação do TMCN ou outra liga [29]) que, provavelmente, é inapropriado para descrever a estrutura eletrônica dos TMCNs, já que presença de nitrogênio e carbono causa uma forte perturbação no sistema, inclusive fomentando mudanças na estrutura cristalina do metal hospedeiro (Tabela 4). Portanto, considerando que elétrons “d” possuem caráter itinerante, o modelo de banda rígida não descreveria adequadamente a estrutura eletrônica dos TMCNs. Assim, Ivanvoskii *et.al.* [26] utilizando cálculos baseados em ondas-planas (ver Capítulo 2), mais uma vez invalidaram o modelo de Levy e Boudart (não-metal para metal), chegando à conclusão de que ocorria transferência eletrônica do metal para o não-metal, criando, dessa forma, uma grande discussão em torno do assunto. Um pouco mais recentemente, Eberhart e McLaren [28] reportaram um

trabalho utilizando cálculos FLASTO (*full-potential-linear-augmented-slater-type-orbital*), concluindo que a origem das propriedades desses materiais pode ser atribuída à forte interação entre os elétrons de valência do não-metal e a banda “d” do metal [28]. Anteriormente, Oyama e Haller já haviam concluído através de experimentos [27], assim como Ivanvoskii, que a transferência eletrônica era pequena e ocorria do metal para o não-metal. Desde então há um consenso de que a direção da transferência de carga (se há) é essencialmente do metal para o não-metal, aumentando em função da posição na tabela periódica do metal hospedeiro do grupo 4 para o grupo 6; essa tendência também é associada com o decréscimo na eletronegatividade do metal [2,5]. Apesar disso, a determinação teórica da direção e da quantidade de carga é difícil e depende de uma série de aproximações, sendo, por exemplo, fortemente dependente da função de base que descreve os elétrons e do método escolhido [38,39]. Do lado experimental, os trabalhos publicados também apresentam muitas controvérsias, provavelmente devido à dificuldade de se interpretar os dados (geralmente, de espectroscopias na faixa de raios-X, como XPS e NEXAFS, por exemplo) [2].

A despeito das controvérsias relacionadas ao tema, um grande número de modelos foi proposto [30-35], evidenciando a complexidade do assunto. O que eles tem de fato indicado é que a estrutura eletrônica dos TMCNs envolve contribuições simultâneas de sistemas metálicos (relacionada ao rearranjo das ligações metal-metal), iônicos (associada à transferência de carga entre metal e não-metal) e covalentes [2]. Mas, apesar de todos os esforços dispensados, a possibilidade de transferência eletrônica (característica de ligações iônicas) não seria, em princípio, o único fator a determinar as propriedades catalíticas de carbetos e nitretos. A principal suspeita sobre as propriedades únicas dos TMCNs recai, então, sobre um compromisso entre: 1)

A direção e a “quantidade” de carga transferida; 2) A modificação da banda “d” com consequente redistribuição da densidade de estados mediante a formação do TMCN.

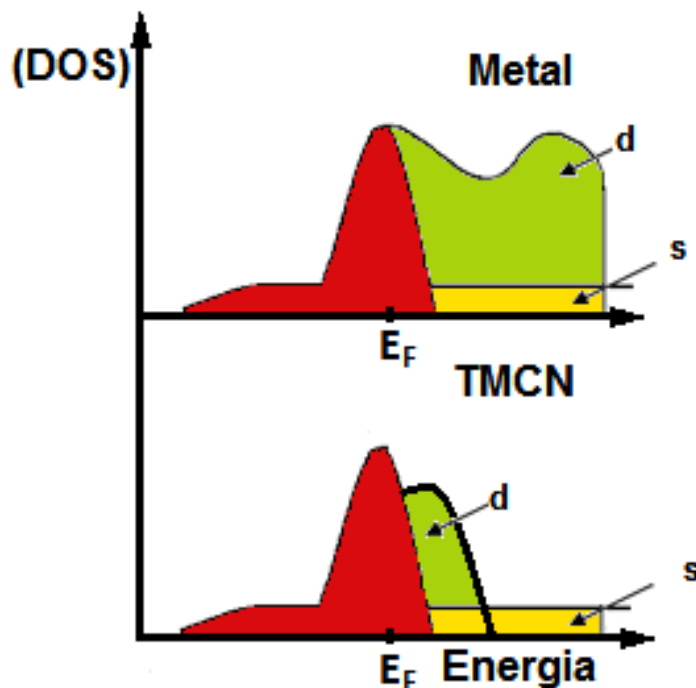


Figura 8 – A figura ilustra o efeito causado pela contração da banda “d”, mediante a formação de um carbeto ou nitreto de metal de transição (TMCN). No caso, houve uma redistribuição da densidade de estados (DOS) na região próxima ao nível de Fermi. A figura não possui escala.

Uma das teorias mais aceitas é relativamente simples e sugere que o aumento na distância metal-metal (M-M) causado pela incorporação dos átomos não-metálicos à rede cristalina, resulta na “contração” da banda “d” do metal [2,5,36]. Em princípio, essa contração poderia ser empiricamente estimada como sendo proporcional ao inverso da quinta potência da distância metal-metal (r^{-5}) [37]. Isso sugere que a banda “d” seria, em princípio, modificada em grande extensão devido aos elétrons extras dos não-metais, resultando na sua contração, que por

sua vez torna a densidade de estados ao nível de Fermi dos TMCNs tão alta quanto nos metais nobres. Portanto, a despeito do “consenso” de que pode haver transferência de carga do metal para C ou N, essa não seria a principal causa do “*platinum-like behavior*” dos TMCNs. Em outras palavras, a formação de um carbeto ou nitreto tem como consequência uma substancial redistribuição na densidade de estados nas proximidades do nível de Fermi (tornando-os qualitativamente similares aos metais nobres), como é ilustrado na Figura 8.

Obviamente, o efeito não é o mesmo para todos os carbetos e nitretos, podendo variar em função do metal hospedeiro, presença de vacâncias, impurezas, etc. E apesar da complexidade teórica e experimental desses compostos, com certa frequência surgem novos estudos e novas aplicações [40].

De modo geral, os TMCNs representam uma área muito rica e complexa, mas que ainda necessita de muito estudo (principalmente pesquisa básica) e da união de diversos profissionais, incluindo químicos, físicos e cientistas de materiais. Somente dessa forma será, um dia, possível explorar todas as potencialidades desses materiais.

2 – Referências Bibliográficas

- [1] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press Inc, New York, 1971.
- [2] J.G. Chen, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1477.
- [3] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Springer Science & Business Media, 1996.
- [4] H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps.*, William Andrew, 1996.
- [5] S.T. Oyama, *Catal. Tod.* **15** (1992) 179.
- [6] C.L. Berthollet, A.A. Vandermonde, G. Monge *Mém. Acad. Sci.* (1786).

- [7] A.F. de Fourcroy, *Encyclopédie Méthodique*, Paris, 1796.
- [8] H.H. Hwu, J.G. Chen, *Chem. Rev.* **105** (2005) 185.
- [9] R.B. Anderson *Adv. Catal.* **5** (1953) 355.
- [10] H. Bohm *Elec. Acta* **15** (1970) 1273.
- [11] R. Levy, M. Boudart, *Science* **181** (1973) 547.
- [12] S. V. Didziulis, K.D. Butcher, *Coord. Chem. Rev.* **257** (2013) 93.
- [13] S.T. Oyama, K. Kirk-Othmer, in: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edition, John Wiley & Sons, Chichester, 1994, p. 2498.
- [14] A.L. Bowman, G.P. Arnold, E.K. Storms, N.G. Nereson, *Acta Crystal. B* **28** (1972) 3102.
- [15] D.R. Lyde, *Handbook of Chemistry and Physics*, 7th Ed., CRC Press, Boca Raton, 1998.
- [16] N. Terao, *Jap. J. App. Phys.* **10** (1970) 248.
- [17] G. Hägg, *Z. Phys. Chem.* **12** (1931) 33.
- [18] L. Brewer, *Acta. Metall.* **15** (1967) 533.
- [19] N. Engel, *Some New Viewpoints on Metallic Bond* Ingenioren N101, 1939.
- [20] W. Hume-Rothery, *Acta. Metall.* **13** (1965) 1039.
- [21] D.G. Pettifor, *Acta Mat.* **51** (2003) 5649.
- [22] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Introduction to Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976).
- [23] L.H. Bennett, J.R. Cuthill, N.E. Erikson, R.E. Warson *Science* **187** (1975) 858.
- [24] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, C. Nordling *J. Phys. Chem. Sol.* **30** (1969) 1835.
- [25] C.D. Gellat, C.D.; Williams, A.R.; Moruzzi, V.L. in *Proc. Conference on the physics of transition metals*, p.834, Leeds (1980).
- [26] A.L. Ivanvoskii, V.A. Guranov, S.I. Alyamovsky, G.P. Sheveikin, *Zhur. Neorg. Khim* **24** (1987) 2987.
- [27] S.T. Oyama, G.L Haller “*Catalysis by carbides, nitrides and group VIII intermetallic compounds*” in *Catalysis, specialist periodical report*, v.5, p.333, C. Bond, G. Webb (Eds.), The Royal Society of Chemistry, London (1982).
- [28] M.E. Eberhart, J.M McLaren (Chap. 5) “*The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*”.Blackie Academic and Professional, S.T. Oyama (Ed.), Glasgow, p.1(1996).
- [29] E.A. Stern *Phys. Rev. B* **157** (1967) 544
- [30] H. Ihara, M. Hirabayashi, H. Nakagawa *Phys. Rev. B* **14** (1976) 1707.
- [31] C.D. Gellat, Jr., H. Ehrenreich, R.E. Watson *Phys. Rev. B* **15** (1977) 1613
- [32] D.A. Papaconstantopoulos, W.E. Picket, B.M. Klein *Phys.Rev. B* **31** (1985) 752.

- [33] W. Harrison, G.K. Straub *Phys. Rev. B* **36** (1987) 2695.
- [34] A.M. Liu, R.M. Wentzcovich, M.L. Cohen *Phys. Rev. B* **38** (1993) 11685.
- [35] J.Haglund, A.F. Guillermet, G. Grimval, M. Korling *Phys. Rev. B* **48** (1993) 11685.
- [36] R. Siegel *Semicond. Insul.* **5** (1979) 47.
- [37] V. Heine, *Phys. Rev.* **153** (1967) 673.
- [38] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M. A. Barteau, J.G. Chen *Catal. Tod.* **105** (2005) 66.
- [39] P. Liu, J.A. Rodriguez, *Catal. Lett.* **91** (2003) 247.
- [40] Y. Liu, T.G. Kelly, J.G. Chen, W.E. Mustain *ACS Catal.* **3** (2013) 1184.
- [41] Volpe, L., Boudart, M. *J. Sol. S. Chem.* **52** (1985a) 348.
- [42] Volpe, L., Boudart, M. *J. Sol. S. Chem.* **52** (1985b) 332.
- [43] Ledoux, M. J.; Pham, C.H.; Guille, J.; Dunlop, H.J. *Catal.* **134** (1992) 383.
- [44] Giraudon, J.M.; Leclercq, L.; Leclercq, G.; Lofberg, A.; Frennet, A., *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 2449.
- [45] Li, X.L.; Li, Y.D., *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 433.
- [46] Nartowski, A.M.; Parkin, I.P.; Craven, A.J.; MacKenzie, M., *Adv. Mater.* **10** (1998) 805.
- [47] Wang, H.M.; Wang, X.H.; Zhang, M.H; Du, X.Y.; Li, W.; Tao, K.Y., *Chem. Mater.* **19** (2007) 1801.
- [48] Ganesan, R.; Lee, J.S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 6557.
- [49] Liang, C.; Ying, P.; Li, C., *Chem. Mater.* **14** (2002) 3148.
- [50] Parkin, I.P., Elwin, G.S.; *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 3120.
- [51] Chagas, C.A. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.
- [52] de Souza, E.F.; Chagas, C.A; Ramalho, T.C.; Alencastro, R.B. *Dalton Trans.* **41** (2012) 14381.

● CAPÍTULO 2

Neste capítulo introduziremos alguns conceitos básicos e princípios das teorias que norteiam esta tese e que poderão ser úteis para o entendimento dos métodos de cálculo utilizados ao longo dela. Obviamente, o rigor matemático e a demonstração de equações não são o nosso foco, sendo que ambos podem ser encontrados nas referências fornecidas ao longo do texto. O objetivo é que a revisão seja simples, mas, ao mesmo tempo, “autossuficiente”, de forma que o leitor procure os livros e revisões apenas em situações pontuais ou caso queira se aprofundar em determinado tema.

2.1 – Fundamentação Teórica

A premissa básica para que possamos entender e prever propriedades térmicas, ópticas, magnéticas, elétricas, catalíticas, dentre outras, que se manifestam em sistemas formados por átomos e moléculas, recai no estudo de suas estruturas eletrônicas [1]. Desde o final do século XIX e início do século XX, com o descobrimento do comportamento quântico da matéria, vários pesquisadores vêm unindo esforços para poder compreender o que acontece em nível atômico. Logo após a descoberta do elétron por J.J. Thompson em 1897, Drude, em 1900 [2], lançou mão do aparato matemático da teoria cinética (clássica) dos gases ideais e do recém criado conceito de densidade eletrônica para formular uma explicação para o efeito da condutividade elétrica nos metais, onde, apesar da enorme simplicidade do seu modelo (por exemplo, interações elétron-elétron e elétron-núcleo eram desprezadas), alcançou certo sucesso na descrição da Lei de Ohm [2,3]. Algum tempo mais tarde, o conceito de *Mecânica Quântica* (MQ) ganha um desenvolvimento formal e uma base mais sólida. Liderados por Heisenberg, Schrödinger, Dirac,

Bohr, de Broglie e outros, essa “nova ciência” seria, em princípio, capaz de explicar e prever todas as propriedades dos gases, sólidos e líquidos, apenas pelo conhecimento dos seus átomos [4]. Esse “Santo Graal” estaria escondido na complexa equação de Schrödinger (ES) não-relativística e independente do tempo [5], que de forma abreviada é representada por:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E_t|\Psi\rangle \quad (1)$$

Onde \hat{H} representa o operador Hamiltoniano, E_t é a energia total (observável) do sistema e $|\Psi\rangle$ é uma função de onda complexa que descreve o comportamento da estrutura eletrônica. A solução dessa equação, em teoria, engloba todos os tipos de interações existentes na escala atômica: coulombiana (clássica) entre elétrons, entre núcleos, entre elétrons e núcleos, além de outras interações de natureza puramente quântica (*correlação e troca*).

Apesar de seu grande apelo, a ES é matematicamente intratável para sistemas com mais de um elétron e, portanto, sua solução é impraticável para a maior parte dos sistemas de interesse. Não obstante sua solução analítica existir apenas para sistemas químicos monoelétrônicos, a ES encontra abrigo em soluções aproximadas (numéricas), que gozam de relativo sucesso para o estado fundamental de sistemas contendo muitas partículas. Com certeza, o método mais importante nesse sentido foi o desenvolvido, inicialmente, por Hartree e Fock, e posteriormente aprimorado por Slater, Roothaan e Hall [6]. No Método Hartree-Fock (HF), a função de onda, $\Psi(\mathbf{r})$, que descreve um sistema polieletrônico contendo N elétrons é aproximada por um determinante de Slater com N funções de um elétron, conhecidos como *spin-orbitais* (*spin-orbitals*). No Método HF, um elétron está sujeito a um potencial efetivo que considera as interações com outros elétrons através de uma média, perdendo, dessa forma, os detalhes das

interações par a par [4]. Apesar disso, e associado à possibilidade de se desacoplar os graus de liberdade relacionados aos núcleos e elétrons (Aproximação de Born-Oppenheimer [6]), já que estes se movem muito mais rapidamente do que aqueles, o método HF logrou êxito na solução *aproximada* da ES e, conseqüentemente, na descrição de propriedades geométricas e vibracionais de moléculas e sólidos.

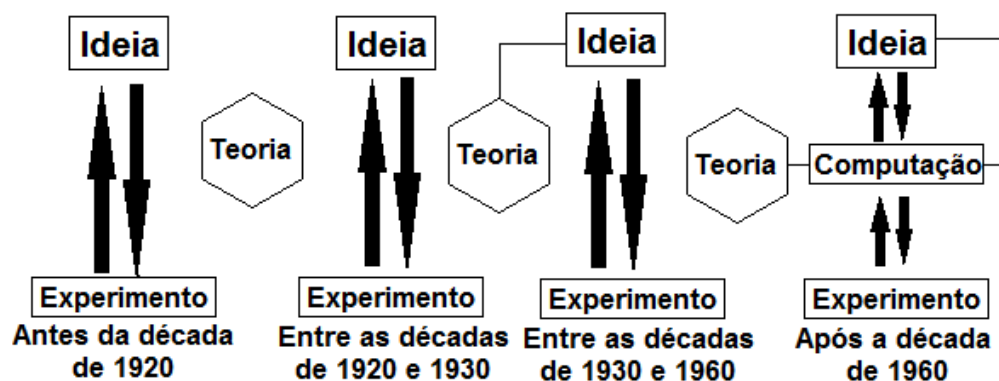


Figura 9 – Relação histórica entre o avanço da teoria e do experimento.

A partir de então, houve uma mudança de paradigma: historicamente, a descoberta e a determinação de novas estruturas ficava a cargo de métodos experimentais (teorias, em geral, eram propostas *a posteriori*), mas com o desenvolvimento da MQ e com o advento do Método HF (e, posteriormente, de outros métodos), essa tendência passou a ser dominada, em um primeiro momento, pela aplicação dos princípios quanto-mecânicos. Em seguida, o rápido avanço na tecnologia dos computadores (que se tornaram acessíveis aos cientistas a partir da década de 1960) os tornou ferramentas indispensáveis, tanto na aplicação da teoria quântica, como nos estudos em nível atômico/molecular. A Figura 8 esboça uma possível relação histórica entre teoria e experimento.

É importante salientar que, apesar de seu sucesso e custo computacional relativamente baixo (para os padrões atuais), o Método HF falha gravemente ao não levar em consideração o efeito de correlação eletrônica (CE). Apesar de, em geral, ser pequena, a CE é extremamente importante para a correta descrição das propriedades (ligações químicas, por exemplo) que se manifestam a partir da estrutura eletrônica [7]; tanto que cálculos onde ela é omitida podem levar a resultados fisicamente irreais. Apesar disso, o Método HF é extremamente importante, pois representa a base da teoria dos orbitais moleculares, o início da era das simulações computacionais de estrutura eletrônica (e ainda é utilizado atualmente), além de ser o ponto de partida para formas mais elaboradas, onde a CE não é desprezada, conhecidas como métodos “pós Hartree-Fock”. Tais métodos incluem os perturbacionais (MP2, MP3, MP4...), de Interação de Configurações (CI, CISD, CISD(T), *Full*-CI) e Coupled Cluster (CC, CCS, CCSD, CCSDT) [6,8,9]. Em alguns sistemas esses métodos podem levar a excelentes resultados, comparáveis (quantitativamente) a dados experimentais. No entanto, devido ao seu alto custo computacional, atualmente a maior parte deles está limitada a sistemas com poucos átomos. Uma alternativa aparece quando, paralelamente ao desenvolvimento da Mecânica Quântica, se suspeita que a densidade eletrônica poderia guardar em si todas as propriedades de um sistema [10].

Como mencionado anteriormente, já no ano de 1900, a condutividade de elétrons em metais foi descrita utilizando a densidade eletrônica como variável básica. Em seguida, nos anos de 1927 e 1928, Llewellyn Thomas e Enrico Fermi, independentemente, publicam o que ficaria conhecido como modelo de Thomas-Fermi [10], modificado posteriormente por Dirac, finalmente se tornando o modelo Thomas-Fermi-Dirac (T-F-D) [11]. Ao contrário dos métodos HF, que se baseiam em uma função de onda, $\Psi(\mathbf{r})$, com $3N$ variáveis (sem contar o *spin*) para

descrever a estrutura eletrônica, o modelo de T-F-D tem como objeto principal a densidade eletrônica total, $\rho(\mathbf{r})$. A $\rho(\mathbf{r})$ tem como vantagem o fato de ser uma função de três coordenadas espaciais (x , y e z). Em outras palavras, a ES de N elétrons e $3N$ variáveis, pode agora ser escrita com uma função da $\rho(\mathbf{r})$ com apenas três variáveis. Dessa forma, o modelo T-F-D é agora capaz de obter algumas propriedades de materiais utilizando apenas a densidade eletrônica do estado fundamental como variável básica. Porém, o modelo T-F-D considera que os elétrons estão distribuídos uniformemente no espaço e não reproduz a estrutura quântica de camadas dos átomos. Ademais, o modelo é complexo, não é completo e falha quando prevê, por exemplo, energias mais baixas para átomos isolados do que a energia das moléculas formadas por eles. O modelo precisava urgentemente ser aprimorado. Contudo, em detrimento do sucesso à época do Método HF, que era resolvido de forma autoconsistente [12], não se obteve nenhum tipo de avanço até meados da década de 1960, quando o futuro laureado, Walter Kohn [13], e seus colaboradores Pierre Hohenberg e Lu Sham, publicaram os dois artigos seminais e estabeleceram as bases do que se tornaria a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – do inglês *Density Functional Theory*) [14,15]. Existem excelentes livros [1,16–20] e revisões [21–25] relacionados à literatura deste tema, portanto, na próxima parte, apenas destacaremos os tópicos mais relevantes, necessários para o entendimento do esquema aplicado nesta tese.

2.2 – Sobre a Teoria do Funcional da Densidade

Após um longo período no “ostracismo”, a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$ (onde \mathbf{r} é o vetor posição), mais especificamente no ano de 1964, ressurgiu através do trabalho de Hohenberg e Kohn [14], como uma extensão do modelo T-F-D, para se tornar a pedra-fundamental da DFT. Logo em seguida, em 1965, Kohn e Shan formularam as equações básicas que deram à DFT a

robustez necessária para que pudesse ser usada na prática, e cujo formalismo básico permanece inalterado desde então [15]. É importante ressaltar que, ao contrário do Método HF, a DFT não é aproximada *per se*, mas exata por construção [14]. Apesar disso, a DFT tem seu “calcanhar de Aquiles”: o potencial ou funcional de correlação e troca (XC – *exchange-correlation*) não é conhecido; o tema será abordado com mais detalhes adiante. Apesar dessa dificuldade técnica a DFT atrai cada vez mais a atenção de pesquisadores (inclusive experimentalistas) e alcançou um excelente grau de desenvolvimento, sendo, talvez, o único método de estrutura eletrônica que pode ser aplicado a problemas de tamanho moderado (~50-1000 átomos) e que garanta um bom compromisso entre custo computacional e acurácia. Por exemplo, a DFT permite a predição da energia envolvida nos processos químicos, cálculos de geometria e estabelecimento da superfície de energia potencial, determina estados de transição e intermediários, descrevendo todo o caminho de uma reação, dentre outras aplicações [1,8,9]. Portanto, o seu uso tornou possível a compreensão de mecanismos difíceis, ou mesmo impossíveis de serem estudados experimentalmente [16].

2.2.1 – Teoremas de Hohenberg-Kohn

Como exposto acima, a DFT trata o problema da estrutura eletrônica empregando a $\rho(\mathbf{r})$ como variável básica. Em 1964, Hohenberg e Kohn utilizaram a $\rho(\mathbf{r})$ para formular o seu primeiro Teorema [14]. Com base no primeiro o Teorema de Hohenberg-Kohn (HK):

- **1)** Se se conhece a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, de um determinado sistema eletrônico no estado fundamental, então será possível calcular a sua energia total e, conseqüentemente, todas as suas propriedades.

Por conseguinte, temos que a energia total do estado fundamental (E_0) nada mais é do que um funcional da densidade eletrônica: $E_0[\rho(\mathbf{r})]$. Matematicamente, o funcional $E_0[\rho(\mathbf{r})]$ é, de forma intuitiva, a “função de uma função” e indica que o conhecimento de $\rho(\mathbf{r})$ para todo o domínio de \mathbf{r} fornecerá o valor exato de E_0 . Porém, Hohenberg e Kohn, *a priori*, não dizem como realizar essa tarefa sem conhecer a função de onda do sistema, e apenas indicam que ele pode ser descrito por um Hamiltoniano, não-relativístico, baseado na aproximação de Born-Oppenheimer [26],

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j}^N \sum_{j=i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2)$$

Quando operam sobre $\Psi(\mathbf{r})$ (ainda desconhecida), o primeiro termo à direita fornece a energia cinética (T), o segundo termo (U_{ext}) diz respeito à interação dos elétrons com o *potencial externo* criado normalmente pelas cargas nucleares, e o último termo representa o operador (V_{ee}) de repulsão elétron-elétron que inclui todas as interações clássicas (Coulomb) e não-clássicas (correlação e troca). Dito isso, pelo primeiro teorema de HK, a energia total será:

$$E_0 = E(\rho) = T(\rho) + U_{ext}(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (3)$$

Definindo a densidade eletrônica como

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \dots \int \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) * \int \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_n \quad (4)$$

e o potencial externo,

$$U_{ext} = \int \rho(\mathbf{r}) u_{ext} d\mathbf{r} ,$$

é possível separar da expressão da energia (eq. 3) uma parte que depende do sistema em questão e uma parte que é universal,

$$E(\rho) = F_{\text{HK}}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) u_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5)$$

Onde $F_{\text{HK}}(\rho) = T(\rho) + V_{\text{ee}}(\rho)$ é conhecido como funcional “universal” de HK e se aplica a todos os sistemas eletrônicos, e o termo $\int \rho(\mathbf{r}) u_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ define o potencial sob o qual se movem os elétrons. Portanto, o número de elétrons e o potencial externo definem completamente o sistema. Em outras palavras, o potencial externo é um funcional único da $\rho(\mathbf{r})$.

A despeito de $\rho(\mathbf{r})$ ser, em princípio, suficiente para obter todas as propriedades de interesse, é preciso assegurar que essa densidade é realmente a do estado fundamental. Esse problema foi solucionado formalmente, e ficou conhecido como o segundo teorema de HK:

• **2)** Seja qualquer densidade “tentativa”, $\rho^t(\mathbf{r})$, tal que $\rho^t(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \rho^t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ (número total de elétrons), então a energia total do sistema de tentativa é maior ou igual a do estado fundamental: $E[\rho^t(\mathbf{r})] \geq E[\rho(\mathbf{r})] = E_0$.

Portanto, o segundo teorema de HK sugere que há um “princípio variacional” na DFT e postula que um funcional “universal” determina a menor energia do sistema se, e somente se, a densidade “tentativa”, $\rho^t(\mathbf{r})$, for maior ou igual à verdadeira densidade, $\rho(\mathbf{r})$, do estado fundamental.

Ao invés de lançar mão da complexa equação de Schrödinger, os teoremas de HK mostram que é possível determinar o estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo utilizando apenas a $\rho(\mathbf{r})$ como variável básica. A grande vantagem desses teoremas é que

eles definem um funcional dito “universal”, F_{HK} , totalmente independente do potencial externo. Por outro lado, a forma desse funcional é ignorada. Posteriormente, um formalismo alternativo para tratar esse problema foi proposto por Kohn e Sham [15].

2.2.2 – Equações de Kohn-Sham (KS)

A principal proposta de Kohn e Sham foi introduzir o conceito de sistema de referência de elétrons não-interagentes, através da reformulação da equação 5, tornando explícito o termo de Coulomb e definindo um novo funcional “universal”, $G[\rho(\mathbf{r})]$. A energia seria, então, obtida como

$$E(\rho) = G(\rho(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d(\mathbf{r})d(\mathbf{r}') + \int u_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (6)$$

Onde,

$$G(\rho(\mathbf{r})) = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (7)$$

Na equação 7 apenas o termo $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ representa o verdadeiro problema, já que $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons fictício, que não interagem, mas que tem exatamente a mesma densidade do sistema real. O termo $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$, conhecido como *funcional de correlação e troca* (XC), não inclui somente ambos os efeitos, correlação e troca, de natureza não-clássica e gerada pela interação elétron-elétron, mas também a parte residual da energia cinética $T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]$, sendo $T[\rho(\mathbf{r})]$ a energia cinética exata para um sistema de elétrons que interagem. O funcional XC permanece desconhecido até hoje (ou está muito bem escondido [27]), embora isso não tenha impossibilitado o uso da DFT em aplicações práticas.

Para isso, a primeira tarefa de Kohn e Sham era encontrar uma forma matemática para expressar $T_s[\rho(r)]$ e resolver o problema da energia cinética. Assim, eles introduziram, no formalismo, funções que representam orbitais monoelétrônicos não-interagentes (Ψ_i), de modo que a energia cinética pudesse ser obtida de forma autoconsistente.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| \frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (8)$$

Resolvido o problema da energia cinética, os orbitais Ψ_i podem agora representar as autofunções do Hamiltoniano de Kohn-Sham (H_{KS}), que, por sua vez, agora poderá ser usado nos moldes da ES, de modo que a energia será obtida (de forma autoconsistente) através da equação 9:

$$\left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + u_{\text{ext.}}(r) + \frac{\int \rho(r')}{|r-r'|} dr + u_{\text{xc}}(\rho) \right) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (9)$$

Os termos do H_{KS} (entre parênteses) representam a energia cinética, o potencial externo que age sobre o elétron em \mathbf{r} , a interação de natureza Coulombiana (clássica) e o potencial de correlação e troca ($\mathbf{u}_{KS}[\rho]$), respectivamente. Alguns pesquisadores costumam separar os três últimos termos do H_{KS} e chamá-lo de potencial efetivo, \mathbf{u}_{eff} .

Em especial potencial de correlação e troca, que é de fato o termo mais importante, é definido como

$$u_{\text{xc}}[\delta(r)] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta \rho} \quad (10)$$

O potencial $uxc[\rho]$ não possui solução analítica e é a parte mais complexa do esquema de Kohn-Sham. Portanto, a qualidade dos resultados dependerá da aproximação e do tipo de potencial utilizado. As várias aproximações propostas na literatura para o potencial de troca-correlação definem os métodos DFT [19].

2.2.3 – Aproximações para o Termo de Correlação e Troca

A aplicabilidade da DFT depende diretamente da escolha de uma boa aproximação, que implica em simplicidade e precisão para o termo de correlação e troca, conhecido na comunidade da DFT simplesmente como “funcional”. A complexidade do problema real de muitos corpos foi transferida para esse potencial, em princípio, desconhecido. Portanto, encontrar as melhores aproximações é um dos pontos centrais da DFT [18], e como resultado uma coleção de funcionais (aproximados) foi construída e aplicada. Dentro dessas aproximações, Perdew [28] elaborou uma hierarquia que chamou de “escada de Jacó – *Jacob's ladder*” (Figura 10), constituída de cinco degraus que partem do “*Mundo de Hartree*” e vão até o “*Céu da Acurácia Química*”. O primeiro degrau (1) é o da densidade local (*local-density approximation* – LDA), por exemplo o funcional SVWN [29], que se baseia numa distribuição homogênea dos elétrons e descreve relativamente bem algumas propriedades (parâmetros de cela, por exemplo) em sistemas metálicos (*bulk*); o segundo degrau (2) é o da aproximação de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation* – GGA), que leva em consideração, além da densidade eletrônica local, o seu gradiente $\nabla(\rho(r))$.

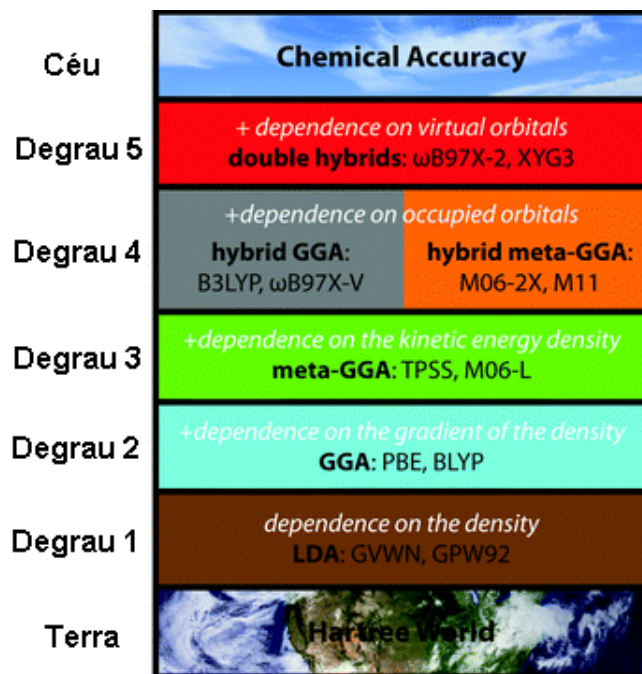


Figura 10 – A Escada de Jacó da DFT e alguns exemplos de funcionais de cada degrau Adaptado de [78].

O degrau GGA melhora a descrição de processos em superfícies e sistemas moleculares, e inclui funcionais não-empíricos de extrema importância como o PBE [30] (~36000 citações desde 1996 – 14/11/2014) seu antecessor o PW91 [31], o BLYP [32,33], dentre outros [21]; o terceiro degrau (3), cujos funcionais são conhecidos como meta-GGAs, inclui o Laplaciano $\nabla^2(\rho(r))$ da densidade, como é o caso do funcional (não-empírico) TPSS [34,35]. Este funcional, apesar de caro computacionalmente, melhora a qualidade das energias de atomização em moléculas e energias de superfície; o quarto degrau (4) é representado pelos funcionais híbridos, conhecidos como hiper-GGAs. Os funcionais híbridos substituem uma porção do termo de energia de troca local pelo termo de troca de Hartree-Fock, que é exato. O mais importante deles e um dos principais responsáveis pela popularização da DFT é o B3LYP [32,36] (~47000 citações – 14/11/2014), que fornece bons resultados termoquímicos para sistemas covalentes

pequenos [37]. Por outro lado, os resultados B3LYP são, em geral, insatisfatórios na predição de barreiras de reação e interações não-covalentes, e pioram ainda mais quando o sistema (número de átomos) aumenta [38,39]. Atualmente alguns funcionais híbridos, como o HSE, por exemplo, tem sido utilizados com sucesso na predição de *band-gaps* em semicondutores [40]. Infelizmente, em geral os híbridos possuem alto custo computacional quando aplicados ao estudo de sólidos [40]; o último degrau (5) da escada de Jacó é talvez o mais desafiador por incluir não só todas as qualidades dos “degraus” anteriores que contêm estados KS ocupados, mas também todos os estados KS não-ocupados. Os funcionais dessa família são conhecidos como “*doubly-hybrid density functionals*” [28]. Em princípio, esses funcionais alcançariam o “céu” da acurácia química, pois englobariam todas as propriedades químicas de interesse, incluindo efeitos de longo alcance como as interações de van der Waals (vdW). No melhor do nosso conhecimento, a primeira tentativa foi baseada em aproximações empíricas, proposta por Stefan Grimme [41] e que proporcionou bons resultados para barreiras de reação e dados termoquímicos, embora ainda falhe em sistemas que contam com interações do tipo vdW. Posteriormente, William Goddard III e seus colaboradores desenvolveram um funcional *doubly-hybrid* contendo três parâmetros empíricos, chamado XYG3 [42]. Os autores testaram a acurácia desse funcional e mostraram que ele fornece excelentes resultados tanto para barreiras de reação e termoquímica, como para interações não-ligadas. Obviamente, o XYG3 tem suas limitações, sendo a mais grave delas o fato de poder “quebrar” o princípio variacional, pois o formalismo matemático inclui métodos perturbativos [43] (e mostra que a DFT tem “quebrado” as suas próprias barreiras) e levar a energias mais baixas do que a energia exata do estado fundamental.

Como observado, a DFT é uma área de extrema importância na pesquisa básica (e cada vez mais em áreas aplicadas, como é o caso da catálise heterogênea [44–47]), abrangente e de

intensa pesquisa, tanto no desenvolvimento de novas metodologias, como na sua validação e aplicação. Na busca pelo funcional “exato”, em todos os “degraus” da escada de Jacó é possível encontrar desenvolvimentos ou aplicações recentes. Entretanto, será possível encontrar o funcional exato? A resposta, por enquanto, ninguém tem. O que se fez ao longo dos 50 anos da DFT foi uma busca por um funcional que fosse o “mais universal” possível, ou seja, que produzisse bons resultados e fosse transferível, isto é, que pudesse ser utilizado em todos os sistemas químicos [48]. Infelizmente, isso gerou uma corrida que produziu quantidades enormes de funcionais, criando outro dilema: é possível adaptar ou construir um funcional que atenda às necessidades específicas de um determinado problema? A resposta foge ao escopo desta tese.

Apesar do grande número de funcionais existentes, alguns se destacam (como o B3LYP e o PBE, por exemplo) e permitem que a DFT esteja amplamente difundida nas ciências químicas e físicas, produzindo bons resultados a um custo computacional aceitável (é possível realizar cálculos simples com *desktops*). Dentre a gama de possibilidades, a descrição de processos que ocorrem em sólidos e superfícies tem recebido cada vez mais a atenção de cientistas, teóricos e experimentais [47]. No entanto, agora surge outro problema: se estamos interessados em obter propriedades de átomos, moléculas e *clusters*, temos plena consciência de que estes são sistemas isolados e não interagem com outros corpos; por outro lado, se queremos calcular a estrutura eletrônica de sólidos cristalinos em uma (fios, grafeno, etc), duas (superfícies e planos) ou três dimensões, como utilizar a DFT para tratar um sistema que na prática contém um número incomensurável de átomos (na ordem de 10^{23}) que interagem. A resposta pode ser encontrada no trabalho de Bloch [49], que é a base para a metodologia empregada nesta tese.

2.3 – Cálculos de Estrutura Eletrônica em Sólidos e Superfícies

Um sólido cristalino é composto por um arranjo regular de pontos, que representam átomos, conhecidos como rede de *Bravais* [50]. Esses pontos se repetem periodicamente nas três dimensões do espaço, cujo conjunto mínimo é denominado de cela (ou célula) unitária.

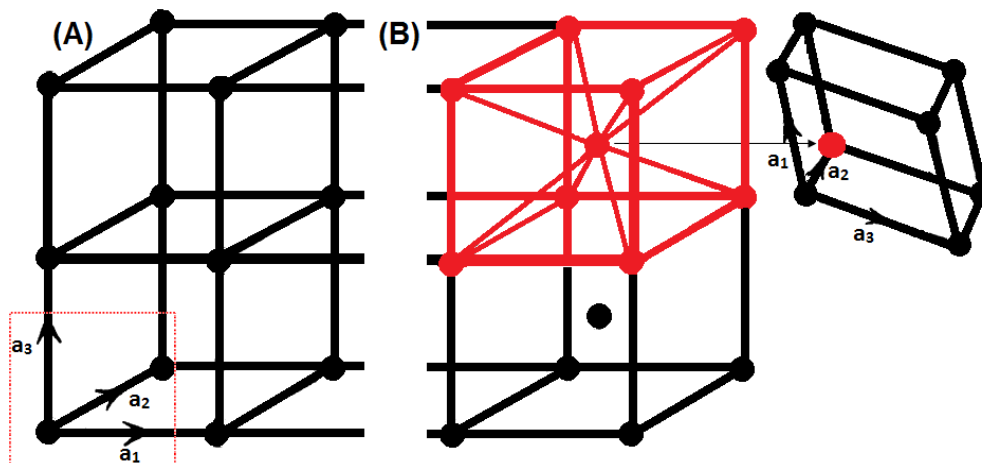


Figura 11 – (A) Cella unitária cúbica simples . Em destaque os vetores (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3) que geram a rede de *Bravais*; (B) Rede cúbica de corpo centrado. Em destaque os vetores (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3) geradores da rede.

Uma cela unitária é definida por três vetores cristalográficos (primitivos), \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , linearmente independentes e capazes de “gerar” o sólido através do vetor de translação \mathbf{R}_n , onde:

$$\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (11)$$

Com n_1 , n_2 e n_3 pertencentes ao conjunto dos inteiros. A Figura 11 mostra os vetores primitivos que formam as celas unitárias cúbicas simples (A) e de corpo centrado (B), e conseqüentemente os sólidos cristalinos com essas estruturas. A equação 11 mostra que em uma rede de *Bravais* os pontos são regulares e geometricamente equivalentes e, dessa forma, o vetor \mathbf{R}_n tem a capacidade de conduzir um ponto da rede até outro por um processo de translação. Exatamente

por isso, a energia potencial, que guarda as interações elétron-elétron e elétron-núcleo, também possui a periodicidade da rede [51],

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Por sua vez, a definição dessa condição de contorno, exigida pela simetria translacional, transforma o cristal “infinito” em um sistema finito através da cela unitária. As operações de simetria entre as configurações geometricamente equivalentes são denominadas de “grupo espacial” [4]. Consequentemente é possível definir um Hamiltoniano cristalino (H_{crist}) para descrever os estados eletrônicos do sólido:

$$H_{\text{crist}}\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

Ainda sim, dois problemas persistem: 1) A função de onda eletrônica, $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, deve ser calculada para cada um dos elétrons do sistema; 2) Como se estende por todo o sólido, a base necessária para descrever $\psi_i(\mathbf{r})$ deve ser “infinita”. Ambos os problemas podem ser contornados através dos resultados obtidos por Bloch [49,50].

2.3.1 – O Teorema de Bloch

O teorema de Bloch define que cada função de onda eletrônica, $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, pode ser escrita como o produto de uma onda-plana e uma função com a periodicidade da rede, ou seja,

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (14)$$

Na eq. 14 o índice “i” é chamado de índice de banda e está associado ao conjunto de autovalores obtidos a partir das equações de Kohn-Sham (no caso da DFT) [51]; também na eq. 14, os chamados pontos- \mathbf{k} são vetores de onda no espaço direto¹ (ou real), que assumem valores quantizados. A quantização dos pontos- \mathbf{k} implica que a resolução da equação de Kohn-Sham para cada um deles gera um conjunto de autovalores que perfazem a estrutura de bandas do

sólido, e que são divididas em bandas de valência e bandas de condução [50,51]. A Figura 12 mostra um exemplo desse tipo de estrutura.

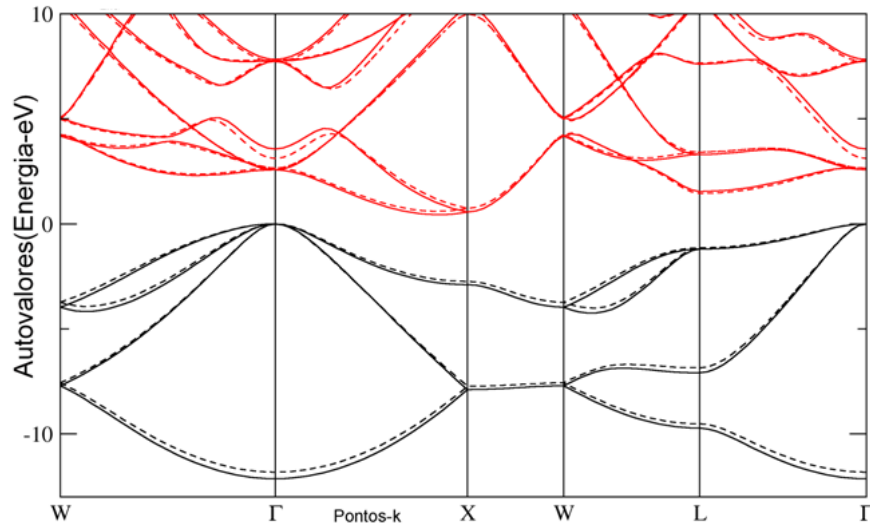


Figura 12 – Exemplo de estrutura de bandas calculada por DFT. As linhas pretas representam as bandas de valência e as linhas vermelhas representam as bandas de condução do silício. O espaço vazio entre elas é chamado de *gap*. Adaptado de [77]

Voltando à eq 14, temos que função $u_{i,k}(\mathbf{r})$ é, geralmente, expandida através de um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores de onda (\mathbf{G}) pertencem ao espaço recíproco²,

$$u_{i,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (15)$$

Os vetores \mathbf{G} devem satisfazer a relação, $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = 1$, o que reflete a periodicidade da rede de *Bravais*. Portanto,

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} \quad (16)$$

e

$$u_{i,k}(\mathbf{r}) = u_{i,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (17)$$

Como consequência, $\psi_{i,k}(\mathbf{r})$ pode ser escrita como uma soma de ondas planas,

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = u_{i,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} \quad (18)$$

Considerando que $\psi_i(\mathbf{r})$ e $\psi_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$ são funções de onda em \mathbf{r} e $(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$, respectivamente, então é intuitivo concluir que,

$$|\psi_{i,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)|^2 = |\psi_{i,k}(\mathbf{r})|^2 \quad (19)$$

Finalmente, temos que essas funções diferem apenas por um fator de fase global ($e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}}$).

Portanto,

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \psi_{i,k}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} \quad (20)$$

Este resultado define o teorema de Bloch: a função de onda eletrônica em cada ponto- \mathbf{k} pode ser expandida em termos de um conjunto discreto de ondas planas. De modo análogo à rede construída no espaço direto, é possível definir também uma cela unitária no espaço recíproco que guarde todas as suas propriedades de simetria. Essa cela é conhecida como primeira zona de *Brillouin* (um exemplo é apresentado Figura 13) e é de extrema importância, pois contém o domínio dos vetores de onda, que, por sua vez, definem os estados eletrônicos permitidos (quantizados) para o sistema cristalino, e por consequência a energia, E_k . Uma propriedade interessante da zona de Brillouin é que se existe um vetor \mathbf{G} de translação, então os vetores (quaisquer) na rede direta \mathbf{k} e \mathbf{k}' são equivalentes somente se $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. Como consequência, \mathbf{k}' e $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ irão produzir os mesmos resultados, pois $\psi_{i,k}$ e $\psi_{i,k'}$ satisfazem às mesmas condições de contorno.

1) Coordenadas espaciais, definido pelos vetores primitivos (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3); **2)** O espaço recíproco representa o espaço dos momentos, definidos pelos vetores (\mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3) que satisfazem $\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{R}_n = 2\pi m$, para todo m inteiro. Portanto, tem-se que $\mathbf{G}_m = (m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3)$. Mais detalhes podem ser encontrados em [51].

Os vetores da rede recíproca são construídos a partir dos vetores da rede direta:

$$b_1 \equiv \frac{a_2 a_3}{a_1 \cdot (a_2 a_3)}; \quad b_2 \equiv \frac{a_3 a_1}{a_1 \cdot (a_2 a_3)}; \quad b_3 \equiv \frac{a_1 a_2}{a_1 \cdot (a_2 a_3)}$$

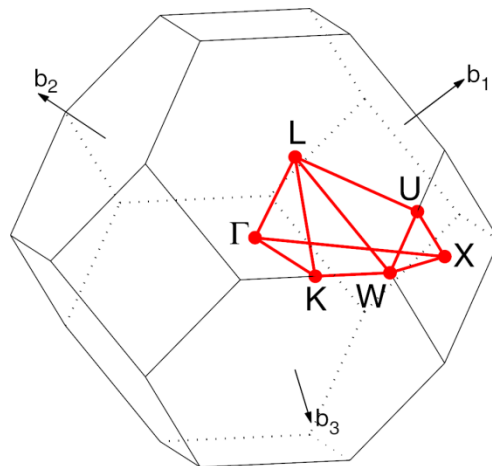


Figura 13 – Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada. O destaque em vermelho mostra alguns pontos de alta simetria. Adaptado de [52].

Em princípio, o teorema de Bloch apenas transfere a necessidade da obtenção de um número “infinito” de funções de onda eletrônicas para a de calcular um número finito de funções, mas para um número “infinito” de pontos- \mathbf{k} dentro da primeira zona de *Brillouin*. Ou seja, se o cristal for “infinito”, o volume da zona de *Brillouin* também o será. Isso, no jargão popular, seria trocar “seis por meia-dúzia”, pois precisaríamos de um número “infinito” de cálculos para os infinitos pontos- \mathbf{k} . Obviamente, os cristais contêm um número finito de átomos! Assim, grande descoberta da teoria reside no fato de que as funções de onda em pontos- \mathbf{k} (ou $\{\mathbf{k} + \mathbf{G}\}$) próximos, dentro da zona *Brillouin*, são muito parecidas. Por isso, é possível representar as funções de onda no espaço- \mathbf{k} selecionando-se um conjunto finito de pontos, ou mesmo (em alguns casos) apenas um ponto- \mathbf{k} , geralmente próximo à origem, de onde serão obtidas a energia total e as demais outras propriedades do sólido. Existem alguns métodos para selecionar pontos- \mathbf{k} , sendo o mais utilizado, inclusive na presente tese, o proposto por Monkhorst e Pack (MP) [53] (~17300 citações – 14/11/2014). Resumidamente, na amostragem de MP o espaço recíproco é geralmente construído a partir da origem- \mathbf{k} (0,0,0), também conhecido como ponto *gamma*, e

depois os outros pontos são obtidos espaçando-os igualmente nas três coordenadas espaciais, formando um sistema de pontos do tipo $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ e $\mathbf{k}_3)$, onde os pontos equivalentes por simetria serão eliminados. Obviamente, cada sistema possui suas particularidades e, portanto, as amostragens de pontos- \mathbf{k} variam de acordo. Além da uma amostragem adequada de pontos- \mathbf{k} , os cálculos de estrutura eletrônica em sistemas periódicos (extensíveis a sistemas não-periódicos) dependem de outras aproximações para fornecerem resultados confiáveis.

2.3.2 – Método das Ondas-planas

Como mencionado, o teorema de Bloch garante que a $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ seja expandida com um conjunto finito de pontos- \mathbf{k} e ondas-planas. Obviamente, $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ pode ser expandida com outros tipos de função, como as Gaussianas ou de Slater, por exemplo [1]. Entretanto, esses dois tipos de função de base não apresentam condições de contorno (são centradas nos átomos) e, portanto, são de difícil convergência em sistemas periódicos, além de apresentarem outros problemas [1,8,9]. Por outro lado, a expansão de $\psi_i(\mathbf{r})$ em ondas-planas tem algumas vantagens para sistemas periódicos, dentre elas, são elas independentes das posições atômicas, são naturalmente periódicas e, além disso, sabe-se que o conjunto de ondas-planas com energias cinéticas,

$$E_c = \frac{\hbar^2}{2m} / k + G / ^2 \quad (21)$$

mais baixas são mais importantes do que o grupo com energias mais altas, sendo possível controlar o número de ondas-planas apenas truncando a energia cinética em um determinado valor, denominado *cutoff*. Ou seja, é possível aprimorar a qualidade do cálculo (obviamente, até a convergência para uma determinada amostragem de pontos \mathbf{k}) variando o valor da energia

cinética associada às ondas-planas. Como mencionado, não é o objetivo desta revisão explorar exaustivamente a dedução de equações [51], no entanto podemos adiantar que quando os estados eletrônicos cristalinos são expandidos com ondas-planas do tipo,

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_G c_{i,\mathbf{k}+G} e^{i(\mathbf{k}+G)\mathbf{r}} \quad (22)$$

as equações de Kohn-Sham (ver eq. 9) assumem a forma relativamente simples de uma combinação linear, cuja solução é obtida por diagonalização de matrizes. A Figura 14 mostra a sequência de passos demandados em um cálculo de energia total em sistemas periódicos. Os $c_{i,\mathbf{k}+G}(\mathbf{r})$ são coeficientes de expansão, que são pequenos para ondas-planas com energia cinética muito alta, contribuindo pouco para o processo de expansão (por isso elas em geral são excluídas). É importante destacar que o tamanho dessa matriz é determinado pelo *cutoff* de energia (eq. 21). A maior dificuldade da técnica é o fato de a matriz se tornar extremamente grande se todos os elétrons do sistema forem tratados, caroço (camadas mais internas) + valência, o que inviabilizaria computacionalmente a execução do cálculo. Essa dificuldade pode ser contornada com o uso de pseudopotenciais.

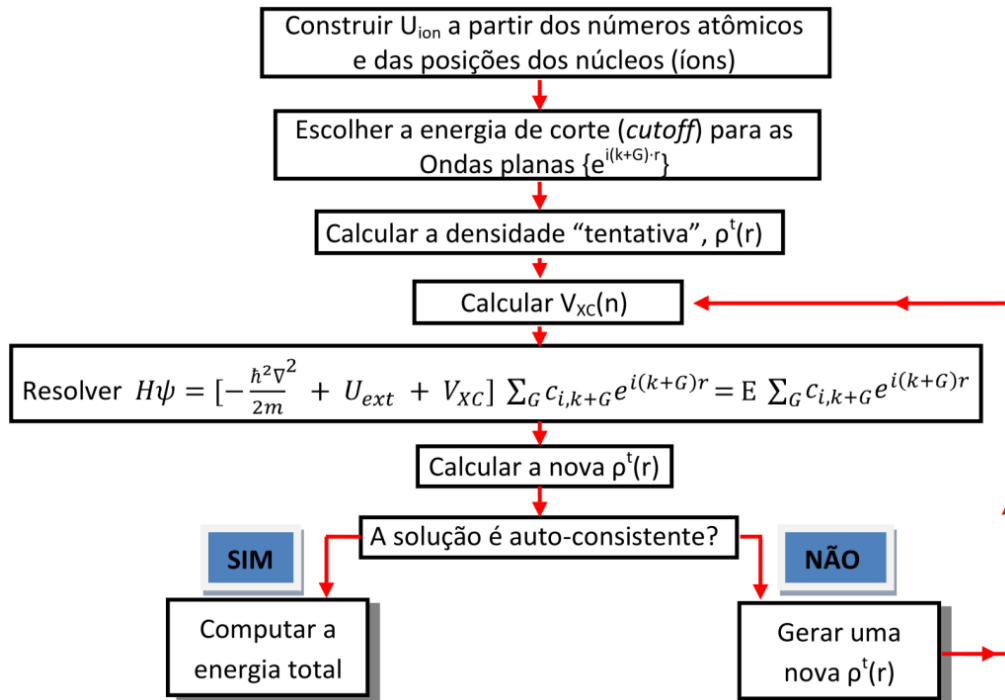


Figura 14 – Esquema que expõe o procedimento computacional geralmente usado para o cálculo de energia total em sistemas periódicos.

2.3.3 – Sobre o Método dos Pseudopotenciais

A literatura em Química mostra que os elétrons de caroço são numerosos, altamente localizados, especialmente nos sistemas metálicos e, em geral, não contribuem significativamente para a energia total, densidade eletrônica e ligações em diferentes ambientes químicos. Portanto, os elétrons de caroço são uma característica particular de cada átomo [1]. A inclusão desses elétrons de forma explícita nos cálculos poderia, em princípio, ser evitada devido ao alto custo computacional associado. Isso pode ser realizado somente se o potencial que “substitui” a região de caroço incluir de alguma maneira as contribuições do tipo $-Z/r$ (onde Z é o número atômico e r é a distância núcleo-elétron), além de ser ortogonal em relação aos orbitais e valência. Um outro problema associado à região de caroço é que, para manter a ortogonalidade

(exigência do Princípio de Pauli), as funções de onda que descrevem os elétrons de valência oscilam rapidamente nessa região, necessitando de um número grande de ondas-planas para a sua correta descrição.

Já no ano de 1940, portanto antes da “era” dos computadores (o ENIAC seria desenvolvido em 1946), foi proposta uma forma de reduzir o número de ondas-planas dos cálculos, mantendo ainda a acurácia dos resultados, conhecido como Método das Ondas-planas-ortogonalizadas (OPW) [54]. O método propõe uma combinação linear de estados de caroço e uma superposição com as ondas-planas dos estados de valência, formando as OPWs (mais detalhes podem ser encontrados em [4]. Apesar do progresso obtido, o Método OPW apresentava sérios problemas de convergência e equações extremamente complexas, fato que motivou Phillips e Kleinman a desenvolverem o que ficaria conhecido como Método do Pseudopotencial [55]. As deduções das equações e desenvolvimentos posteriores do método podem ser encontrados em excelentes revisões [55,56] e livros [1,4,58].

O Método do Pseudopotencial parte do pressuposto que um sólido periódico é formado por elétrons de valência e do caroço (que contém os núcleos e os elétrons internos). Os caroços são tratados como entidades inertes em relação ao ambiente químico, e são descritos por um potencial que é sentido pelos elétrons de valência. Esse potencial associado ao caroço é conhecido como *pseudopotencial* (PP). A Figura 15 mostra um exemplo de PP. As propriedades do sistema de interesse são obtidas através de cálculos que incluem as interações elétron-elétron e elétron-caroço. A função dos PPs é, portanto, tratar o caroço e a sua interação com a função de onda que descreve os elétrons de valência.

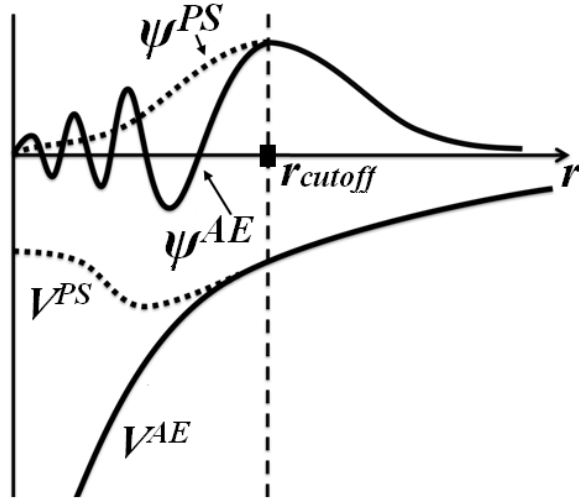


Figura 15 – Representação da forma de uma função de onda *all-electron* (ψ^{AE}) e de uma pseudo-função (ψ^{PS}) para estados de valência.

PPs são gerados a partir de um átomo neutro, como sistema de referência. Por exemplo, um átomo de vanádio [$Z=23$] possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^3 4s^2}$, na qual os elétrons são acomodados em, pelo menos, oito orbitais. Esses orbitais que, em princípio, seriam explicitamente expandidos em termos de ondas-planas, são “divididos” no Método PP. Em outras palavras, somente os estados de valência ($\underline{3d^3 4s^2}$) são tratados explicitamente e expandidos em ondas-planas; eles apenas sentirão o potencial gerado pelos outros elétrons que estão no caroço. Aqui entra o grande mérito do Método PP: é possível descrever adequadamente o sistema com uma *pseudo*-função que tenha a mesma carga, ou seja,

$$\int |\psi^{PP(v)}(r)|^2 dr = \int |\psi^{(v)}(r)|^2 dr \quad (23)$$

seja suave e sem nós na região do *core*, mas que seja indistinguível (ou o mais próximo disso) da função de onda atômica (*all-electron*) a partir de um determinado raio de corte (r_c) (ver Figura 15). Isso é conhecido como conservação da norma (*norm-conserving*) [59]. Em geral, a despeito de fornecerem bons resultados, os PPs de norma-conservada (NCPPs) são muito duros (*hard*),

principalmente para metais (estados “d” são bastante localizados), ou seja, apresentam um máximo bastante abrupto na *pseudo*-função e, usualmente, altos *cutoffs* (cortes) de energia são necessários para o cálculo das propriedades. Para superar o problema gerado pelos *hard*-NCPPs, foram desenvolvidos uma série novos esquemas, como por exemplo Rappe *et.al.* [60], Kerker [61], Vanderbilt [62], e o proposto por Troullier-Martins que é talvez o mais utilizado [63].

Uma forma mais “radical” e bastante difundida de se construir PPs foi inventada por David Vanderbilt [64] (~11300 citações – 14/11/2014), que percebeu que uma *pseudo*-função ainda mais suave do que a de norma-conservada poderia ser obtida. O principal requisito era que a condição de norma dessa função fosse flexibilizada, de modo a não ser mais necessário que a *pseudo*-função tivesse, dentro da região de caroço, obrigatoriamente a mesma norma e a mesma carga da função *all-electron*. No esquema proposto por Vanderbilt, conhecido como *ultrasoft* (US), existe um fator de compensação onde cargas centradas nos átomos são incluídas (na forma de funções radiais) para manter neutralidade total do sistema. Dessa forma, pode-se escolher um raio de corte muito acima do máximo o que torna a *pseudo*-função US bem mais suave que os NCPPs, evitando máximos muito abruptos. A principal consequência e a razão do sucesso dos PPs US é que seu uso nos cálculos de estrutura eletrônica diminui drasticamente o corte de energia das ondas-planas, fazendo com que sejam mais rápidos sem que ocorram perdas significativas de acurácia. O esquema US adiciona complicações para a programação de códigos devido à compensação das cargas (o formalismo é consideravelmente complexo), mas para o usuário final ele representa o estado-da-arte em termos de eficiência de cálculo. Além disso, eles são extremamente eficientes, em particular na descrição de estados do tipo *semicore* (ver mais à frente), o que é excelente para sistemas metálicos. Exatamente por essas características, o esquema de Vanderbilt foi utilizado na realização dos cálculos desta tese.

Com todo o aparato do Método do Pseudopotencial, o número de cálculos necessários para a descrição das propriedades de um sistema qualquer é drasticamente reduzido, sem perda da acurácia (desde que o PP seja adequado para tal sistema). Teoricamente, o uso de PPs não é estritamente necessário em cálculos envolvendo ondas-planas, no entanto, na prática, se observa o contrário, com a grande maioria dos estudos realizada com o uso de PPs. Hoje em dia, criar um PP não é mais uma tarefa complicada e existem vários *softwares* de código aberto que o fazem rapidamente, bastando seguir os protocolos de cada um [63–65]. Existem também algumas bibliotecas que disponibilizam PPs, bastando acessar e baixar *via* rede [ver, por exemplo, 65]. Apesar disso, é importante salientar que não se pode garantir *a priori* que qualquer PP irá descrever o sistema adequadamente. Por exemplo, a “separação” entre os estados de caroço e de valência não é necessariamente uma tarefa simples, e algumas vezes para se obter resultados mais acurados é necessário tratar estados de camadas internas como sendo estados de valências (que são chamados de *semicore*). Alguns exemplos específicos incluem os estados 1s do Li [79] e os estados 3p em 3d para metais de transição [80]. Além de verificar a convergência de propriedades como energia, parâmetros de rede, etc, uma outra forma de se atestar a qualidade de um PP é comparar com a função do tipo *all-electron* do sistema de referência; se um PP reproduz satisfatoriamente os resultados *all-electron*, ele é dito transferível. Uma forma alternativa aos PPs de NC e US é conhecida como *Projector Augmented Wave* (PAW), introduzida por Blöchl [66], mas não será discutida nesta revisão. O leitor interessado pode recorrer ao excelente artigo de Kresse e Joubert [67].

2.4 – Supercélulas e Superfícies

No estudo de processos em superfícies, que é o objetivo desta tese, para que todo o aparato descrito anteriormente possa ser aplicado, é necessário introduzir o conceito de “supercélula”. Primeiramente, é notório que o teorema de Bloch é aplicável apenas a sistemas que sejam periódicos em todas as dimensões. Uma superfície é (por convenção) periódica nas direções “x” e “y”, mas não é na direção “z”. Essa quebra na periodicidade faz com que as ondas-planas sejam descontínuas no plano da superfície e contínua na direção perpendicular, o que impossibilitaria o cálculo, pois seria necessário um número não conhecido de ondas-planas para tratar o sistema. O uso de supercélulas pode contornar esse problema.

Uma supercélula é uma estrutura gerada através da repetição da cela unitária de um sistema qualquer na direção dos seus eixos cristalográficos, com o intuito de mimetizar a estrutura de um sólido. Portanto, uma supercélula é também um sistema periódico, mas que por ser maior que a cela unitária (é necessário garantir que ela seja grande o bastante) é capaz de “incorporar” a quebra de periodicidade da superfície de uma maneira muito interessante: para que uma supercélula seja capaz de representar uma superfície ela deve possuir uma parte cristalina (*slab*) e uma região de vácuo na direção perpendicular ao plano da superfície. A Figura 16 (A) mostra uma supercélula que representa uma superfície. A supercélula é repetida em todas as direções cristalográficas, de modo que a energia de um (agora) conjunto de sistemas (*slab* + camada de vácuo) periódicos pode ser calculada. O requerimento básico é que a região de vácuo, que também será preenchida com ondas-planas, deve ser grande o suficiente para que as imagens periódicas (em “z”) não interajam entre si, ou seja, que representem uma superfície da forma mais realista possível. Infelizmente, para que essa representação produza bons resultados, por

exemplo, geometrias e parâmetros de rede, energias de adsorção, barreiras de ativação e outras propriedades, que estejam próximos aos dados experimentais, geralmente, um grande volume (*slab* + camada de vácuo) é necessário, o que implica em uma alta demanda computacional.

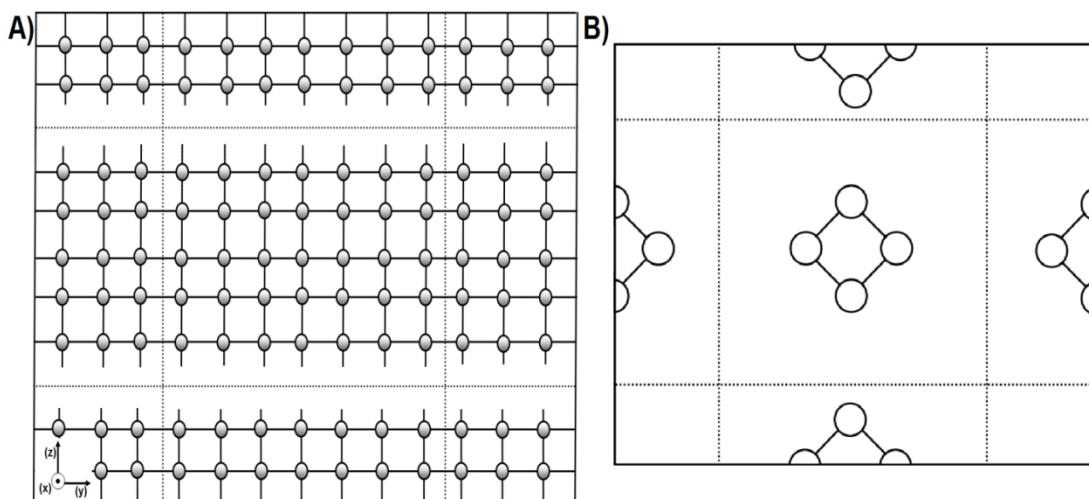


Figura 16 – A) Supercélula representando uma superfície de um sólido; B) Supercélula que representa uma molécula isolada.

Da mesma forma que as superfícies, outros tipos de sistemas que apresentam perda de periodicidade em alguma dimensão podem ser estudados por meio de supercélulas. Por exemplo, a estrutura eletrônica e as propriedades de moléculas [Figura 16 (B)] podem ser obtidas por meio do uso de supercélulas, desde que o tamanho seja suficiente para evitar que haja interação entre elas. Sítios de vacância, efeito de dopantes e impurezas, também são exemplos de sistemas que podem ser estudados com supercélulas, tendo como base o teorema de Bloch.

Esta breve introdução mostra como as aproximações e os métodos utilizados em cálculos de estrutura eletrônica de sistemas periódicos podem ser *relativamente* simples e intuitivos, e ao mesmo tempo versáteis e poderosos. Evidentemente, a transposição de toda a teoria para a

“prática”, ou seja, a realização do experimento computacional a partir apenas do *input* com as informações dos átomos que compõem o sistema é tarefa extremamente laboriosa e inevitavelmente realizada com a participação de pesquisadores do mundo todo. Muitos deles dedicaram a vida científica ao desenvolvimento e à aplicação desses métodos. Existem vários exemplos de grupos consolidados na área, que desenvolvem vários programas de bastante sucesso (cada um com suas particularidades), como por exemplo: Quantum Espresso [68], Vasp [69], ADF-Band [70], Crystal [71], Abnit [72], Castep [73], Dacapo [74], Siesta [75] e outros [76]. Em especial, o Quantum Espresso (QE), cujo grupo é liderado pelo professor italiano Paolo Gianozzi, é um pacote de programas extremamente robusto, massivamente paralelizável e de código totalmente aberto, para cálculos de estrutura eletrônica de materiais, baseado na teoria do funcional da densidade, ondas-planas e pseudopotenciais. Dadas as suas qualidades, o pacote QE foi escolhido para realizar os cálculos desta tese.

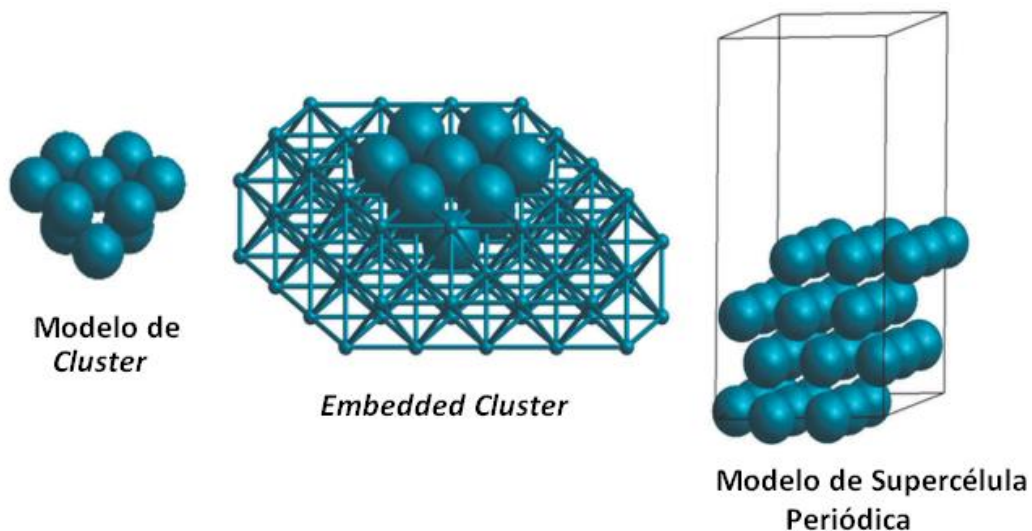


Figura 17 – Mostra ilustra as três aproximações mais utilizadas na modelagem de catalisadores. No caso, as esferas representam um sistema monometálico com estrutura *fcc*. Adaptado de [81]

Para finalizar, é preciso deixar claro que não existe somente uma metodologia a ser utilizada em catálise computacional e sistemas periódicos em geral. A Figura 17 apresenta um exemplo prático ilustrando as três aproximações mais utilizadas. Todas têm seus méritos e falhas, e a escolha vai depender do tipo de sistema que se quer estudar, embora muitas vezes ela seja motivada pela metodologia mais “barata” computacionalmente. As aproximações de *cluster*, por exemplo, são em geral mais rápidas e possuem inúmeras aplicações importantes nas mais diversas áreas (incluindo a catálise) [21]. Apesar disso, sua acurácia depende fortemente do tamanho e do tipo de saturação (geralmente feita com hidrogênio) do *cluster*. Usualmente, é inadequado para superfícies estendidas, como é o caso desta tese, mas podem descrever bem sistemas localizados (incluindo os amorfos) e nanopartículas. *Embedded clusters*, são muito importantes em cálculos QM/MM (que envolvem mecânica quântica e mecânica molecular) [82] e podem ser aplicados no estudo de catalisadores suportados, por exemplo. As principais características do uso de sistemas periódicos e supercélulas já foram abordadas ao longo do texto e, como é um método adequado (apesar de muito custoso computacionalmente) ao estudo de superfícies, foi utilizado na presente tese.

3 - Referências Bibliográficas

- [1] R.M.Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods | Condensed Matter Physics, Nanoscience and Mesoscopic Physics | Cambridge University Press, 2004.*
- [2] P. Drude, *Annal. Der Phys.* **306** (1900) 566.
- [3] P. Drude, *Annal. Der Phys.* **308** (1900) 369.
- [4] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica De Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional, 2004.*
- [5] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **28** (1926) 1049.
- [6] A. Szabo, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, 1996.*

- [7] M.A.C. Nascimento, *J. Braz. Chem. Soc.* **19** (2008) 245.
- [8] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 2005.
- [9] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons 2007.
- [10] L.H. Thomas, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (2008) 542.
- [11] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2000.
- [12] J. Slater, *Phys. Rev.* **45** (1934) 794.
- [13] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1253.
- [14] P. Hohenberg, *Phy. Rev.* **136** (1964) B864.
- [15] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
- [16] R.G. Parr, R.G.P.W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, 1989.
- [17] Eberhard K.U. Gross & Reiner M. Dreizler (Eds.) *Density Functional Theory, Series B: Physics V.* 337, Plenum Press, New York, 1995.
- [18] E. Engel, R.M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [19] D. Sholl, J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*, John Wiley & Sons, 2011.
- [20] *Modern Density Functional Theory: A Tool For Chemistry: A Tool For Chemistry*, Elsevier, 1995.
- [21] C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 10757.
- [22] K. Capelle, *Braz. J. Phys.* **36** (2006) 1318.
- [23] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **103** (2003) 1793.
- [24] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **91** (1991) 651.
- [25] R.O. Jones, *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989) 689.
- [26] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen Der Physik* **389** (1927) 457.
- [27] P.W. Ayers, R.G. Parr, *Ind. J. Chem. Sec. A-Inorg. Bioinorg. Phys. Theor. & Anal. Chem.* **53** (2014) 929.
- [28] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, G.I. Csonka, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 62201.
- [29] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.
- [30] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [31] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.

- [32] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- [33] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- [34] J. Tao, J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.E. Scuseria, G.I. Csonka, V.N. Staroverov, *Phil. Mag.* **87** (2007) 1071.
- [35] J.P. Perdew, J. Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 6898.
- [36] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [37] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 1063.
- [38] Y. Zhao, D.G. Truhlar *Acc. Chem. Res.* **41** (2008) 157.
- [39] M.D. Wodrich, C. Corminboeuf, P. von Ragué Schleyer, *Org. Lett.* **8** (2006) 3631.
- [40] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 8207.
- [41] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 034108.
- [42] Y. Zhang, X. Xu, W. Goddard, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **106** (2009) 4963.
- [43] A. Görling, M. Levy, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 13105.
- [44] J. Nørskov, T. Bligaard, *Ang. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 776.
- [45] J. Nørskov, T. Bligaard, J. Kleis, *Science* **324** (2009) 1655.
- [46] F. Studt, I. Sharafutdinov, F. Abild-Pedersen, *Nature* **6** (2014) 320.
- [47] J. Nørskov, T. Bligaard, *Nature Chem.* **1** (2009) 37.
- [48] A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Chem. Rev.* **112** (2012) 289.
- [49] M.C. Payne, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045.
- [50] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, John Wiley & Sons, 2005.
- [51] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Introduction to Solid State Physics*, 1st Edition, (1976) Ithaca.
- [52] W. Setyawan, S. Curtarolo, *Comp. Mat. Sci.* **49** (2010) 299.
- [53] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188.
- [54] C. Herring, *Phys. Rev.* **57** (1940) 1169.
- [55] J. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116** (1959) 287.
- [56] W.E. Pickett, *Comp. Phys. Rep.* **9** (1989) 115.
- [57] J.R. Chelikowsky, *J. Phys. D: App. Phys.* **33** (2000) R33.
- [58] D.J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [59] D. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1494.
- [60] A. Rappe, K. Rabe, E. Kaxiras, J. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1227.

- [61] G.P. Kerker, *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **13** (1980) L189.
- [62] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 8412.
- [63] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993.
- [64] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892.
- [65] <http://www.physics.rutgers.edu/gbrv/>.
- [66] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 17953.
- [67] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1758.
- [68] <http://www.quantum-espresso.org/>
- [69] <http://www.vasp.at/>
- [70] https://www.scm.com/BAND_PeriodicDFT/
- [71] <http://www.crystal.unito.it/index.php>
- [72] <http://www.abinit.org/>
- [73] <http://www.castep.org/>
- [74] <https://wiki.fysik.dtu.dk/dacapo/>
- [75] <http://departments.icmab.es/leem/siesta/>
- [76] http://dft.sandia.gov/Quest/DFT_codes.html/
- [77] D.B. Jochym, Development of Non-Local Density Functional Methods. PhD Thesis. University of Durham. 2008.
- [78] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **116** (2014) 9904.
- [79] C.J. Pickard, R.J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 146401.
- [80] L. Truflandier, M. Paris, F. Boucher, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 035102.
- [81] M.K. Sabbe, M. Reyniers, K.Reuter *Catal. Sci. Technol.* **2** (2012) 2010.
- [82] C.R. A. Catlow, S.A. French, A.A. Sokol, J.M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **363** (2005) 913.

Parte II

• CAPÍTULO 3

Metodologia

Os cálculos de energia total dos sistemas foram realizados dentro do escopo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando o código computacional PWSCF, como implementado no pacote de programas Quantum-ESPRESSO (QE) [1]. O QE é um conjunto integrado de programas computacionais de código aberto para cálculos de estrutura eletrônica de materiais, alicerçado no tríplice apoio: DFT, ondas-planas (PW) e pseudopotenciais [1]. Os estados eletrônicos de Kohn-Sham dos sistemas estudados na presente tese foram expandidos em ondas-planas até um raio de corte de energia máxima de 30 Ry (1Ry \sim 13,6 eV), além de um raio de corte de 240 Ry para a densidade de carga. A estrutura eletrônica de camadas mais internas (*core*) e sua interação com elétrons de valência foi descrita com o uso de pseudopotenciais do tipo Ultrasoft, de acordo com a metodologia proposta por Vanderbilt [3]. A forma desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [4] da aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi usada para o cômputo das contribuições de troca e correlação eletrônica. A integração sobre a primeira zona de *Brillouin* foi feita segundo o método proposto por Monkhorst-Pack [5], onde foi definida uma malha de pontos-*k* do tipo 2 x 2 x 1 no caso das superfícies. No caso do *bulk* foi definido um *grid* de pontos-*k* do tipo 12 X 12 X 12, efetuado para avaliar a qualidade do método na predição dos parâmetros de cela dos cristais. Para corrigir problemas relacionados à ocupação, um *smearing* de 0,01 Ry foi aplicado segundo a metodologia proposta por Marzari e Vanderbilt [24]. Na otimização das posições atômicas de todos os sistemas a auto-consistência foi alcançada quando a variação na energia total entre duas iterações consecutivas era da ordem de 0,0001 Ry e

a força aplicada em cada átomo devido à relaxação da estrutura era menor que $0,001Ry/Bohr$. Com o intuito de checar se as energias das superfícies estavam de fato convergidas, estas foram comparadas com as energias calculadas com uma amostragem de pontos- \mathbf{k} mais refinada ($3 \times 3 \times 1$), além de uma camada extra de átomos. Os cálculos indicaram apenas pequenas mudanças nas energias de adsorção e nenhuma mudança apreciável nas posições atômicas. Além disso, testes (não apresentados) considerando-se a polarização de *spins* dos sistemas foram realizados. Os cálculos mostraram convergência para uma solução *spin*-polarizada com diferenças desprezíveis na energia total (em geral, menores que $0,04 \text{ eV}$). Como o custo computacional para sistemas *spin*-polarizados é consideravelmente maior, concluiu-se que as diferenças de energia ($< 0,04 \text{ eV}$) não justificavam um tratamento desse tipo. Portanto, para todos os sistemas os cálculos foram realizados sem polarização de *spin*.

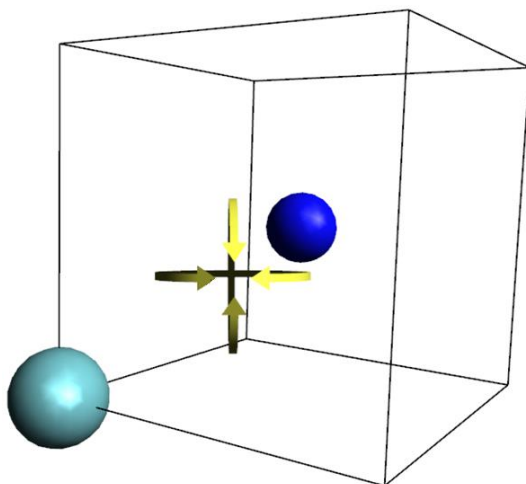


Figura 18 – Cella unitária cúbica de face centrada – *fcc*. Todos os compostos estudados nesta tese apresentam esse tipo de estrutura. A esfera de cor ciano representa o metal, enquanto a de cor azul representa o não-metal.

As superfícies utilizadas para investigar o processo de adsorção e dessulfurização do tiofeno foram modeladas empregando-se condições periódicas de contorno. Para construir a

supercélula, os vetores primitivos da célula unitária mostrada na Figura 18, contendo dois átomos (a estrutura cristalina dos carbetos e nitretos de nióbio e vanádio são do tipo cúbica de face centrada – *fcc*), foram transladados periodicamente duas vezes ao longo dos eixos cristalográficos principais, gerando uma supercélula tipo $p(2 \times 2)$. Em seguida, uma molécula de tiofeno foi colocada sobre a face (001), o que corresponde a uma cobertura de 0,062 ML (do inglês *Mono-Layer*). A supercélula apresentada na Figura 19 consiste em quatro camadas atômicas além uma camada de vácuo adicional de $\sim 15 \text{ \AA}$ ao longo do eixo “z”. A adição da camada de vácuo deve ser observada com o intuito de minimizar quaisquer tipos de interações espúrias entre as réplicas periódicas adjacentes, o que se mostrou verdadeiro com o valor aqui utilizado. Em cada caso, a relaxação dos átomos das superfícies foi levada em consideração, sendo que as duas primeiras camadas juntamente com a molécula de tiofeno puderam relaxar sem nenhum tipo de restrição. Por outro lado, as duas últimas camadas foram mantidas fixas em suas posições *bulk* de forma a representar um cristal semi-infinito. Como implementada no pacote QE [6], correções de dipolo foram aplicadas de forma a cancelar as interações de dipolo de longo alcance causadas pelo rearranjo de cargas na superfície devido à adsorção.

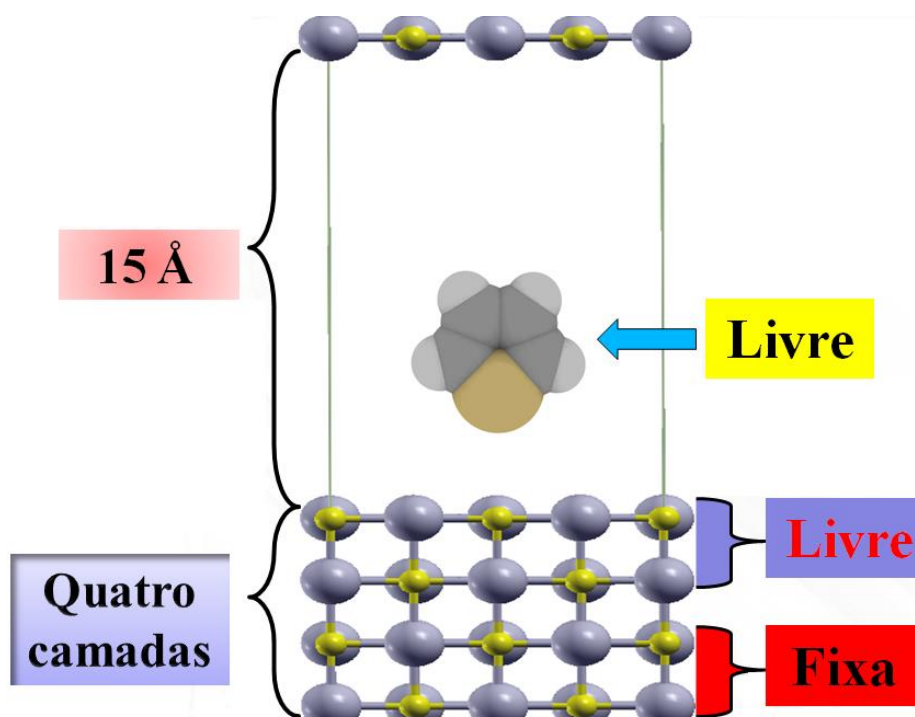


Figura 19 – Supercélula representando uma superfície do tipo p(2x2) utilizada na realização dos cálculos. Na parte inferior, as esferas prateadas representam os metais e as amarelas os não-metaís. Em destaque na parte superior está uma representação da molécula de tiofeno.

As energias de adsorção, E_{Ads} , foram calculadas de acordo com a equação

$$[E_{\text{Ads}} = E_{\text{Sup+Tio}} - (E_{\text{Sup}} + E_{\text{Tio}})]$$

Onde o primeiro termo, $E_{\text{Sup+Tio}}$, denota a energia calculada para o sistema molécula-superfície, enquanto que os termos E_{Sup} e E_{Tio} se referem à energia total das superfícies de carbeto ou nitreto e da molécula de tiofeno, respectivamente. A equação indica que uma adsorção exotérmica é caracterizada por uma E_{Ads} negativa. Um único ponto- \mathbf{k} foi usado no cálculo da molécula de tiofeno em fase gás que foi inserida em uma célula de grandes dimensões (15 \AA^3), assegurando que interações intermoleculares sejam desprezíveis e que os parâmetros estruturais

(comprimentos e ângulos de ligação) estejam em boa concordância com os dados experimentais [7]. É importante salientar que os funcionais DFT de troca-correlação comumente utilizados (PBE, por exemplo) tendem a subestimar as energias de adsorção porque, formalmente, eles não levam em consideração as forças de dispersão de van der Waals (vdW). Sony e colaboradores, por exemplo, observaram que a inclusão de interações vdW poderia aumentar consideravelmente a influência da energia de adsorção do tiofeno sobre a superfície (110) do cobre [8]. Por outro lado, foi observado que a inclusão de forças de dispersão não melhora significativamente as orientações resultantes e outras propriedades como densidade de carga e função trabalho, quando dados relativos à adsorção de algumas moléculas aromáticas, como o furano e o tiofeno, obtidos por cálculos DFT-GGA (sem inclusão de interações do tipo vdW), são comparados com dados experimentais [8-10]. Além do mais, Moses e colaboradores [11] mostraram que a inclusão de interações vdW no estudo da adsorção do tiofeno e suas reações de dessulfurização sobre a superfície de (Co)MoS₂ levaram a um abaixamento constante das energias ao longo de todo o caminho de reação, que por sua vez não foi afetado pelas interações vdW. Assim, os resultados reportados nesta tese, juntamente com outros encontrados na literatura, sugerem que o método teórico escolhido é adequado e, portanto, os resultados são confiáveis. Ademais, o uso do funcional PBE, por este ser um dos mais bem estabelecidos no estudo de materiais, também facilita comparações consistentes com trabalhos similares. Finalmente, é importante ressaltar que o PBE é um funcional que não depende de parâmetros adicionais (experimentais ou provenientes de outros métodos teóricos) na sua formulação matemática. Embora cálculos sistemáticos envolvendo correções com o funcional vdW-DF [12-14] e semiempírica (DFT-D) [15,16] estejam além do escopo do presente trabalho, principalmente devido ao seu alto custo computacional, eles devem ser avaliados em trabalhos futuros.

Como estamos interessados na determinação das configurações adsorbato@superfície mais estáveis, torna-se necessário comparar diferentes orientações de adsorção e suas respectivas energias. Assim sendo, a Figura 20 mostra um panorama geral com todas as geometrias de adsorção iniciais avaliadas neste trabalho. No primeiro tipo, denominado *flat* ou η^5 , o plano do anel molecular do tiofeno se encontra paralelo à superfície e interagindo, em um primeiro momento, através do seu sistema π . Por outro lado, a terminologia *upright* ou η^1 caracteriza o tiofeno adsorvido sobre a superfície em uma posição vertical e interagindo através do átomo de enxofre. Finalmente, depois de testar os possíveis sítios de adsorção num total de quarenta estruturas (vinte para carbetos e vinte nitretos de vanádio e nióbio), cada uma contendo 73 átomos (superfície + tiofeno), os complexos de adsorção mais estáveis foram encontrados e utilizados em estudos posteriores.

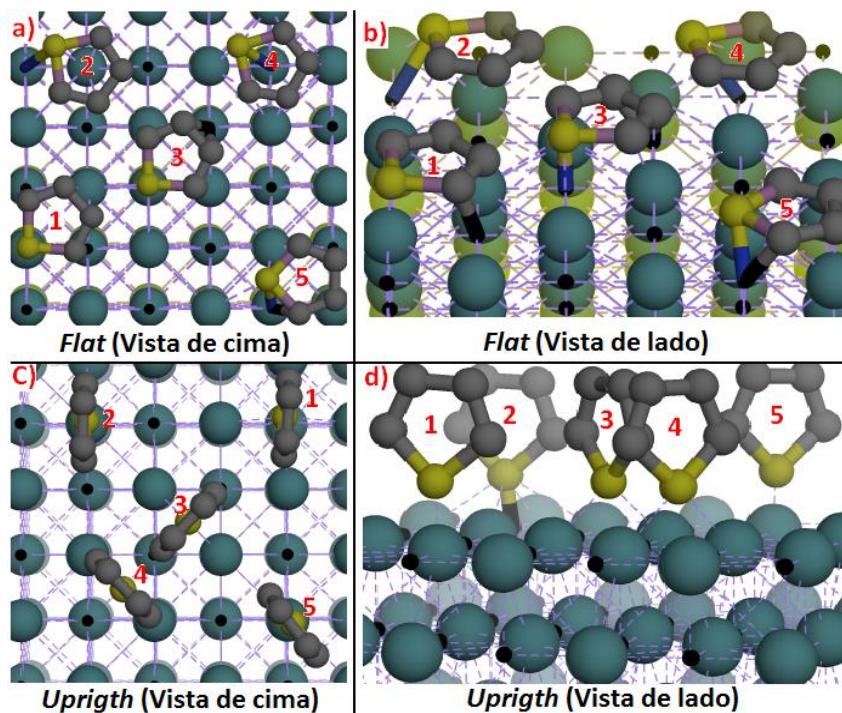


Figura 20 – Configurações relativas às posições iniciais da molécula de tiofeno sobre as superfícies de carbeto e nitreto de níbio.

O método *Climbing-Image Nudged Elastic Band* (CI-NEB) [17-19], uma aproximação robusta e eficiente no cálculo de caminhos de reação foi utilizado, como implementado no pacote QE, com o intuito de localizar barreiras de reação e estados de transição (TS – do inglês *transition state*) através do caminho mínimo de reação (MEP – do inglês *minimum energy path*) que conecta dois mínimos: estados inicial (E_I) e final (E_F). Devido a altíssima demanda computacional exigida nos cálculos NEB, para acessar os passos elementares envolvidos nos processos de dessulfurização foram utilizadas apenas as configurações de adsorção mais estáveis, considerando principalmente as possíveis estruturas presentes em condições experimentais. As estruturas investigadas aqui foram avaliadas com sucesso em outros estudos computacionais envolvendo outros tipos de superfície [11,20-23]. Para localizar as configurações de máxima energia ao longo do MEP, localizado no ponto de sela e identificado como TS, foram especificadas oito imagens dos passos elementares que abrangem o espaço entre as configurações otimizadas dos E_I 's e E_F 's. Consequentemente, a energia de ativação (E_a) foi estimada como sendo a diferença energética entre TS e E_I . A natureza dos estados de transição foi verificada através do cálculo das frequências dos modos vibracionais. Foi verificado que cada TS possui apenas um modo vibracional com uma frequência imaginária na direção da ligação intramolecular (S-C) que está sendo rompida no processo de dessulfurização. É importante destacar que devido ao altíssimo custo computacional do cálculo das frequências vibracionais, associado tamanho dos sistemas utilizados (mais de 70 átomos), apenas os átomos do adsorbato e os átomos adjacentes da superfície envolvidos no processo foram considerados [25-30]. No caso, parte-se do pressuposto que os outros átomos dos sistema não participam de forma decisiva no

processo de quebra da ligação S-C do tiofeno. Ao melhor do nosso conhecimento, este é o primeiro trabalho teórico dedicado a estudar a adsorção e a hidrogenação do tiofeno sobre carbetos e nitretos de nióbio e vanádio, e as propriedades catalíticas em processos de dessulfurização destes materiais.

Referências Bibliográficas

- [1] Giannozzi, P. et.al. *J. Phys.: Cond. Mat.* **21** (2003) 395502.
- [2] <http://www.quantum-espresso.org> (acessado no dia 22/08/2014).
- [3] Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **41** (1990) 7892.
- [4] Perdew, J.P.; Burke, E; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [5] Monkhorst, H.J., Pack, J.D., *Phys. Rev. B*, **13** (1976) 5188.
- [6] Bengsston, L. *Phys. Rev. B* **59** (1999) 12301.
- [7] Harshbarger, W. R.; Bauer, S. H. *Acta Crystal. B* **26** (1970) 1010.; b) Bak, B.; Christensen, D.; Hansen-Nygaard, L.; Rastrup-Andersen, J. *J. Mol. Spectr.* **7** (1961) 58.
- [8] Sony, P.; Puschnig, P.; Nabok, D.; Ambrosch-Draxl, C. *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 176401.
- [9] Bradley, M.K.; Robinson, J.; Woodruff, D.P. *Surface Science* **604** (2010) 920.
- [10] Atodiresei, N.; Caciuc, V.; Lazic, P.; Blugel, S. *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 136809.
- [11] Moses, P.G.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Nørskov, J.K. *J. of Catal.* **268** (2009) 201.
- [12] Dion, M.; Rydberg, H; Schroder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 246401.
- [13] Thonhauser, T.; Cooper, V. R.; Li, S.; Puzder, A.; Hyldgaard, P.; Langreth, D. C. *Phys. Rev. B* **76** (2007) 125112.
- [14] Roman-Perez, G.; Soler, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 096102.
- [15] Ortman, F.; Bechstedt, F.; Schmidt, W.G. *Phys. Rev. B* **73** (2006) 205101.
- [16] Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **27** (2006) 1787.
- [17] Mills, G.; Jónsson, H.; Schenter, G.K. *Surf. Sci.* **324** (1995) 305.
- [18] Henkelman, J.; Jónsson, H.; *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 9978.

- [19] Henkelman, J.; Uberuaga, B.P.; Jónsson, H.; *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 9901.
- [20] Moses, P.G.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Nørskov, J.K. *J. of Catal.* **248** (2007) 188.
- [21] Zhu, H.; Guo, W.; Li, M.; Zhao, L.; Li, S.; Li, Y.; Lu, X.; Shan, H.; *ACS Catal.* **1** (2011) 1498.
- [22] Logadottir, A.; Moses, P.G.; Hinnemann, B.; Topsøe, N.; Knudsen, K.G.; Topsøe, H.; Nørskov, J.K. *Catal. Today* **111** (2006) 44.
- [23] Zhu, H.; Lu, X.; Guo, W.; Li, L.; Zhao, L.; Shan, H. *J. of Mol. Catal. A: Chem.* **363** (2012) 18.
- [24] Marzari, N.; Vanderbilt, D. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 32969.
- [25] Bray, J.M.; Schneider, W.F. *Langmuir* **27** (2011) 8177.
- [26] Petersen, M.A.; van den Berg, J.; van Rensburg, W.J. *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 7863.
- [27] Kokalj, A.; Gava, P.; de Gironcoli, S.; Baroni, S. *J. Catal.* **254** (2008) 304.
- [28] Donadio, D.; Ghiringhelli, L.M.; Site, L.D. *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 19217.
- [29] Aranifard, S.; Ammal, S.C; Heyden, A. *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 6314.
- [30] Dinter, N.; Rusanen, M.; Raybaud, P.; Kasztelan, S.; Silva, P.; Toulhoat, H. *J. Catal.* **267** (2009) 67.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

•CAPÍTULO 4

4 – Adsorção do Tiofeno Sobre Carbetto e Nitreto de Niobio

Os resultados reportados neste capítulo estão divididos em oito partes. Nas duas primeiras (itens **4.1** e **4.2**), as geometrias e energias envolvidas no processo de adsorção do tiofeno nas superfícies NbC(001) e NbN(001) são descritas, considerando-se apenas os complexos de adsorção mais estáveis energeticamente. Além disso, fornecemos uma visão geral da estrutura eletrônica desses sistemas (**4.3**). A próxima seção (**4.4**) é dedicada ao estudo do processo de hidrogenação do anel molecular, a partir das estruturas obtidas anteriormente. Como o método NEB demanda muito tempo de cálculo, nas partes **4.5** e **4.6** utilizamos os complexos de adsorção mais estáveis para acessar os passos elementares envolvidos no processo de dessulfurização direta (DDS) do tiofeno e nos caminhos de reação para a dessulfurização dos seus derivados hidrogenados, considerando possíveis estruturas presentes em condições reais de dessulfurização [1]. É importante notar que as etapas de reação investigadas nesta tese já foram exploradas com sucesso em outros estudos computacionais [2-6]. Na parte **4.7** resumimos nossas conclusões. Finalmente, na última parte (**4.8**) fornecemos as referências utilizadas neste capítulo. Os resultados apresentados no presente capítulo estão publicados no periódico *Catalysis Science & Technology* [de Souza, E.F *et.al.* **4** (2014) 2550].

4.1 – Energética da Adsorção do Tiofeno sobre a Superfície NbC(001)

A Figura 21 mostra a estrutura energeticamente mais estável do complexo de adsorção Tio@NbC(001) e a Tabela 6 indica as energias de adsorção relativas a todas as outras estruturas avaliadas. Como pode se observar, após a otimização da estrutura o tiofeno adota preferencialmente uma configuração tipo η^1 , com o anel da molécula inclinado em direção ao plano da superfície em um ângulo de $\sim 36^\circ$, com o enxofre (S) em posição de ligação com um átomo de nióbio (Nb_{sup}) da superfície. É interessante destacar que, antes do processo de otimização, o enxofre do anel apontava diretamente para um carbono (C_{sup}) da superfície (ver Figura 20 – posição 1, *Upright*), conhecido como carbono carbídico, a uma distância inicial de 1,40 Å. No entanto, depois de sucessivas iterações (etapas do processo auto-consistente de otimização) os cálculos mostraram que o anel se inclina e desloca, indo para um sítio metálico vizinho. Com o intuito de testar a validade desse resultado, variamos as posições iniciais (no caso, o comprimento da ligação S- C_{sup}) para valores menores (0,90 Å; 1,00 Å; 1,30 Å) e maiores (1,70 Å; 1,80 Å; 2,00 Å). Os resultados levaram essencialmente às mesmas conclusões, com pequenas diferenças de energia total entre os sistemas ($<0,01$ eV). Pode ser claramente constatado que o anel não interage completamente com a superfície. Apesar disso, a interação molécula@superfície se configura em um processo exotérmico, com energia de adsorção de -0,42 eV e com a distância S- Nb_{sup} calculada em 2,808 Å.

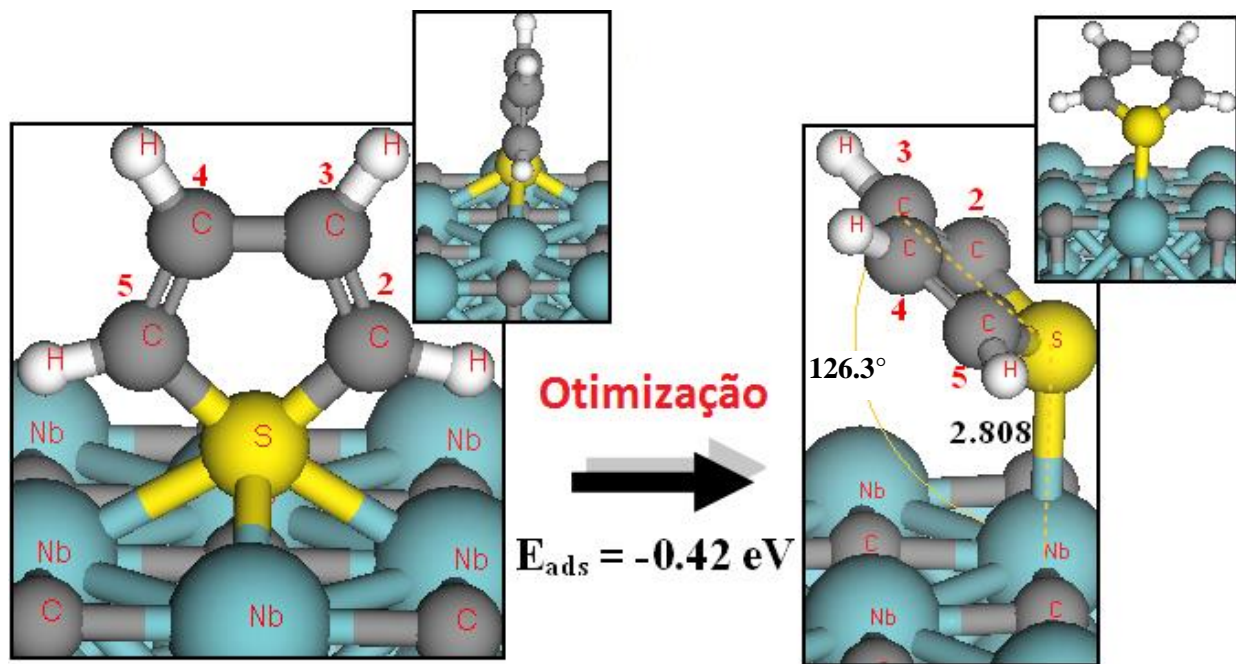


Figura 21 – Configurações, inicial (painel da esquerda) e otimizada (painel da direita), da estrutura mais estável do complexo de adsorção Tio@NbC(001). A configuração inicial refere-se à posição 1 (η^1) (ver Figura 20).

A adsorção do tiofeno sobre NbC(001) causa alterações pouco expressivas em sua estrutura química, produzindo um modesto estiramento nas ligações S-C², S-C⁵ e C³-C⁴, de 1,716 Å e 1,420 Å (molécula livre) para 1,727 Å, 1,725 Å e 1,428 Å, respectivamente. Mais detalhes podem ser encontrados na Tabela 8. Por outro lado, as ligações C²-C³ e C⁴-C⁵ sofrem um pequeno encurtamento, de 1,372 Å na fase gás (ou livre) para 1,367 Å na fase adsorvida. Recentemente, Zhu e seus colaboradores observaram que a adsorção do tiofeno sobre platina (Pt) causa a perda da aromaticidade no anel e, conseqüentemente, o enfraquecimento das ligações intramoleculares [7]. Não obstante essas mudanças nos comprimentos de ligação intramoleculares, nossos cálculos não mostraram indicações de perda de aromaticidade depois da

adsorção sobre NbC(001), visto que a molécula permanece essencialmente plana. Entretanto, foram encontrados na literatura alguns resultados análogos para a adsorção de tiofeno sobre δ -MoC(001) [8] e TiC(001) [9], que são materiais cataliticamente ativos em reações de dessulfurização.

Tabela 6 - Energias de adsorção para as vinte estruturas Tio@NbC/NbN avaliadas. Os valores em negrito indicam os sistemas energeticamente mais estáveis.

Surface	Posição	E_{ads}	Posição	E_{ads}
NbC(001)				
	η^1		η^5	
	1	-0,42	1	-0,20
	2	-0,34	2	-0,17
	3	-0,18	3	-0,24
	4	-0,15	4	0,73
	5	-0,32	5	-0,21
NbN(001)				
	η^1		η^5	
	1	-0,47	1	0,28
	2	-0,52	2	-0,51
	3	-0,48	3	-0,49
	4	-0,46	4	0,29
	5	-0,52	5	-1,10

Uma forma de avaliar as modificações ocorridas na molécula, mediante o processo de adsorção é, obviamente, comparar com dados experimentais disponíveis. Por exemplo, a análise das frequências vibracionais do tiofeno pode ser extremamente útil nessa questão. Assim sendo,

os números de onda (cm^{-1}) relativos aos dados experimentais encontrados para o tiofeno [10,11], além dos calculados a partir dos modos normais de vibração das moléculas adsorvidas em ambas as superfícies, NbC(001) e NbN(001), estão na Tabela 7. Na análise, foram considerados apenas os números de onda abaixo de 1000 cm^{-1} , pois valores superiores, em geral, dificultam a comparação entre os dados experimentais e calculados, devido à mistura de vários modos normais de vibração [13]. É importante ressaltar que os valores calculados não possuem qualquer fator de escala. Apesar disso, nossos resultados apresentam boa correlação com valores previamente estimados para o tiofeno, através dos métodos DFT-B3LYP/6-31G* e MP2/6-31G*, utilizando fatores de escala [14].

Como se observa na Tabela 7, os valores calculados para a molécula livre apresentam excelente concordância com os dados experimentais. Por outro lado, é interessante notar que os números de onda calculados para o tiofeno adsorvido sobre NbC(001) não apresentaram diferenças significativas quando comparados com a molécula livre. Isso pode ser observado, por exemplo, para a ampla região do espectro correspondente a $\delta(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C-H})$, que apresentam valores apenas ligeiramente deslocados. Esse resultado sugere poucas alterações na estrutura da molécula após a adsorção sobre NbC(001). Além disso, o pequeno deslocamento dos números de onda indica uma interação fraca com a superfície, corroborado pelo valor calculado relativamente baixo para a energia de adsorção. Ademais, os valores computados para essa faixa são comparáveis aos do tiofeno em fase líquida [35], o que também sugere uma adsorção fraca, tendendo a fisissorção. Igualmente, a região correspondente ao estiramento C=C também não apresenta modificações expressivas entre a fase adsorvida e livre, embora haja uma exceção na

região de $\nu(\text{C}=\text{C})$. Isso poderia estar relacionado à variação nos comprimentos de ligação intramoleculares e a uma perturbação do sistema aromático após a adsorção.

Tabela 7 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) para a molécula de tiofeno nas fases livre e adsorvida. Os valores nos parênteses assinalam os desvios relativos aos números de onda calculados para o tiofeno livre.

Atribuição	Dados experimentais (molécula livre)	Calculado		
		Molécula livre	Tio@NbC(001)	Tio@NbN(001)
ν anel	1036	1038	1035(-3)	941(-97)
δ (C-H)	1083	1068	1069(+1)	982(-86)
δ (C-H)	1085	1069	1072(+3)	1067(-2)
δ (C-H)	1256	1234	1233(-1)	1080(-154)
ν anel	1360	1349	1346(-3)	1127(-222)
ν (C=C) <i>sym</i>	1409	1413	1438(+25)	1311(-102)
ν (C=C) <i>as</i>	1507	1496	1510(+14)	1475(-21)
ν (C-H)	3098	3121	3118(-3)	3035(-86)
ν (C-H)	3098	3134	3132(-2)	3043(-91)
ν (C-H)	3125	3161	3171(+10)	3082(-79)
ν (C-H)	3126	3165	3171(+6)	3107(-58)

4.1.1 – Resistência ao Envenenamento por Enxofre

Como visto anteriormente, a adsorção sobre NbC(001) não afeta sobremaneira a aromaticidade do tiofeno. Entretanto, sabe-se que o carbeto de nióbio, ao contrário dos metais

nobres (Pt, por exemplo), é altamente resistente ao envenenamento por enxofre [16]. Isso poderia representar uma grande vantagem em condições reais de dessulfurização. A provável causa dessa resistência ao enxofre, resultante da dessulfurização (que não é eliminado na forma de sulfeto de hidrogênio), é a formação de ligações fracas com os sítios da superfície. Com o intuito de avaliar essa possibilidade, realizamos cálculos da energia-total de adsorção do enxofre (seguindo o mesmo protocolo de cálculo do Capítulo 3), que foi estimada através da equação:

$$E_{\text{ads}}(\text{S}) = [(E_{\text{S@NbC}} + E_{\text{H}_2}) - (E_{\text{NbC}} + E_{\text{H}_2\text{S}})]$$

Os resultados mostraram que o enxofre forma ligações relativamente fracas com os principais sítios de ligação da superfície, C_{sup} e Nb_{sup} (otimizações com S inicialmente nos sítios intersticiais terminaram em um destes dois sítios principais). As energias de adsorção [$E_{\text{ads}}(\text{S})$] calculadas foram de -0,72 eV e -0,34 eV para os sítios C_{sup} e Nb_{sup} , respectivamente, o que está em boa concordância, em termos qualitativos, com os dados experimentais disponíveis [10].

Tabela 8 – Parâmetros energéticos (eV) e geométricos (Å) dos complexos de adsorção (Ads), estados de transição (TS), intermediários (IR) e estados finais de adsorção (EF).

Superfície	Molécula	E_{ads}	$d_{\text{S-C}^2}$	$d_{\text{C}^2\text{-C}^3}$	$d_{\text{C}^3\text{-C}^4}$	$d_{\text{C}^4\text{-C}^5}$	$d_{\text{C}^5\text{-S}}$	$d_{\text{S-V}}$	$d_{\text{C}^2\text{-V}}$	$d_{\text{C}^5\text{-V}}$
NbC(001)	Ti	-0,42								
	Gás		1,716	1,372	1,420	1,372	1,716	-	-	-
	Ads		1,727	1,367	1,428	1,367	1,725	2,808	3,941	3,946
	TS1		2,539	1,373	1,434	1,362	1,734	2,516	4,342	3,772
	IR		3,585	1,359	1,454	1,352	1,755	2,487	2,252	3,697
	TS2		3,594	1,385	1,424	1,410	2,491	2,270	2,188	2,389
	EF		3,641	1,371	1,459	1,367	3,568	2,203	2,218	2,209

2-MHTio		-1,55								
		Gás								
		Ads	1,836	1,493	1,376	1,396	1,728	-	-	-
		TS1	1,844	1,501	1,347	1,467	1,845	2,655	3,917	2,457
		IR	2,442	1,427	1,391	1,408	1,741	2,647	3,459	2,946
		TS2	3,323	1,373	1,431	1,373	1,723	2,621	2,799	3,587
		EF	4,146	1,353	1,451	1,420	1,952	2,445	4,272	2,522
		2,5-DHTio	5.195	1,345	1,446	1,358	3,521	2,210	5.360	2,226
		-0,70								
		Gás	1,835	1,496	1,332	1,496	1,835	-	-	-
		Ads	2,754	1,842	1,333	1,492	1,842	2,754	3,888	3,911
		TS1	2,587	1,430	1,349	1,491	1,816	2,597	3,294	3,863
		IR	3,331	1,453	1,360	1,505	1,842	2,489	2,401	3,709
		TS2	3,353	1,417	1,398	1,406	2,547	2,335	2,525	3,655
		EF	3,656	1,345	1,462	1,345	3,559	2,224	3,813	3,985
NbN(001)	Ti	-1,10								
		Ads	1,852	1,474	1,366	1,479	1,861	2,642	2,387	2,386
		TS1	2,513	1,451	1,411	1,403	1,783	2,576	2,245	2,622
		IR	3,506	1,383	1,462	1,372	1,757	2,524	2,240	2,925
		TS2	3,929	1,348	1,333	1,353	1,997	2,415	2,178	2,473
		EF	3,559	1,371	1,469	1,373	3,573	2,206	2,219	2,231
2-MHTio		-2,17								
		Ads	1,843	1,498	1,349	1,462	1,851	2,764	3,495	2,369

	TS1	2,436	2,416	1,397	1,406	1,784	2,588	3,265	2,638
	IR	3,320	1,476	1,390	1,455	1,814	2,499	2,313	2,411
	TS2	3,362	1,467	1,386	1,463	2,630	2,267	2,335	2,170
	EF	3,599	1,458	1,399	1,476	3,400	2,183	2,373	1,973
2,5- DHTio	-0,86								
	Ads	1,837	1,494	1,333	1,493	1,837	2,789	3,765	3,862
	TS1	2,582	1,434	1,350	1,494	1,825	2,512	3,307	3,655
	IR	3,323	1,465	1,359	1,504	1,833	2,480	2,313	3,473
	TS2	3,474	1,403	1,413	1,403	2,616	2,298	2,537	3,297
	EF	3,670	1,470	1,393	1,470	3,594	2,191	2,320	2,330

4.2 – Energética da Adsorção do Tiofeno sobre a Superfície NbN(001)

A Figura 22 mostra a estrutura energeticamente mais favorável para o complexo de adsorção Tio@NbN(001). Ao contrário do caso anterior, o tiofeno adsorve sobre a superfície NbN(001) em uma orientação tipo η^5 , com energia de adsorção correspondente a -1,10 eV. Neste caso, o anel encontra-se centrado logo acima de um nitrogênio da superfície (N_{sup}), também conhecido como nitrogênio nitrídico. Como se vê na Figura 22, o anel molecular encontra-se distorcido após a otimização, com o átomo de enxofre apontado para um sítio metálico, distante 2,642 Å. Além disso, as ligações S-C² e S-C⁵ foram substancialmente modificadas, indo de 1,716 Å (molécula livre) para, respectivamente, 1,852 Å e 1,861 Å depois da adsorção. Ademais, ambas as ligações C²-C³ e C⁴-C⁴ foram estendidas de 1,372 Å (livre) para 1,474 Å e 1,479 Å, respectivamente, enquanto a C³-C⁴ foi encurtada de 1,420 Å (livre) para 1,366 Å. Assim, a

adsorção do tiofeno sobre NbN(001) tem um claro efeito sobre a perda da aromaticidade do anel devido a um considerável aumento nos comprimentos de ligação intramoleculares das ligações S-C² ($\Delta=+0,14$ Å), S-C⁵ ($\Delta=+0,15$ Å), C²-C³ ($\Delta=+0,10$ Å) e C⁴-C⁵ ($\Delta=+0,11$ Å) e da distorção relacionada aos átomos de hidrogênio da molécula. O mesmo efeito foi também observado por diferentes autores utilizando outras superfícies [19-21], em especial de Pt [7,17,18].

Apesar de alterar a estrutura do tiofeno, o nitreto de nióbio é menos resistente ao envenenamento por enxofre em comparação com o carbetto. Foi observado experimentalmente que o nitreto de nióbio suportado em alumina apresenta boa atividade na reação de dessulfurização do tiofeno, embora ela decrescesse ao longo do tempo devido à acumulação de enxofre sobre os sítios metálicos, bem como a substituição dos nitrogênio nítrídicos da superfície por enxofre [22]. Esse resultado está em linha com nossos cálculos DFT, que indicaram a formação de ligações (S-Nb_{sup}) mais fortes ($E_{\text{ads}}(\text{S})=-1,25$ eV) em comparação com o carbetto.

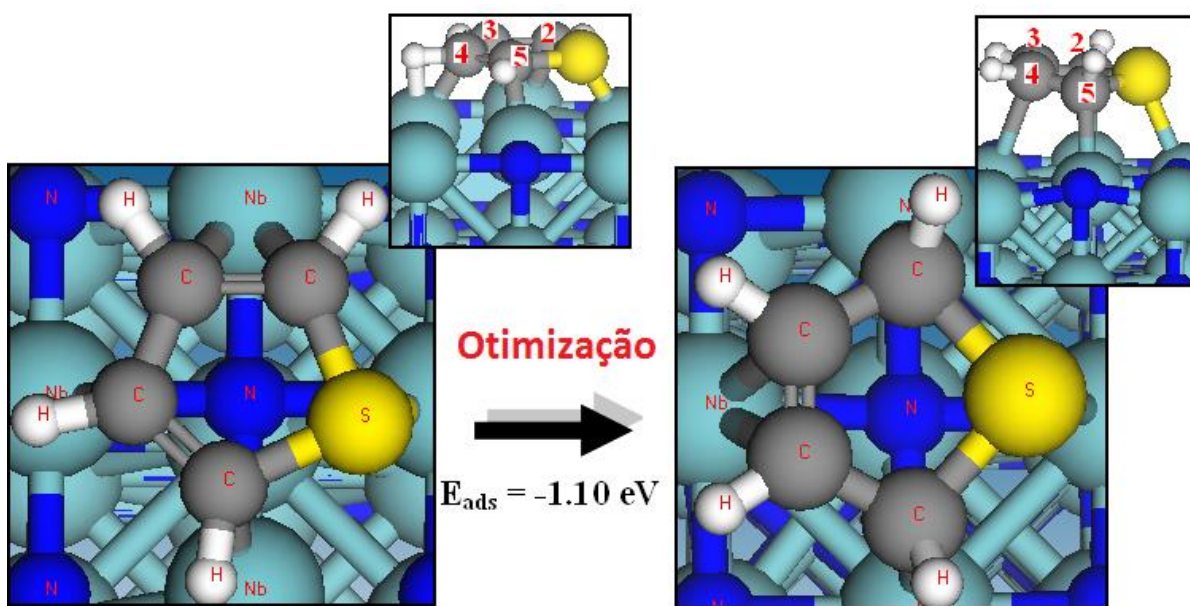


Figura 22 – Configurações, inicial (painel da esquerda) e otimizada (painel da direita), da estrutura mais estável do complexo de adsorção Tio@NbN(001). A configuração inicial refere-se à posição 5 (η^5) (ver Fig. 20).

Com relação à análise das frequências vibracionais do tiofeno, os valores calculados, tanto para a molécula adsorvida, como para a molécula livre, ao contrário do caso anterior (seção 4.1), apresentaram diferenças significativas (Tabela 7). Por exemplo, o modo de estiramento relativo a $C=C(sym)$, em torno de 1413 cm^{-1} (calculada), sofreu um decréscimo para 1311 cm^{-1} na fase adsorvida. Como observado por Cristol *et.al.* [13], que estudaram a adsorção do tiofeno sobre sulfeto de molibdênio, o menor valor computado (número-de-onda) para estiramento $C=C(sym)$ do tiofeno na fase adsorvida pode ser atribuído à transferência de densidade eletrônica do sistema π -aromático para os carbonos da molécula, para formar ligações com os átomos da superfície [13]. Outra importante contribuição para o entendimento do processo de adsorção vem dos valores calculados de estiramento $\nu(C-H)$ e deformação $\delta(C-H)$, e estiramento $\nu(anel)$. Como se vê na Tabela 7, todos os valores de números de onda calculados para a fase adsorvida sofreram decréscimo em comparação com a fase gás. Esse efeito é mais um forte indicativo de que a molécula sofreu alterações significativas em sua estrutura eletrônica e grande distorção na sua estrutura geométrica. Mais detalhes sobre essas variações serão discutidos adiante.

4.3 – Propriedades Eletrônicas

4.3.1 – Densidade de Estados

Como observado, encontramos diferenças marcantes entre as superfícies de carbeto e nitreto de nióbio, mediante o processo de adsorção do tiofeno. Os cálculos mostram que o tiofeno adsorve mais fortemente sobre o nitreto e que a orientação da molécula é bem definida com relação às superfícies. Além disso, a variação nas distâncias intramoleculares do tiofeno, em comparação com a fase gás, foram mais pronunciadas sobre o NbN(001). Neste sistema, o

significativo alongamento (sem ruptura) das ligações intramoleculares perturba fortemente o sistema π , que se reflete diretamente na perda de aromaticidade do anel depois da adsorção. Portanto, o conhecimento da densidade de estados eletrônicos (DOS – do inglês *density of states*) pode ser útil para entender o comportamento do tiofeno sobre as superfícies em estudo. A DOS indica a densidade de estados eletrônicos em determinada faixa de energia. Em outras palavras, fornece uma importante medida sobre como os níveis eletrônicos estão espaçados no sistema, em função da energia. A DOS pode ser usada comparativamente para diferentes sistemas com o intuito de determinar a quantidade relativa de níveis de energia disponíveis para as interações do adsorbato, acima e abaixo do nível ocupado de mais alta energia do sistema, conhecido como nível de Fermi.

Os espectros DOS para a superfície NbN(001) e para o sistema Tio@NbN(001), bem como para tiofeno nas fases gás e adsorvida, estão na Figura 23. A análise da figura sugere que ocorre hibridação entre estados S 2p, relacionados ao par de elétrons do enxofre (orbital $9a_1$), e os estados-d (ou banda-d) do nióbio, devido ao desaparecimento do pico localizado próximo a $\sim 2,6$ eV (molécula livre), depois da adsorção. Como consequência, o “antigo” orbital do enxofre dá lugar a dois picos vizinhos, que podem ser atribuídos aos estados C 2p dos carbonos do anel. Além disso, o orbital $1b_1$ relativo aos estados- π do anel molecular apresenta um pico menos pronunciado depois da adsorção, confirmando que o tiofeno também interage com a superfície através do seu sistema π [23].

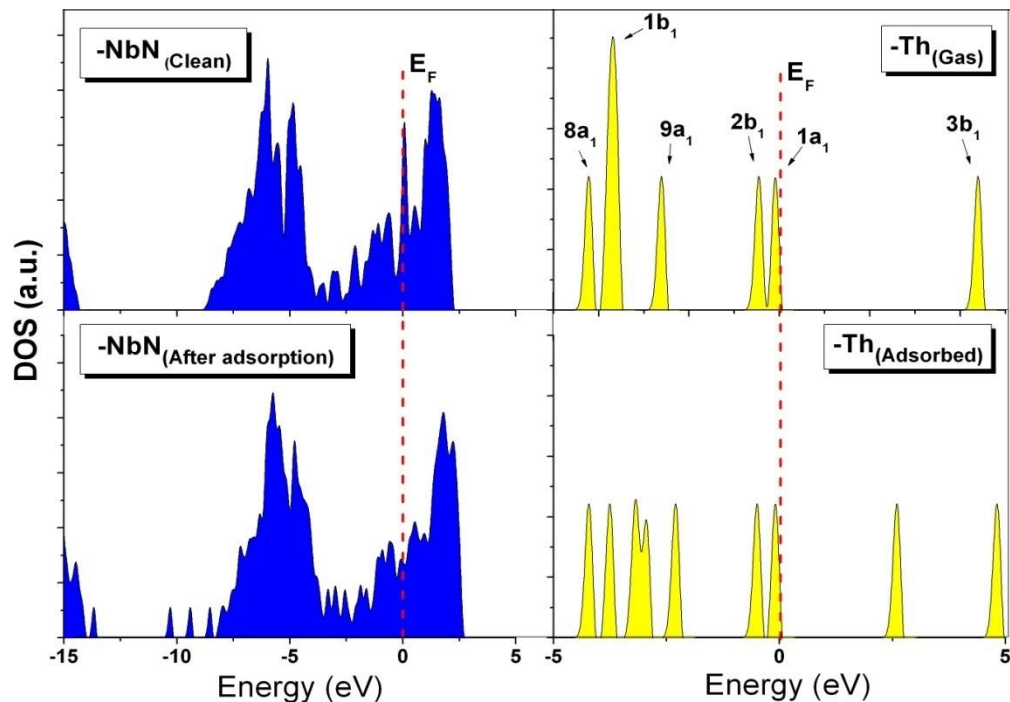


Figura 23 – Densidade de Estados (DOS) para as superfícies de nitreto de nióbio e para o tiofeno ($\text{NbN}_{\text{clean}}$ and Ti_{gas}) antes e depois do processo de adsorção ocorrer. Foi considerada a estrutura energeticamente mais estável (ver Figura 22). A escala de energia é referenciada pelo nível de Fermi (E_F) localizado em 0 eV.

Esses resultados também trazem à tona uma interessante questão: os átomos de nitrogênio da superfície (nitrídicos) também participam ativamente no processo de adsorção? Com o intuito de lançar um pouco mais de luz sobre essa questão, o espectro de DOS foi projetado (PDOS) sobre os átomos de nitrogênio da primeira camada da superfície (N 2p), como mostrado na Figura 24. A análise do espectro PDOS dos estados N 2p dos nitrogênios da primeira camada da superfície, antes e depois da adsorção do tiofeno, mostra que os perfis são essencialmente diferentes. Esse resultado, em termos qualitativos, sugere que os nitrogênios nitrídicos não são meros espectadores, mas podem participar indiretamente do processo de adsorção.

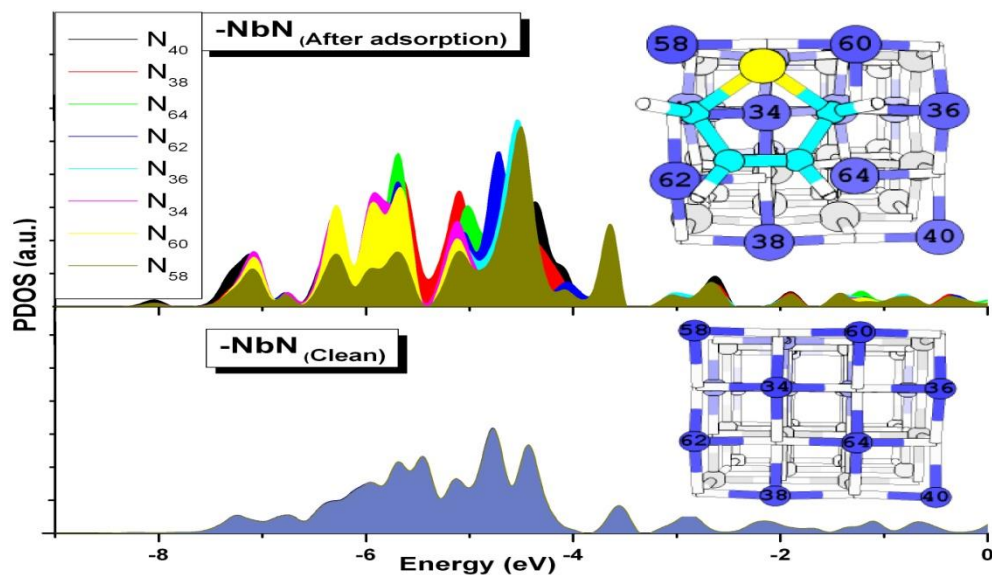


Figura 24 – Densidade de Estados Projetada (PDOS) nos estados N 2p dos átomos de nitrogênio selecionados na primeira camada da superfície do nitreto de nióbio antes e depois do processo de adsorção (o tiofeno é mostrado para maior clareza). A escala de energia é referenciada pelo nível de Fermi (E_F) localizado em 0 eV.

Do mesmo modo, a Figura 25 mostra que o espectro PDOS, relativo aos átomos de nióbio, também apresenta diferenças substanciais entre as superfícies (antes e depois da adsorção), em todo o espectro de energia avaliado, o que corrobora a importância dos estados metálicos (Nb 4d) na interação entre molécula e superfície, e sugerem que estes são os principais responsáveis pela interação com o tiofeno.

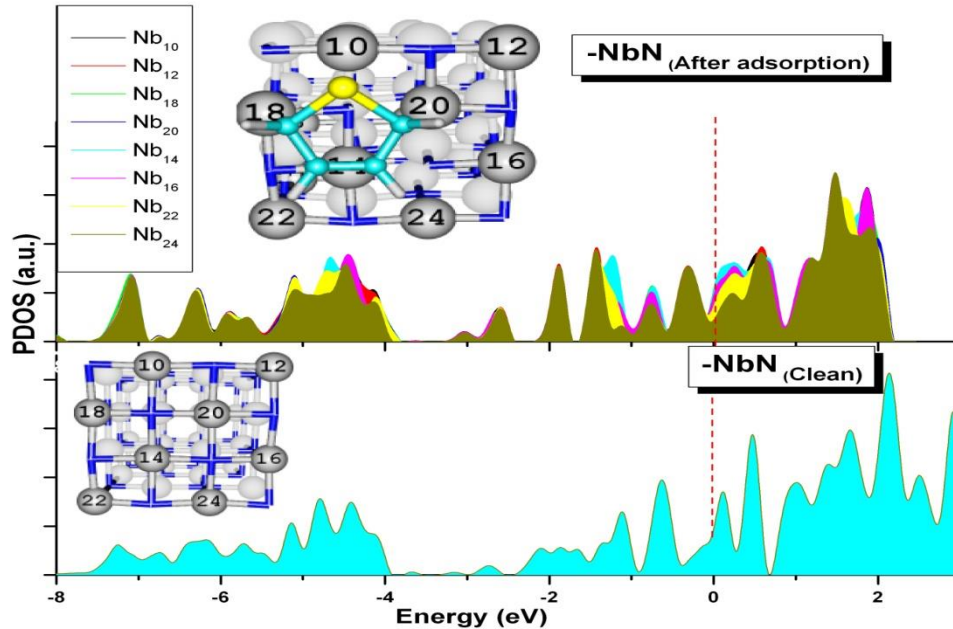


Figura 25 - Densidade de Estados Projetada (PDOS) nos estados **Nb 4d** dos átomos de nióbio selecionados na primeira camada da superfície do nitreto de nióbio antes e depois do processo de adsorção (o tiofeno é mostrado para maior clareza). A escala de energia é referenciada pelo nível de Fermi (E_F) localizado em 0 eV.

Por outro lado, observando-se configuração η^1 parcialmente inclinada do tiofeno sobre a superfície NbC(001), é possível perceber que a interação modifica em menor extensão a estrutura eletrônica da molécula. Apesar disso, o resultado mostra certa semelhança com o comportamento do sulfeto de molibdênio, que é um dos catalisadores usados em processos de dessulfurização [24]. Nossos cálculos também mostraram que os carbonos carbídicos da primeira camada se moveram ligeiramente em direção ao vácuo ($\Delta z = +0,033 \text{ \AA}$), enquanto os átomos metálicos se moveram consideravelmente em direção ao *bulk* ($\Delta z = -0,114 \text{ \AA}$), produzindo um efeito tipo “zig-zag” na superfície. Esse resultado está em boa concordância com dados experimentais obtidos por STM (do inglês *Scanning Tunneling Microscope*) e LEED (do inglês *Low-Energy Electron*

Diffraction) [25]. Esse efeito causa a corrugação dos átomos C_{sup} da superfície, que por sua vez produziria um impedimento estérico e dificultaria a aproximação do tiofeno [26]. Este efeito poderia explicar porque, depois de o sistema ser otimizado, inicialmente, a partir de um sítio C_{sup} , os cálculos mostram que o tiofeno prefere se ligar *via* S a um sítio Nb_{sup} , com o anel molecular inclinado. Esta disposição dos átomos representa a configuração que maximiza a interação com a superfície.

Os espectros DOS das superfícies NbC(001), antes e depois da adsorção, bem como do tiofeno nas fases gás e adsorvida, estão representados na Figura 26. A estrutura do carbetto é caracterizada principalmente por estados C 2s (~10 eV), mais uma região importante abaixo do nível de Fermi, que pode ser atribuída à hibridação entre os estados Nb 4d e C 2p (carbídicos), em boa concordância com Maximov e colaboradores [27]. Os estados Nb 4d não ocupados podem ser encontrados próximos ao nível de Fermi (um pouco acima), sendo ligeiramente modificados após a adsorção do tiofeno. Essa pequena modificação no perfil DOS sugere uma interação relativamente fraca entre os estados Nb 4d da primeira camada da superfície e S 2p do tiofeno. Como observado na Figura 26, o processo de adsorção tem pequena influência na estrutura eletrônica do tiofeno, sugerindo que o caráter aromático se mantém e que o átomo de carbono do grupo metino (CH) permanece na hibridação sp^2 . Adicionalmente, essa mudança apenas sutil na densidade de estados (próximo ao nível de Fermi) após a adsorção, indica que os orbitais correspondentes ao par de elétrons livres do S ($8a_1$), bem como os orbitais relativos aos estados- π (C-C e S-C) do tiofeno, em (muito) menor extensão, são os responsáveis pela fraca interação da molécula com a superfície. Além disso, uma análise qualitativa da PDOS dos átomos de Nb_{sup} (Figura 28) também sugere apenas ligeiras diferenças entre os sistemas antes e

depois da adsorção, corroborando a pequena transferência de densidade eletrônica entre a superfície e a molécula. No presente sistema, também observamos que os átomos C_{sup} podem também desempenhar um papel ativo (indireto) no processo de adsorção (Figura 27).

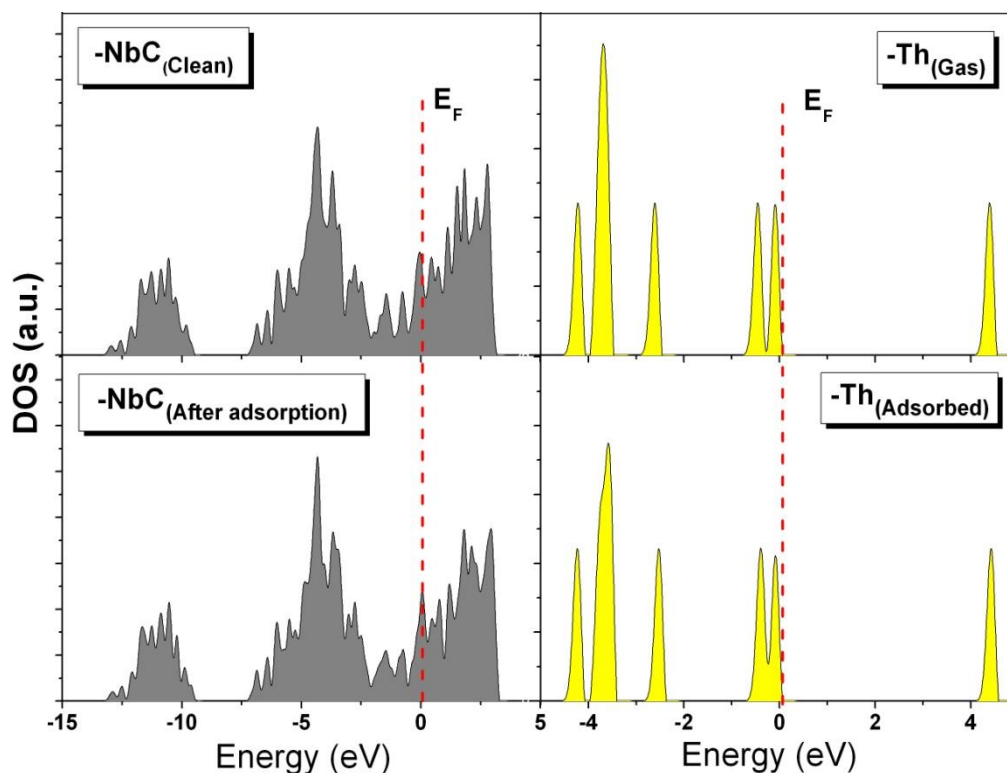


Figura 26 – Densidade de Estados (DOS) para as superfícies de carbeto de nióbio e para o tiofeno (NbC_{clean} and Ti_{gas}) antes e depois do processo de adsorção ocorrer. Foi considerada a estrutura energeticamente mais estável (ver Figura 21).

A análise qualitativa do espectro PDOS dos carbonos carbídicos (Figura 28) mostra diferenças na estrutura eletrônica desses átomos antes e depois da adsorção, que podem ser atribuídas à transferência de densidade eletrônica de Nb_{sup} para C_{sup} . Um comportamento análogo foi observado por Liu *et.al.* [26] para a adsorção de compostos sulfurados sobre carbeto de molibdênio.

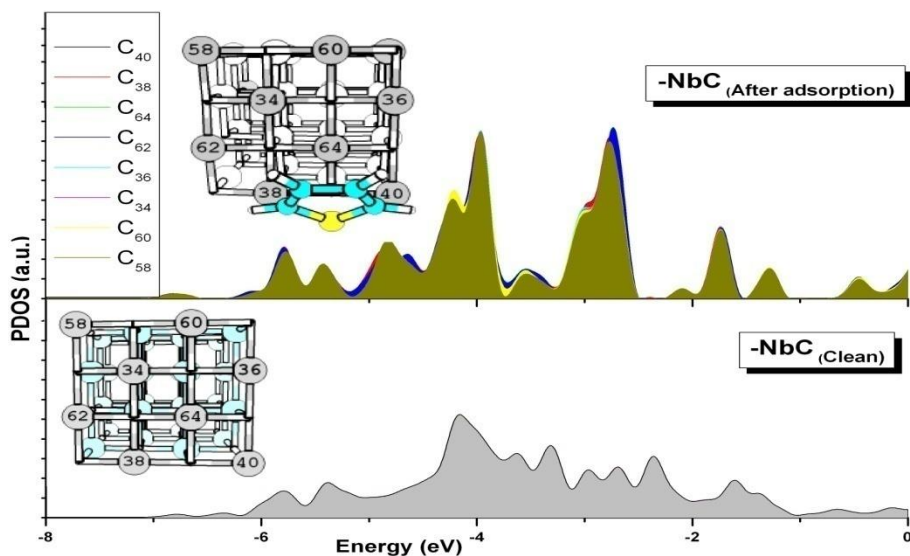


Figura 27. - Densidade de Estados Projetada (PDOS) nos **estados C 2p** dos átomos de carbono selecionados na primeira camada da superfície do carbeto de nióbio antes e depois do processo de adsorção (o tiofeno é mostrado para maior clareza). A escala de energia é referenciada pelo nível de Fermi (E_F) localizado em 0 eV.

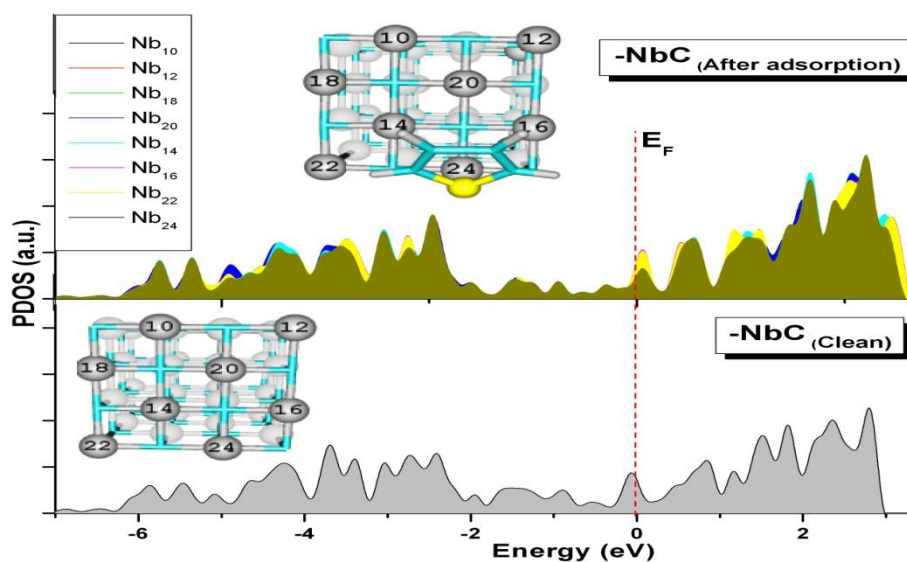


Figura 28 - Densidade de Estados Projetada (PDOS) nos **estados Nb 4d** dos átomos de nióbio selecionados na primeira camada da superfície do carbeto de nióbio antes e depois do processo de adsorção (o tiofeno é mostrado para maior clareza). A escala de energia é referenciada pelo nível de Fermi (E_F) localizado em 0 eV.

4.3.2 - Diferença de Densidade de Carga

Com o intuito de lançar um pouco mais de luz sobre os detalhes da interação do tiofeno, as superfícies de contorno que mostram a diferença de densidade de carga foram avaliadas. A diferença de densidade de carga pode ser definida como a diferença entre a distribuição de carga do complexo de adsorção molécula@superfície e da soma das distribuições de carga da superfície limpa e da molécula (adsorvida) isolada, como mostrado na Equação 4.1,

$$\text{Eq. 4.1} \quad \Delta\rho = \rho_{(\text{Tio@Sup})} - (\rho_{\text{Sup}} + \rho_{\text{Ti}})$$

Na eq. 1, $\rho_{(\text{Tio@Sup})}$, ρ_{Sup} e ρ_{Ti} representam as densidades de carga do complexo de adsorção, superfície e tiofeno, respectivamente. É importante observar que os valores de $\Delta\rho$ apenas refletem as interações entre a superfície e a molécula, pois indicam a migração de densidade eletrônica mediante adsorção. Isso significa que se um átomo da superfície ou da molécula ganha ou perde carga, a densidade de carga pode ser positiva ($\Delta\rho > 0,003 \text{ e}/\text{\AA}^3$) ou negativa ($\Delta\rho < 0,003 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Dessa forma, áreas em vermelho correspondem a zonas de acumulação de elétrons ($\Delta\rho$ positiva), enquanto as áreas em azul correspondem a zonas de depleção de elétrons ($\Delta\rho$ negativa). O isovalor correspondente a $\pm 0,003 \text{ e}/\text{\AA}^3$ para o contorno da superfície (ou isosuperfície) é comumente aceito como um indicativo de interação entre a molécula e a superfície [30]. Os contornos mostrando as diferenças de densidade de carga dos sistemas selecionados são mostrados nas Figuras 29 (nitreto) e 30 (carbeto).

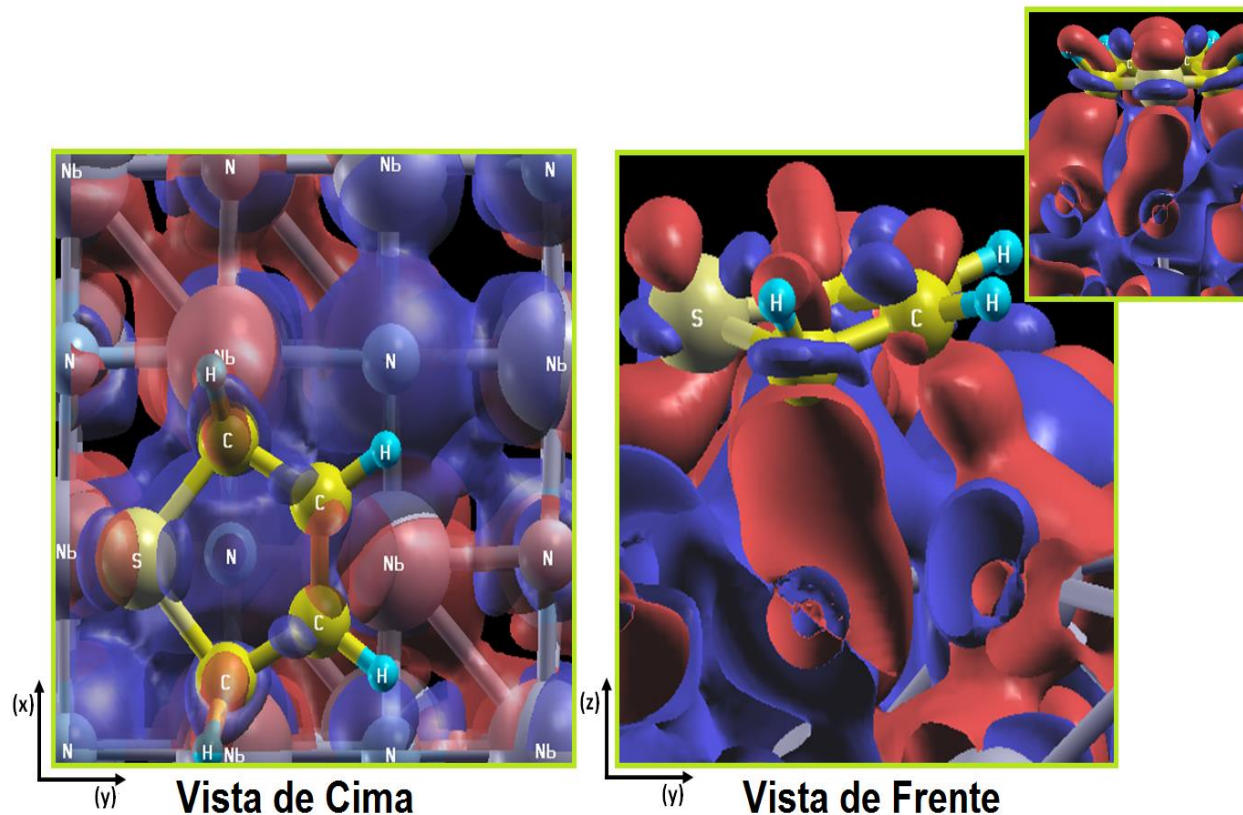


Figura 29 – Superfície de contorno que mostra a densidade de carga diferencial ($\Delta\rho$ correspondente a $\pm 0,003 \text{ e}/\text{\AA}^3$) para a interação entre a molécula de tiofeno e a superfície NbN(001). As cores azul e vermelha representam diferenças de densidade negativas (depleção) e positivas (acumulação), respectivamente.

Como pode ser observado na Figura 29, o processo de adsorção induz à polarização da superfície, que por sua vez resulta em um substancial aumento de densidade de carga na região entre os átomos do anel tiofênico e os sítios de metais. Em princípio, esse evento sugere a formação de ligação entre o enxofre e os átomos de carbono da molécula com os sítios metálicos superficiais de Nb. Como resultado dessa interação, ocorre o aumento do comprimento da ligação S-C do tiofeno em comparação com a fase gás (1,718 Å para 1,852 Å). Por outro lado, percebe-se que há uma diminuição na densidade de carga localizada na região “interna” do anel

em direção ao nitrogênio nitrídico adjacente, evidenciando a sua participação no processo de adsorção. Isso pode ser mais um indicativo de que interação com a superfície distorce a molécula devido à perda do sistema π -aromático. Observa-se também um acúmulo de carga sobre o átomo de enxofre, indicando a presença de um par isolado de elétrons (a partir da perda do sistema aromático).

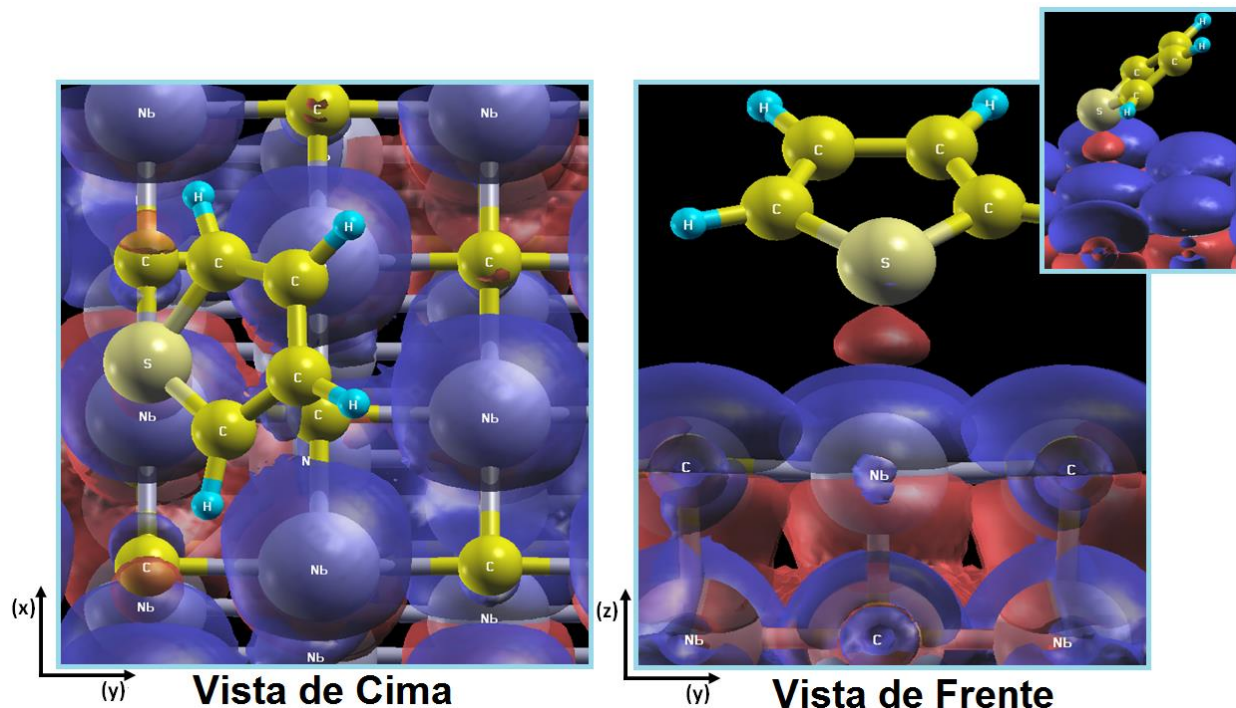


Figura 30 – Superfície de contorno que mostra a densidade de carga diferencial para a interação entre a molécula de tiofeno e a superfície NbC(001). As condições são as mesmas da Figura 29.

Para a interação entre o tiofeno e a superfície (001) do carbeto de nióbio, a Figura 30 mostra uma situação assaz diferente, quando comparada com o caso anterior. Mediante o processo de adsorção da molécula, que prefere adotar uma orientação de equilíbrio (η^1 parcialmente inclinada) diferente da do nitreto (η^5), a principal região de acumulação de carga se

encontra entre o átomo de enxofre e um sítio metálico da superfície. Esse resultado indica a ocorrência de interações fracas entre as estruturas eletrônicas da molécula e da superfície, o que corrobora nossas análises anteriores. Ademais, o cálculo da $\Delta\rho$ mostra que as redistribuições de carga não causam uma importante redução do caráter aromático e, conseqüentemente, poucas alterações na geometria da molécula, que permanece essencialmente plana. Interessantemente, nota-se a diminuição de cargas nos sítios metálicos da superfície, o que poderia ser um indício de transferência de carga para os carbonos carbídicos [27,41]. Apesar disso, a Figura 30 mostra que há apenas um pequeno aumento na densidade dos carbonos carbídicos. A figura mostra mais claramente o aumento de densidade de carga na segunda camada da superfície, associado ao movimento de “zig-zag” que foi ligeiramente perturbado pelo processo de adsorção. É importante ressaltar que essas considerações contribuem para um melhor entendimento da interação entre a molécula e a superfície. Por exemplo, foi observado que a energia de adsorção do tiofeno sobre o carbeto é consideravelmente menos exotérmica (-0,42 eV) do que sobre o nitreto (-1,1 eV). Portanto, pode-se concluir que a redistribuição das cargas induzida pelo processo de adsorção acontece de forma bem menos significativa no carbeto.

4.4 – Hidrogenação do Anel Tiofênico

4.4.1 – Hidrogenação do Tiofeno sobre NbC(001)

Partindo do tiofeno adsorvido para os seus derivados hidrogenados e considerando espécies que podem ocorrer em condições reais de dessulfurização, é aceitável que as reações desses “H-derivados” possam estar competindo com a clivagem direta das ligações S-C da molécula [20]. Sabe-se que a hidrogenação é capaz de alterar a estrutura química do tiofeno,

destruindo gradualmente a aromaticidade do anel. Isso, em princípio, poderia enfraquecer a ligação e facilitar a quebra da ligação S-C (agora hidrogenada), através do mecanismo “HYD” (*hydrogenation*). Primeiramente, para que possamos entender como o anel tiofênico é hidrogenado é preciso compreender como as espécies hidrogenantes são formadas, ou seja, a maneira como o H₂ é adsorvido na superfície com posterior dissociação.

Nossos cálculos mostram que a adsorção de uma molécula de H₂ na face (001) do NbC é ligeiramente exotérmica (-0,26 eV), embora não dissociativa. Neste caso, encontramos o sítio metálico (Nb_{sup}) como o mais favorável energeticamente. O comprimento calculado da ligação H-H é igual a 0,785 Å e a distância entre a molécula e o sítio Nb_{sup} é de 2,173 Å. Deste ponto, o processo de dissociação do H₂ foi calculado utilizando o método NEB, considerando que a dissociação levaria um dos átomos de hidrogênio recém-dissociados em direção ao próximo sítio Nb_{sup} da superfície, como pode ser visto na Figura 31. Essa configuração produz a estrutura mais estável energeticamente, portanto outras possibilidades para a difusão do hidrogênio não serão mostradas aqui. Infelizmente, apesar da baixa energia de adsorção, uma alta barreira de dissociação (1,44 eV) foi encontrada para o presente caso. O resultado sugere que as moléculas de H₂ tenderiam a desorver ao invés de dissociar. A barreira de ativação é surpreendentemente alta para a dissociação do H₂ sobre o carbetto. Provavelmente, o processo foi dificultado pelo movimento de ondulação dos carbonos carbídicos (C_{sup}), como foi discutido com mais detalhes anteriormente.

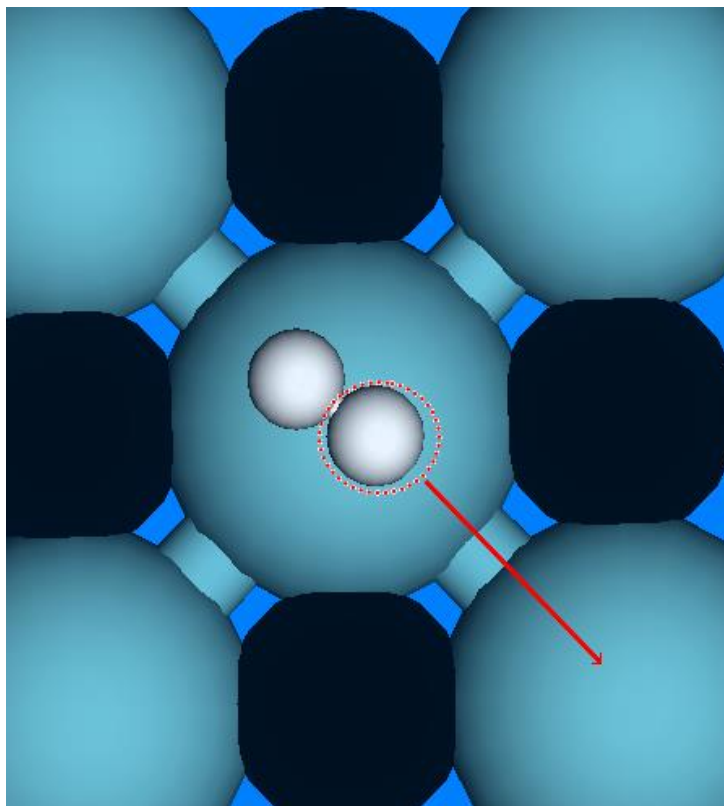


Figura 31 – Caminho de dissociação da molécula H_2 . O mesmo caminho foi considerado para ambas as superfícies (carbeto e nitreto), visto que o sítio metal (Nb) foi encontrado como sendo o mais estável energeticamente. As esferas de cor ciano representam os sítios metais, enquanto as de cor preta representam os não-metais (C ou N).

Examinaremos agora o processo de hidrogenação do tiofeno adsorvido, mostrando como espécies hidrogenantes atacam o anel molecular. Para esse estudo, consideramos uma situação em que os hidrogênios estão disponíveis nos sítios Nb_{sup} . A literatura mostra que existe um equilíbrio entre as moléculas de hidrogênio (H_2) e os átomos de hidrogênio adsorvidos, visto que a dissociação de H_2 não é observada em condições reais como sendo a etapa determinante nas reações de dessulfurização [31,32]. Além disso, é importante mencionar que, de acordo com experimentos, a hidrogenação de moléculas aromáticas na fase gás é em geral um processo

altamente endotérmico e, por essa razão, a interação com a superfície é essencial para as reações de dessulfurização [37]. Dito isso, no caso da formação do mono-hidrotiofeno (MHTio) um átomo de hidrogênio pode ser inicialmente adicionado ao anel molecular *via* carbono C² (2-MHTio) ou C³ (3-MHTio), permitindo que parte do sistema de ligações “ π ” fique inalterado [7]. Nossos cálculos mostraram que o sistema energeticamente mais estável é formado quando a primeira hidrogenação ocorre preferencialmente no carbono C², estabelecendo o sistema 2-MHTio@NbC(001). A formação deste complexo de adsorção (Figura 32) tem uma energia de interação estimada em -1,55 eV, sendo 0,51 eV mais estável que o sistema 3-MHTio@NbC(001). Apesar disso, hidrogenação do anel conta com uma barreira de ativação relativamente alta (1,51 eV). Comparativamente, Mittendorfer e Hafner [33] mostram que a primeira hidrogenação do tiofeno sobre a superfície Ni(100) acontece com uma barreira de ativação de 0,98 eV, enquanto a mesma reação sobre as superfícies Pt(111) e Pt(110) conta com barreiras equivalentes a 1,13 eV e 1,91 eV, respectivamente [7,17]. Como pode ser observado, a primeira hidrogenação sobre o carbeto de nióbio guarda certa semelhança com superfícies de Pt.

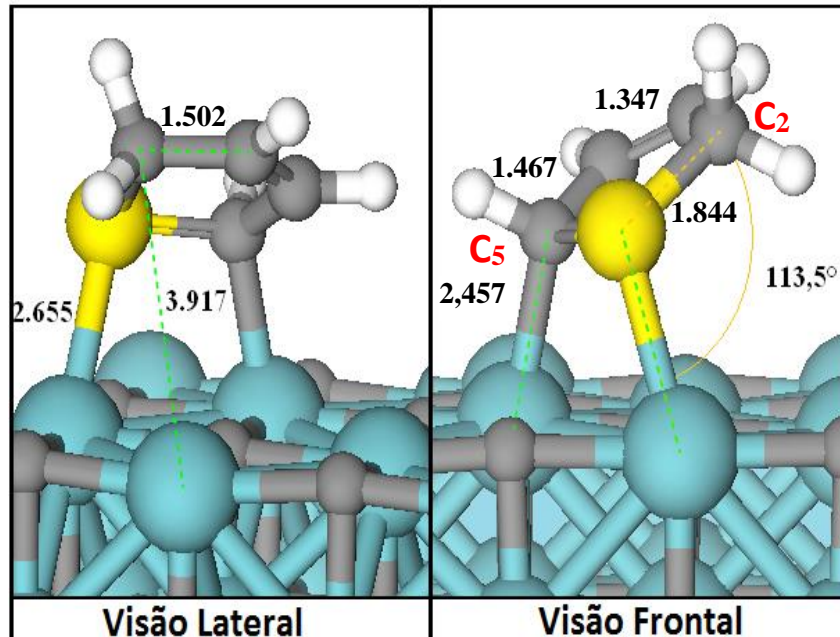


Figura 32. - Vista lateral e frontal do complexo de adsorção formado pela interação entre o 2-monohidrotiofeno (2-MHTio) e a superfície (001) do carbeto de nióbio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å) bem como o ângulo de inclinação (em graus) entre o anel molecular e a superfície.

No caso da segunda hidrogenação, assumindo que o impedimento estérico previne que ela aconteça novamente no átomo C², existem outras três possibilidades, nomeadamente, nos carbonos C³, C⁴ e C⁵ do 2-MHTio. Curiosamente, a estrutura energeticamente mais estável foi encontrada quando o 2,3-dihidrotiofeno (2,3-DHTio) é formado sobre a superfície do carbeto. Entretanto, foi observado que a ruptura da ligação S-C dessa espécie possui uma barreira de ativação mais alta quando comparada ao sistema 2,5-DHTio. Além disso, o 2,5-DHTio adsorvido é apenas 0,06 eV menos estável que o 2,3-DHTio, enquanto o 2,4-DHTio é 0,49 eV menos estável energeticamente. Por isso, o complexo de adsorção 2,5-DHTio@NbC(001) (Figura 33) será utilizado nos estudos de dessulfurização. A formação desse complexo é exotérmica (-0,70

eV), embora o processo de hidrogenação do carbono C⁵ tenha uma barreira de 1,64 eV. Hidrogenações subseqüentes para formar o tetra-hidroriofeno (THT) não foram exploradas, pois, como indicado na literatura, sob condições reais de dessulfurização o THT possui limitações de equilíbrio e é, possivelmente, um intermediário sob altas pressões de H₂ e altas temperaturas [31,34].

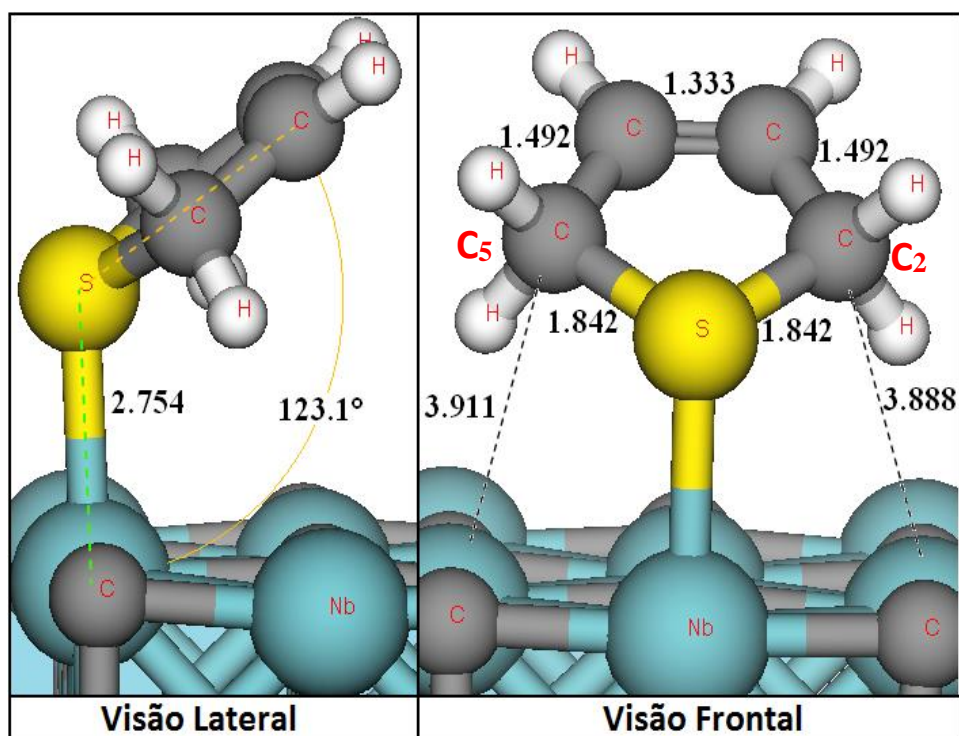


Figura 33 - Vista lateral e frontal do complexo de adsorção formado pela interação entre o 2,5-hidrotiofeno (2,5-DHTiO) e a superfície (001) do carbeto de nióbio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å) bem como o ângulo de inclinação (em graus) entre o anel molecular e a superfície.

4.4.2 – Hidrogenação do Tiofeno sobre NbN(001)

Nos mesmos moldes, aqui analisaremos como as moléculas de hidrogênio adsorvem na superfície do nitreto e também investigaremos como os átomos de hidrogênio, resultantes da dissociação do H₂, atacam o anel tiofênico. De forma análoga ao caso anterior, a adsorção do H₂ em um sítio Nb_{sup} é exotérmica (-0,41 eV) e também é não dissociativa. O comprimento calculado da ligação H-H é 0,764 Å e a distância entre a molécula e o sítio Nb_{sup} é 2,481 Å. A barreira de dissociação foi estimada em 0,38 eV, sendo consideravelmente mais baixa se comparada ao carbetto. Portanto, esse resultado sugere que uma molécula de H₂ sobre NbN(001) prefere dissociar a desorver.

Considerando a primeira hidrogenação do tiofeno para formar o 2-MHTio, nossos cálculos indicaram uma barreira de ativação um pouco mais alta (2,05 eV) em comparação com o carbetto, embora a formação do complexo de adsorção 2-MHTio@NbN(001) seja consideravelmente mais exotérmica (Figura 34); a energia de adsorção foi estimada em -2,17 eV. Além disso, a formação desse sistema é 0,35 eV mais estável que o 3-MHTio@NbN(001).

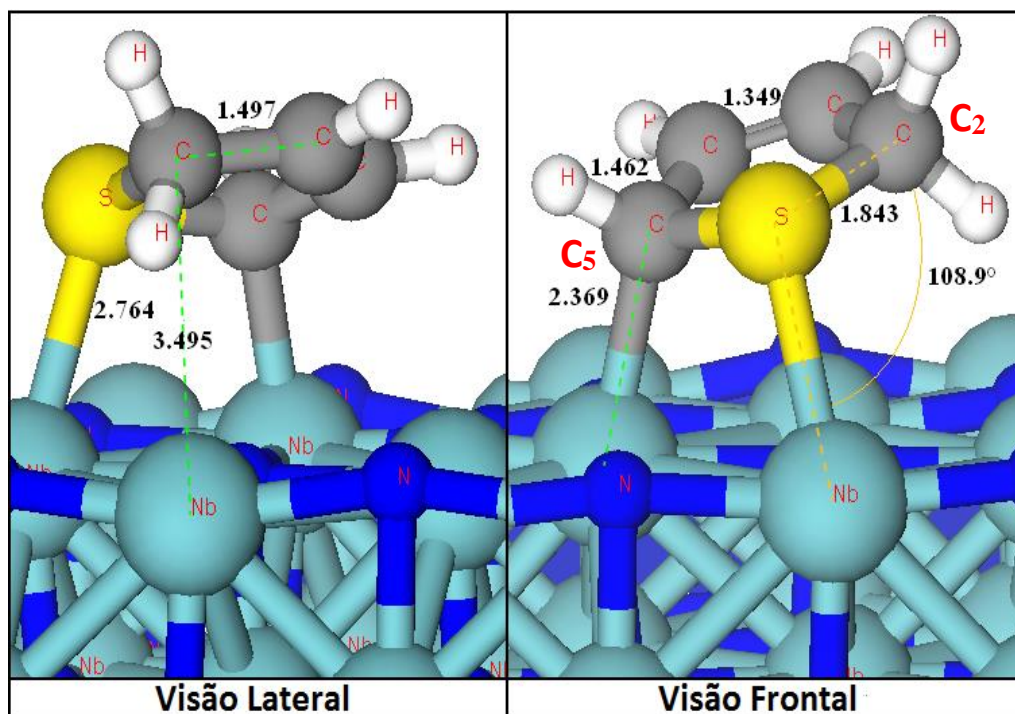


Figura 34. - Visão lateral e frontal do complexo de adsorção formado pela interação entre o 2-monohidrotiofeno (2-MHTio) e a superfície (001) do nitreto de nióbio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å) bem como o ângulo de inclinação (em graus) entre o anel molecular e a superfície.

Para o segundo passo elementar de hidrogenação, nossos cálculos revelam que a formação do 2,5-DHTio@NbN(001) (Figura 35) passa por uma barreira de hidrogenação relativamente alta de 1,77 eV, mas que a formação desse complexo é exotérmica (-0,86 eV). Embora tenha sido observado que a quebra da ligação H-H é mais fácil sobre NbN(001) do que sobre NbC(001), devido à menor barreira, nossos cálculos mostraram que o processo de hidrogenação do anel tiofênico sobre o NbC(001) conta com energias de ativação mais baixas (ver 4.4.1), tanto para a primeira quanto para a segunda hidrogenação. Esses resultados poderiam

ser explicados pelo fato de o anel molecular na configuração η^1 (parcialmente inclinada) sobre o carbeto ser capaz de expor uma área maior de ataque às espécies hydrogenantes, em comparação com a configuração η^5 sobre o nitreto. Em tese, a estrutura inclinada aumenta o número de possíveis direções de aproximação e a frequência de colisões das espécies hydrogenantes com o tiofeno, resultando em uma melhor “habilidade” hydrogenante do carbeto.

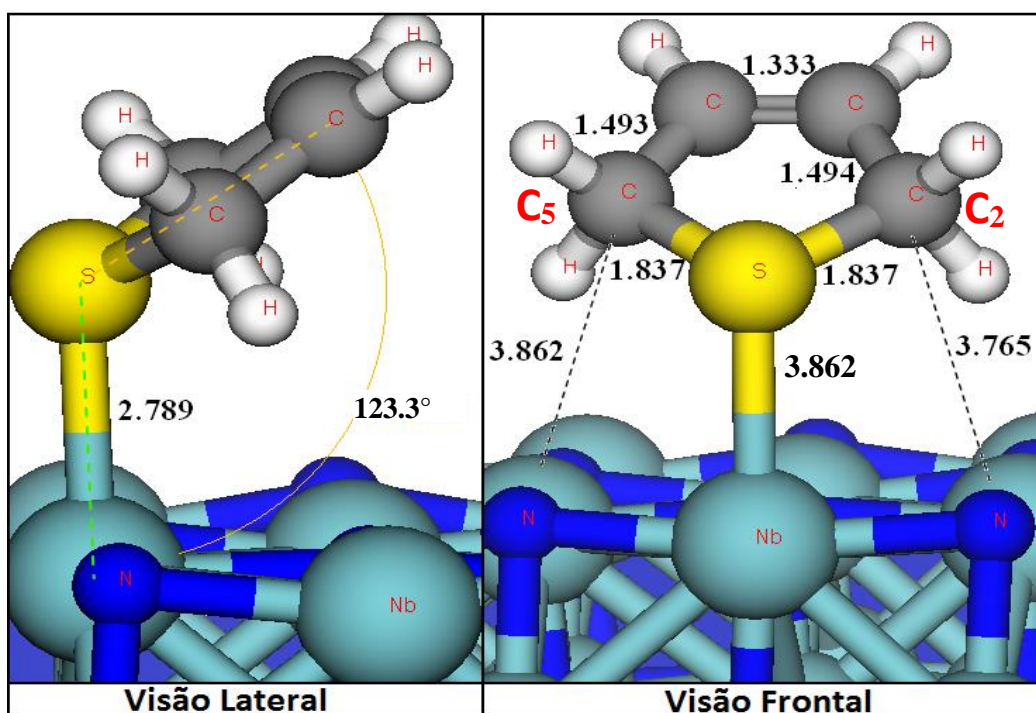


Figura 35 - Vista lateral e frontal do complexo de adsorção formado pela interação entre o 2,5-dihidrotiofeno (2,5-DHTio) e a superfície (001) do nitreto de nióbio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å) bem como o ângulo de inclinação (em graus) entre o anel molecular e a superfície.

4.5 – DDS e HYD Sobre a Superfície NbC(001)

4.5.1 – Mecanismo *via* DDS do Tiofeno

O processo de dessulfurização direta, DDS, consiste em duas quebras subsequentes nas ligações S-C² e S-C⁵ do tiofeno adsorvido, sem a participação de espécies hidrogenantes, mas com a participação de sítios da superfície. É importante destacar que a abordagem utilizada neste estudo se justifica, visto que a clivagem da ligação S-C observada antes do processo de hidrogenação pode incluir sítios de adsorção da superfície de forma a estabilizar os fragmentos resultantes [34]. Assim, o mecanismo de dessulfurização em duas etapas envolvendo a quebra de ligações intramoleculares (S-C² e S-C⁵) inclui a formação de uma espécie tipo tiolato (primeiro passo) e a formação de duas espécies, S+C₄H₄ co-adsorvidas (segundo passo). Foi proposto na literatura que os tiolatos podem se comportar como intermediários-chave em possíveis mecanismos de dessulfurização [34-36]. Portanto, no presente estudo assumimos que a formação dessas espécies estabiliza o sistema depois da quebra da ligação S-C². Mais informações sobre os parâmetros estruturais podem ser encontrados na Tabela 8. As energias relativas foram estimadas considerando o complexo de adsorção Tio@NbC(001). A Figura 36 mostra o perfil relativo de energia para o processo de cisão das ligações S-C² e S-C⁵. Para o primeiro passo, identificamos um processo endotérmico (0,92 eV), com uma barreira de ativação calculada em 1,74 eV. A Figura 36 também sugere que a ligação já está quebrada no estado de transição da primeira etapa (TS¹_{DDS-NbC}), ao mesmo tempo em que a ligação S-C⁵ foi ligeiramente alongada de 1,725 Å para 1,734 Å. Pode-se observar também que no TS¹_{DDS-NbC} a ligação S-C² dissociante começa a interagir com um átomo Nb_{surf} através de C². As ligações intramoleculares remanescentes (C²-C³, C³-C⁴ e C⁴-C⁵) ficam praticamente inalteradas em comparação com a fase inicial. Na segunda

metade do processo DDS, ocorre a formação das fases coadsorvidas ($S+C_4H_4$), finalizando a dessulfurização do anel. No segundo estado de transição, $TS^2_{DDS-NbC}$, observa-se que ligação $S-C^5$ com comprimento de 2,491 Å já se quebrou. O último estágio mostra que o processo é endotérmico, com energia de reação endotérmica (0,87 eV) e com uma barreira de ativação estimada em 0,90 eV.

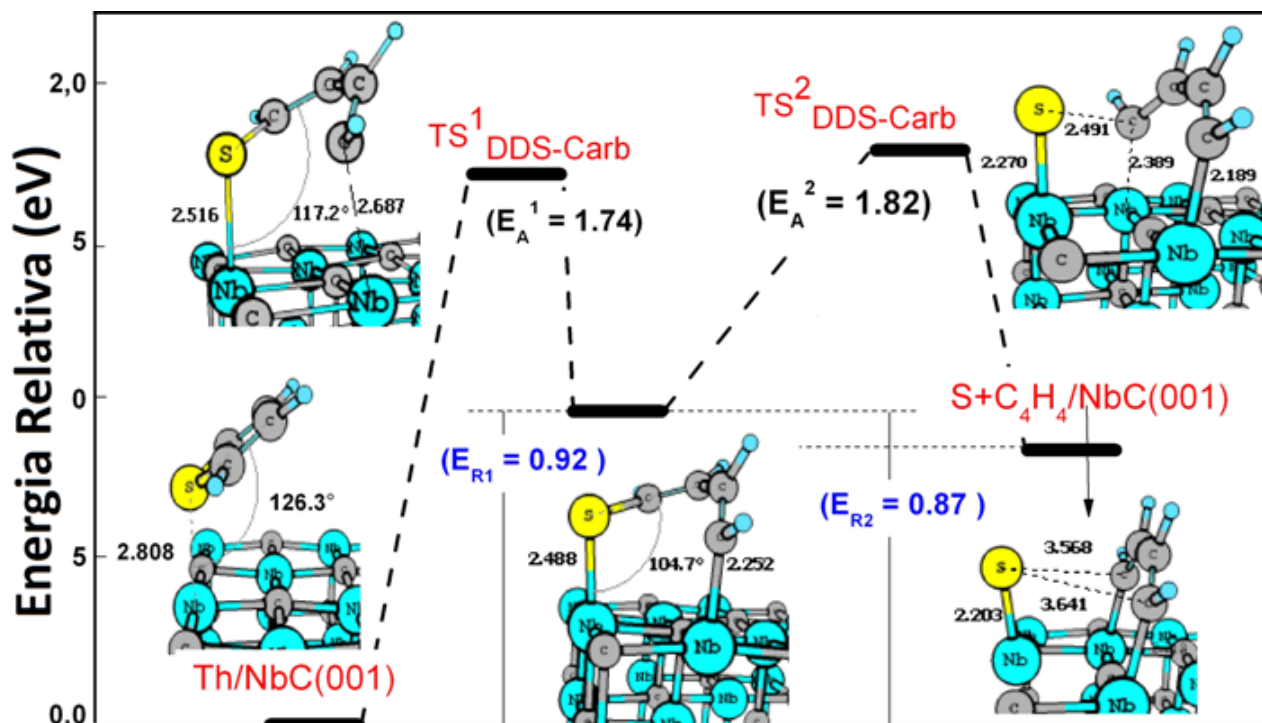


Figura 36 – Caminho de reação e perfil de energia para o processo de dessulfurização direta (DDS) da molécula de tiofeno sobre a superfície (001) do carbeto de nióbio. O referencial de energia é o complexo de adsorção Tio@NbC(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{DDS-Carb}$), intermediário e produto final.

4.5.2 – Mecanismo *via* HYD do 2-MHTio

No mecanismo de hidrogenação, HYD, a cisão das ligações S-C é precedida pela hidrogenação de um ou mais átomos de carbono da molécula. Nossos cálculos indicam que, depois da adsorção do tiofeno, a primeira hidrogenação ocorre preferencialmente no carbono C² da molécula para formar o sistema 2-MHTio@NbC(001) (Figura 32). Em seguida, a ligação S-C² se quebra formando uma espécie tipo butadienotiolato. Não obstante existir a possibilidade de a primeira cisão ocorrer na parte não hidrogenada (S-C⁵), Zhu *et.al.* observaram que esse processo é cinética e energeticamente menos favorável devido a sua alta barreira de ativação e baixa energia de reação [7]. Por isso, a primeira cisão S-C foi investigada somente na parte hidrogenada (S-C²) do complexo de adsorção, como ilustrado na Figura 37. Neste caso, as energias relativas foram calculadas tendo como referência o sistema 2-MHTio@NbC(001). Assim, para o primeiro passo foi encontrada uma energia de ativação de 1,08 eV e uma energia de reação exotérmica equivalente a -0,22 eV. Analisando a Figura 37, é possível observar que no estado de transição (TS¹_{HYD-1-NbC}) a ligação S-C² já está quebrada, enquanto o anel molecular girou na direção da superfície. O intermediário é caracterizado pela formação de um sistema tipo tiolato através da rotação intramolecular do grupo C²H₂. A distância de equilíbrio da ligação S-C² encontrada foi de 3,323 Å. A segunda cisão ocorre na ligação S-C⁵ sem hidrogenação prévia. É interessante observar que, no segundo estado de transição (TS²_{HYD-1-NbC}), ocorre interação entre o carbono C⁵ do tiofeno e um Nb_{sup} formando uma ligação C⁵-Nb_{sup} e também que a parte hidrocarbônica tende a assumir a configuração *trans*. Entretanto, o processo é caracterizado por uma alta barreira de ativação de 2,50 eV e por uma energia de reação endotérmica de 1,14 eV, o que desfavorece a dessulfurização por esse caminho.

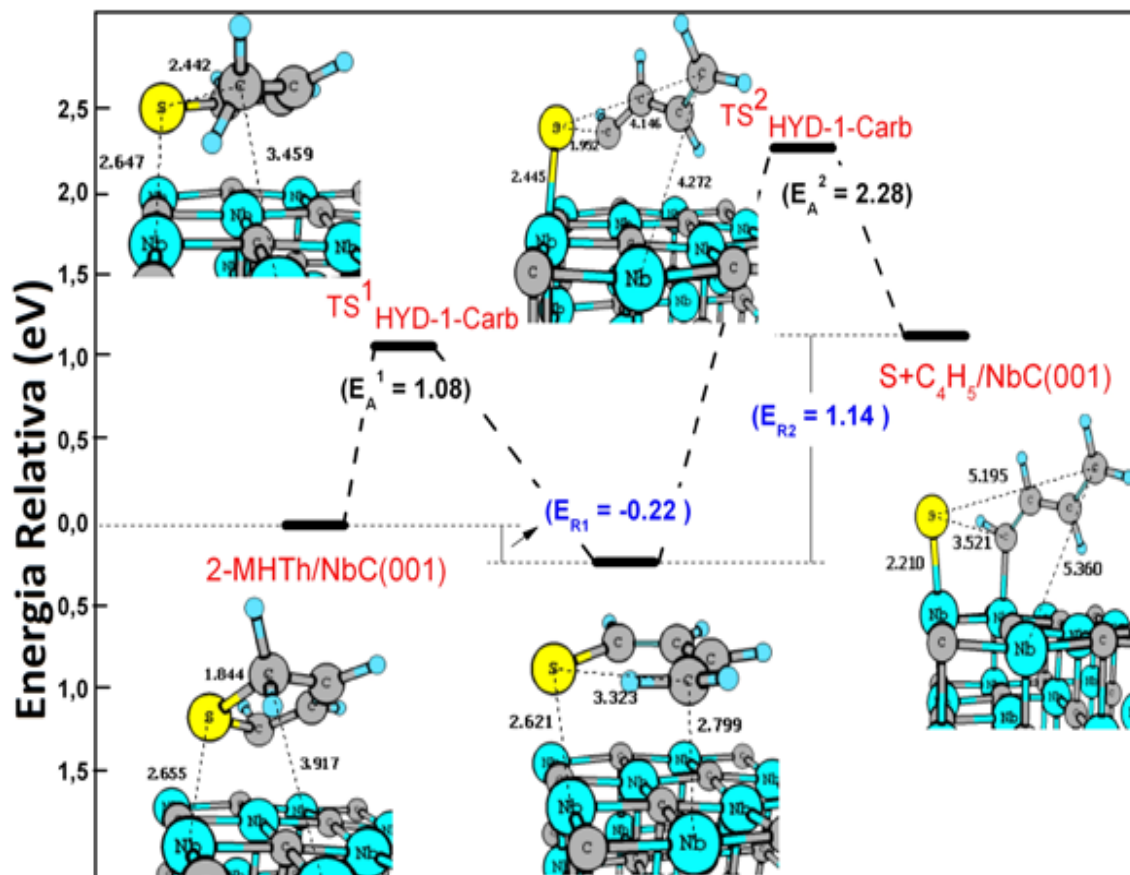


Figura 37 – Diagrama de energia para o processo de dessulfurização da molécula de tiofeno pré-hidrogenada (2-MHTio) sobre a superfície (001) do carbeto níbio, através do mecanismo HYD. O referencial de energia é o complexo de adsorção 2-MHTio@NbC(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição (TS^{1,2}_{HYD-1-Carb}), intermediário e produto final.

4.5.3 – Mecanismo *via* HYD do 2,5-DHTio

Aqui, consideramos o sistema 2,5-DHTio@NbC(001), a partir do qual os valores relativos de energia foram calculados. A cisão da ligação S-C² (Figura 33) é o ponto de partida para o processo de dessulfurização, que por sua vez é seguido pela quebra da ligação S-C⁵ levando à formação das espécies co-adsorvidas S e C₄H₆ (butadieno), que em condições reais é formado em uma grande variedade de reações de dessulfurização [37-40]. As energias e as

estruturas envolvidas, incluindo os estados de transição ($TS^1_{HYD-2-NbC}$ e $TS^2_{HYD-2-NbC}$), são mostradas na Figura 38. Após a ruptura da ligação S-C², o $TS^1_{HYD-2-NbC}$ apresenta rotação do grupo C²H. Ao final do processo, é possível observar uma interação entre o C² e um sítio metálico da superfície. Os cálculos mostraram que essa etapa é energeticamente favorável (-0,33 eV), embora com uma barreira de ativação, correspondente, de 1,27 eV. A segunda etapa é a cisão da ligação S-C⁵, onde o $TS^2_{HYD-2-NbC}$ é caracterizado pela rotação interna do grupo C⁵H₂. O passo final produz as espécies S e C₄H₆ coadsorvidas, com energia de reação de -0,16 eV e barreira de ativação calculada em 1,28 eV.

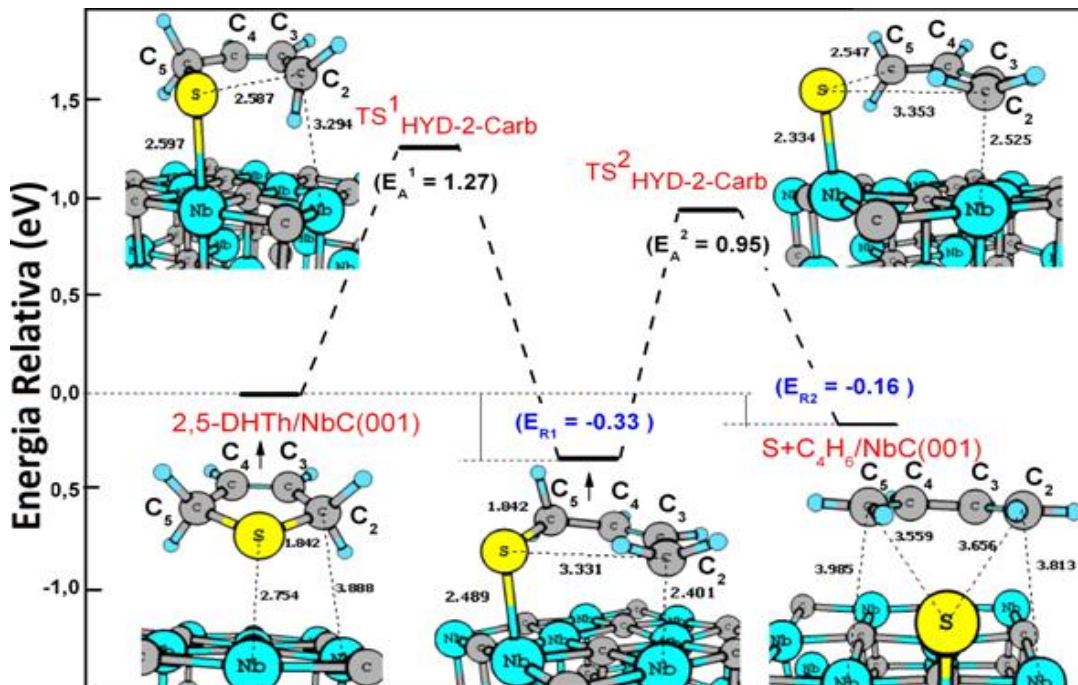


Figura 38 – Diagrama de energia de dessulfurização 2,5-DHTi sobre a superfície NbC(001) através do mecanismo HYD.

4.6 – Processos DDS e HYD sobre NbN(001)

4.6.1 – Mecanismo *via* DDS do Tiofeno

Para este estudo, as energias relativas foram calculadas em relação ao complexo de adsorção Tio@NbN(001) e o zero de energia foi fixado no estado inicial. Como pode ser visto na Figura 39, no estado de transição ($TS^1_{\text{DDS-NbN}}$) a ligação S-C² foi quebrada, enquanto a ligação S-C⁵ foi ligeiramente encurtada de 1,861 Å to 1,783 Å (ver Tabela 8). Para esta etapa, foi encontrada uma barreira de ativação de 0,90 eV, juntamente com uma energia de reação ligeiramente exotérmica (-0,08 eV). Na segunda etapa, observamos que a cisão da ligação S-C⁵ constitui a etapa determinante da reação *via* DDS ($C_4H_4S \rightarrow S + C_4H_4$), com barreira de ativação calculada de 0,99 eV e uma energia de reação exotérmica em -0,22 eV.

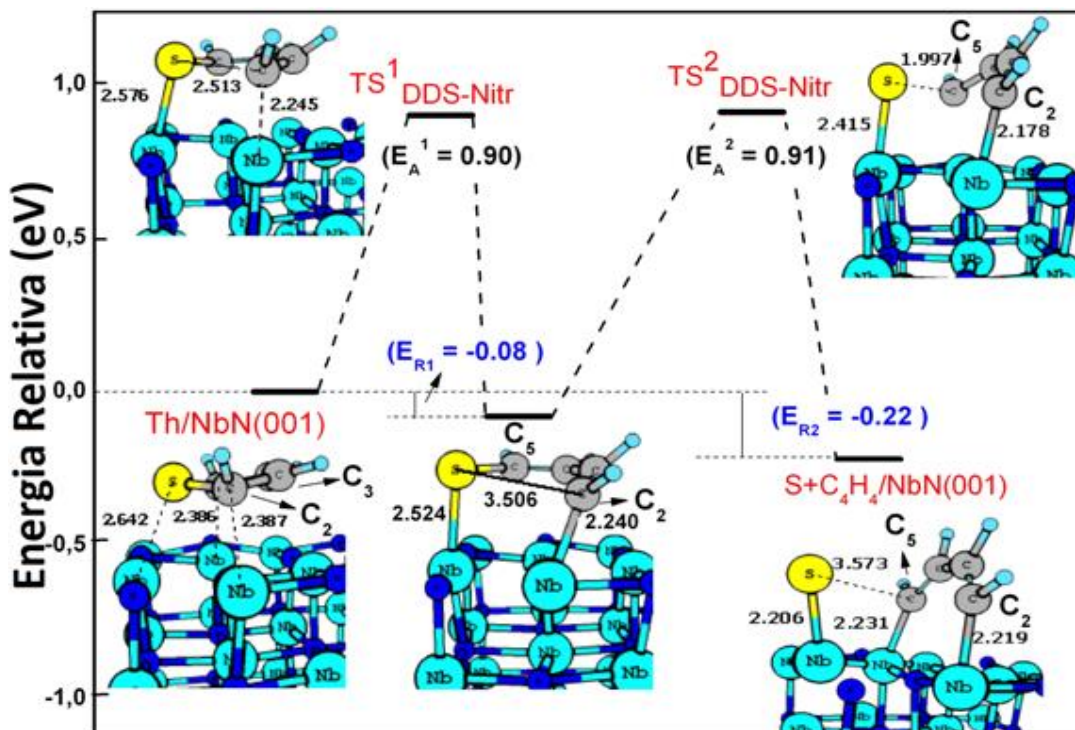


Figura 39 – Caminho de reação *via* DDS do sobre NbN(001).

4.6.2 – Mecanismo *via* HYD do 2-MHTio

Como mostrado na Figura 40, o efeito sobre comprimento da ligação S-C² no estado de transição da primeira quebra (TS¹_{HYD-1-NbN}) é parecido (2,436 Å) com o observado para o carbeto (2,442 Å) (ver 4.5.2). Além desse detalhe, observa-se ligeira rotação intramolecular do grupo C²H₂. Este passo elementar conta com a barreira de ativação de 1,08 eV e energia de reação de -0,16 eV. Se por um lado nossos cálculos mostram que a quebra da parte hydrogenada do anel 2-MHTio é energeticamente favorável, por outro lado a cisão da parte não hydrogenada (S-C⁵) é cineticamente menos favorável, devido à uma barreira de ativação consideravelmente alta, além de uma energia de reação endotérmica calculada em 0,95 eV, o que também desfavorece a dessulfurização por este caminho.

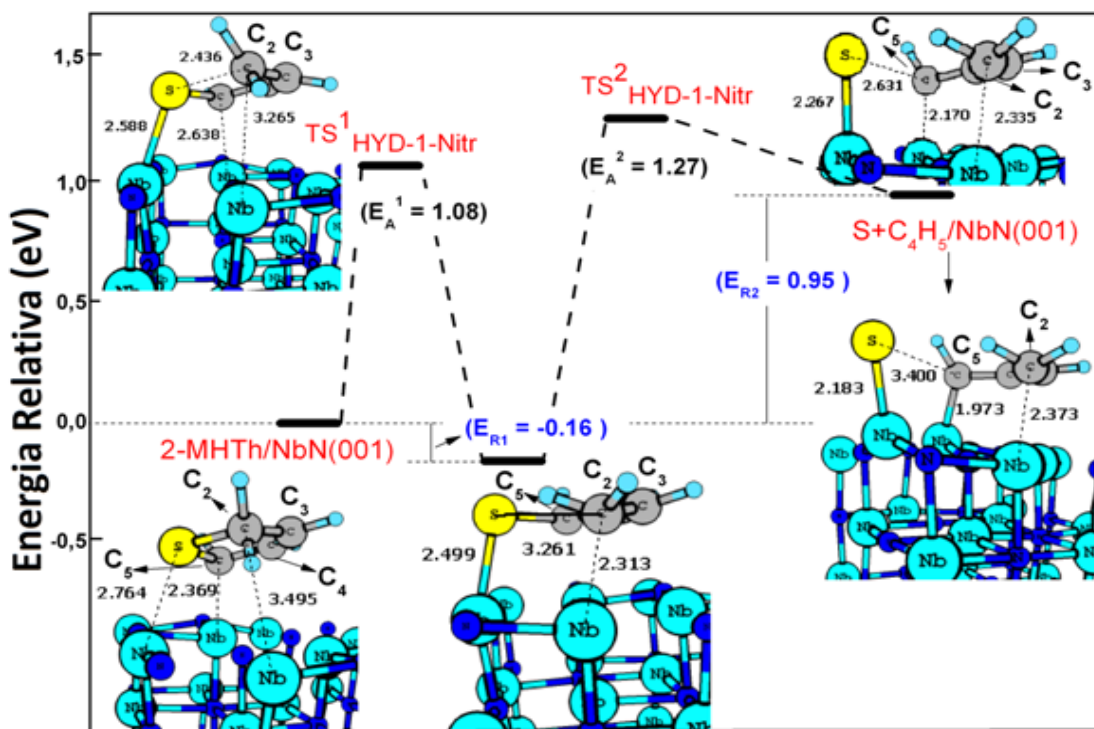


Figura 40 – Diagrama de energia para o processo de dessulfurização do 2-MHTio) sobre a superfície NbN(001), *via* mecanismo HYD.

4.6.3 – Mecanismo *via* HYD do 2,5-DHTio

O caminho de dessulfurização *via* HYD do complexo de adsorção 2,5DHTio@NbN(001) está representado na Figura 41. O processo se inicia pela quebra da ligação S-C² e subsequente formação da espécie *cis*-2-butenotiolato, passando por um estado de transição (TS¹_{HYD-2-NbN}) que conta com uma barreira de ativação de 1,07 eV; o processo é exotérmico com energia de reação de -0,51 eV. Durante o passo elementar, o anel tiofênico se inclina ligeiramente em direção ao plano da superfície. Como observado (Figura 41), no TS¹_{HYD-2-NbN} a ligação S-C² (2,582 Å) quebrou-se, embora o grupo C²H₂ ainda se encontre relativamente distante do sítio metálico da superfície, Nb_{sup} (3,307 Å). Ao final do processo, o carbono C² encontra-se ligado ao Nb_{sup} na distância de 2,313 Å, ao mesmo tempo em que a ligação S-Nb_{sup} reduziu-se de 2,786 Å para 2,480 Å. Em seguida, o sistema tem de superar uma barreira de ativação estimada em 1,53 eV para formar as espécies co-adsorvidas (S+C₄H₆), em uma reação exotérmica (-0,30 eV). No TS²_{HYD-2-NbN}, o processo de quebra inicia-se na ligação S-C⁵, juntamente com a formação da ligação C⁵-Nb_{sup}, com distâncias estimadas em 2,616 Å e 3,279 Å, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 41, na configuração final as ligações C²-Nb_{sup} e C⁵-Nb_{sup} possuem distâncias de 2,320 Å e 2,330 Å, respectivamente, enquanto que o comprimento da ligação S-Nb_{sup} encontrado foi de 2,191 Å. É importante mencionar que, experimentalmente [22], o butadieno não é o principal produto da dessulfurização do tiofeno, embora tenha sido proposto que esta espécie aparece como um intermediário-chave que passa por rápido processo de hidrogenação e isomerização para produzir, principalmente, butenos e butano.

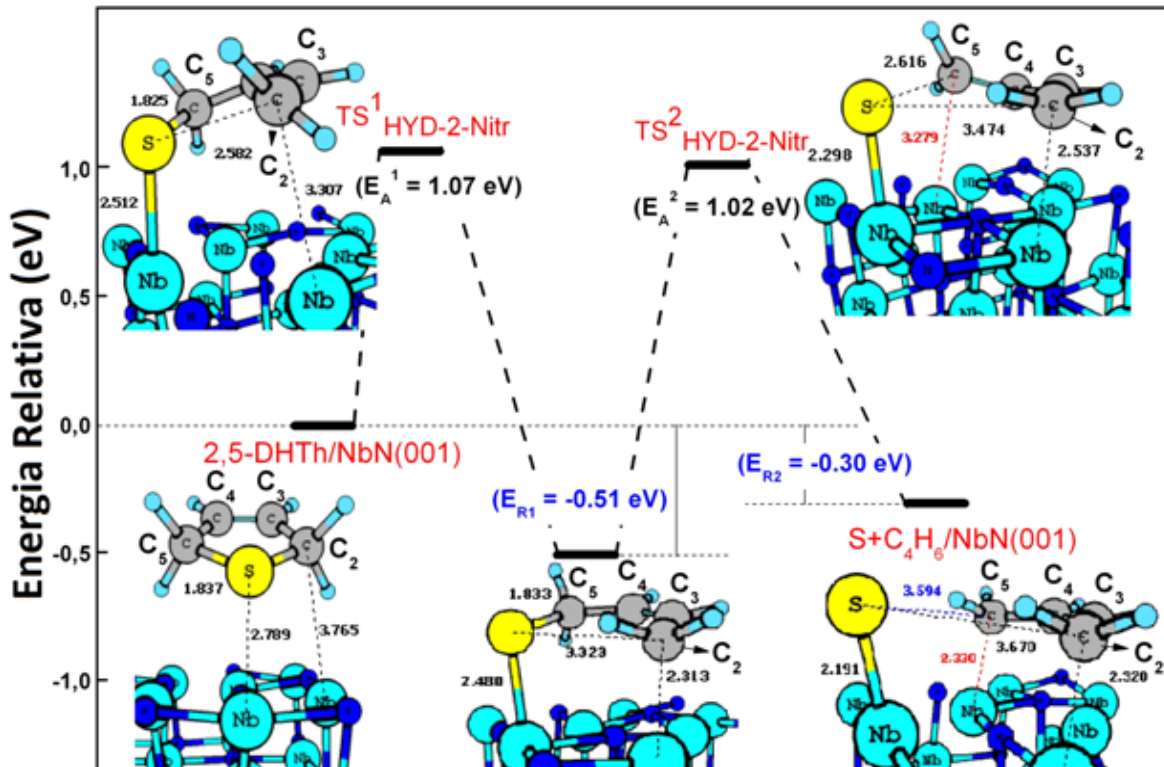


Figura 41 – Diagrama de energia para o processo de dessulfurização da molécula de tiofeno duplamente hidrogenada (2,5-DHTio) sobre a superfície (001) do nitreto de nióbio, através do mecanismo HYD. O referencial de energia é o complexo de adsorção 2,5-DHTio@NbN(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição (TS^{1,2}_{HYD-2-Nitr}), intermediário e produto final.

4.7 – Sumário e Conclusões Preliminares

No Capítulo 4, estudamos em nível DFT-periódico os processos de adsorção e hidrogenação do tiofeno sobre a superfície (001) do carbetto e do nitreto de nióbio. Além disso, avaliamos teoricamente a atividade catalítica desses materiais, estudando os processos de dessulfurização do tiofeno e de seus derivados hidrogenados. Para tal, lançamos mão de dois mecanismos conhecidos na literatura, a dessulfurização direta (DDS) e a hidrogenação (HYD), partindo de estruturas energeticamente estáveis (uma para o carbetto e uma para o nitreto),

escolhidas dentre várias possibilidades (ver Figura 20). Sobre o nitreto de nióbio [NbN(001)], a molécula de tiofeno adsorve preferencialmente em uma posição paralela ao plano da superfície (configuração η^5), interagindo essencialmente através do seu sistema π . A interação com a superfície causa mudanças substanciais na estrutura intramolecular do tiofeno, incluindo a perda da aromaticidade, que pode ser atribuída principalmente à hibridação entre os estados eletrônicos da molécula e sítios metálicos (Nb_{sup}) da superfície, com menor participação (indireta) de sítios de não metais. Por outro lado, sobre a superfície do carbeto de nióbio [NbC(001)], observamos que o anel molecular do tiofeno prefere se ligar em uma configuração inclinada em relação ao plano perpendicular à superfície (configuração η^1). Ao contrário do caso do nitreto de nióbio, o processo de adsorção sobre o carbeto leva a modificações menos pronunciadas na estrutura intramolecular, que podem estar relacionadas à modesta interação entre os estados eletrônicos da superfície com os orbitais do tiofeno. Também identificamos a participação (indireta), em menor extensão, de carbonos carbídicos no processo.

Utilizando cálculos NEB, nossos resultados proporcionaram algumas informações interessantes sobre a atividade catalítica de dessulfurização do tiofeno, sobre as duas superfícies estudadas. Em ambos os casos, observa-se que a dessulfurização se inicia pela quebra da ligação S-C², seguida pela quebra da ligação S-C⁵. Nossos cálculos sugerem que a modificação nas barreiras de ativação para a quebra das ligações S-C em ambas as superfícies não leva, necessariamente, a uma preferência pelo mecanismo HYD, principalmente pelas altas barreiras de hidrogenação do tiofeno encontradas para as duas superfícies (itens 4.4.1 e 4.4.2). Curiosamente, no caso da reação sobre o nitreto as hidrogenações do anel aumentaram ligeiramente as barreiras de ativação para a quebra da ligação S-C, tornando o mecanismo HYD

mais difícil. Por outro lado, observamos que, nas mesmas condições de reação, o sistema NbN(001) apresenta uma melhor performance para a dessulfurização do tiofeno em todas as possibilidades avaliadas, quando comparado com o NbC(001).

Sobre a superfície NbC(001), a baixa atividade poderia estar relacionada aos efeitos de superfície. Notadamente, o efeito de corrugação dos átomos de carbono da superfície, caracterizada por um relevo “plano-ondulado”, causaria um impedimento estérico em função da aproximação do tiofeno. Assim, nossos resultados fornecem algumas pistas importantes do porque, experimentalmente, o carbeto de nióbio ainda não foi observado como um catalisador efetivo para a ativação de compostos sulfurados. Por outro lado, a superfície NbN(001) apresenta desativação causada pela formação de ligações (S-Nb_{sup}) mais fortes quando comparadas ao carbeto. Lamentavelmente, dados experimentais sobre a adsorção de sistemas aromáticos e mecanismos de reação sobre carbetos e nitretos de nióbio são escassos, impossibilitando correlações quantitativas com os dados teóricos. Apesar disso, em termos qualitativos, encontramos semelhanças com superfícies “nobres” de platina, onde o caminho mais favorável para a dessulfurização do tiofeno ocorre *via* mecanismo DDS [7,17]. Aparentemente, o mesmo é verdadeiro para as superfícies estudadas no presente capítulo.

4.8 – Referências Bibliográficas

- [1] Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S.; Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today* **153** (2010) 1–68.
- [2] Song, C.; Hsu, S.; Mochida, I. (Eds.), *Chemistry of Diesel Fuels*, Taylor & Francis, New York, 2000.
- [3] Felipe Sanchez-Minero, F.; Ramirez, J.; Gutierrez-Alejandre, A.; Fernandez-Vargas, C.; Torres-Mancera, P.; Cuevas-Garcia, R. *Catal. Today* **133** (2008) 267.
- [4] Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer, New York, 1991.
- [5] Grange, P.; Vanhaeren, X. *Catal. Today* **36** (1997) 375.
- [6] Ramos, R.R.; Bolivar, C.; Castillo, J.; Hung, J.; Scott, C.E. *Catal. Today* **133** (2008) 277.
- [7] Zhu, H.; Guo, W.; Li, M.; Zhao, L.; Li, S.; Li, Y.; Lu, X.; Shan, H.; *ACS Cat.* **1** (2011) 1498.
- [8] Rodriguez, J.A.; Dvorak, J.; Jirsak, T. *Surf. Sci.* **457** (2000) L413.
- [9] Levy, R. B., Boudart, M., *Science*, **181** (1973) 547.
- [10] Orita, H.; Uchida, K.; Itoh, N. *J. Mol. Cat. A* **193** (2003) 197.
- [11] Rico, M.; Orza, J.M. *Spect. Chim. Acta* **21** (1965) 689.
- [13] Cristol, S; Paul, J.F.; Schovsbo, C.; Veilly, E.; Payen, E. *J. Catal.* **239** (2006) 145.
- [14] El-Azhary, A.A; Hilal, R.H. *Spectroc. Acta A* **53** (1997) 1365.
- [15] Mills, P.; Korlann, S.; Bussell, M.E.; Reynolds, M.A. ; Ovchinnikov, M.V.; Angelici, R.J.; Stinner, C.; Prins, R. *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 4418.
- [16] Ramanathan, S; Oyama, S.T. *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16365.
- [17] Zhu, H.; Lu, X.; Guo, W.; Li, L.; Zhao, L.; Shan, H. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **363** (2012) 18.
- [18] Stohr, J.; Gland, J. L.; Kollin, E. B.; Koestner, R. J.; Johnson, A. L.; Muetterties, E. L.; Sette, F. *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2161.
- [19] Ranhotra, G. S.; Bell, A. T.; Reimer, J. A. *J. Catal.* **108** (1987) 40.
- [20] Park, K. Y.; Seo, W. K.; Lee, J. S. *Catal. Lett.* **11** (1991) 349.
- [21] Rocha, A.S.; Rocha, A.B.; da Silva, V.T. *Appl. Cat. A: Gen* **379** (2010) 54.
- [22] Nagai, M.; Nakauchi, R.; Ono, Y.; Omi, S. *Catal. Tod.* **57** (2000) 297.

- [23] Lee, J. S.; Yeom, M. H.; Park, K. Y.; Nam, I. S.; Chung, J. S.; Kim, Y. G.; Moon, S. H. *J. Catal.* **128** (1991) 126.
- [24] Rodriguez, J.A. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7524.
- [25] Tsong, R.M.; Schmid, M.S.; Nagl, C., Varga, P.; Davi, R.F.; Tsong, I.S.T. *Surf. Sci.* **366** (1996) 85-92.
- [26] Liu, P.; Rodriguez, J. A. *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 5414.
- [27] Maksimov, E. G.; Ebert, S.V.; Magneistkay, M. V. *J. Exp and Theo. Phys.*, **105** (2007) 642.
- [28] Greeley, J.; Nørskov, J. K.; Mavrikakis, M. *Annu. Rev. Phys.Chem.* **53** (2002) 319.
- [29] Hammer, B.; Nørskov, J. K. *Adv. Catal.* **45** (2000) 71.
- [30] Peköz, S., Johnston, K., Donadio, D. *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 20409.
- [31] Song, C.; Hsu, S.; Mochida, I. (Eds.), *Chemistry of Diesel Fuels*, Taylor & Francis, New York, 2000.
- [32] Melo-Bandaa, J.A.; Dominguez, J.M.; Sandoval-Robles, G. *Stud. in Surf. Sci. Catal.* **130** (2000) 2843-2848.
- [33] Mittendorfer, F., Hafner, J., *J. Cat.* **214** (2003) 234-241.
- [34] Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer, New York, 1991.
- [35] H. Schulz, M. Schon, H.M. Rahman, in: L. Cervený (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 204.
- [36] Chen, J.; Daniels, L.M.; Angelici, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2544-2552.
- [37] Moses, P.G.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Nørskov, J.K. *J. Cat.* **248** (2007) 188–203.
- [38] Markel, E. J., Schrader, G. L., Sauer, N. N., and Angelici, R. J., *J. Catal.* **116** (1989) 11-22.
- [39] Sullivan, D.L. and Ekerdt, J.G. *J. Catal.* **178** (1998) 226–233.
- [40] Sauer, N. N., and Angelici, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2160-2164.
- [41] Johansson, L. *Surf. Sci. Rep.* **21** (1995) 177.

•CAPÍTULO 5

Na primeira seção deste capítulo (5.1), estudaremos o processo de adsorção do tiofeno nas superfícies VN(001) e VC(001) e as energias envolvidas, considerando os complexos de adsorção energeticamente mais estáveis. Um estudo sobre a estrutura eletrônica desses sistemas é fornecido na seção 5.2. Em seguida (5.3), avaliaremos o processo de hidrogenação do anel molecular a partir das estruturas obtidas anteriormente. As seções 5.4 e 5.5 são, por sua vez, dedicadas ao estudo dos passos elementares envolvidos no processo de dessulfurização direta (DDS) do tiofeno e nos caminhos da reação de dessulfurização de seus derivados hidrogenados. Como no capítulo anterior, as estruturas dos derivados do tiofeno avaliadas estão entre as principais encontradas em condições experimentais de dessulfurização. Também é importante ressaltar que as etapas de reação investigadas já foram avaliadas em outros casos, logrando êxito na explicação dos mecanismos. Na seção 5.6, resumimos nossas conclusões. Por fim, a seção 5.7 provê as referências bibliográficas citadas no presente capítulo. O material deste capítulo da tese está em fase de revisão no *Journal of Physical Chemistry C*.

5.1 - Propriedades Estruturais e Energéticas da Adsorção do Tiofeno:

5.1.1 – Adsorção Sobre a Superfície VN(001)

Embora as superfícies em estudo sejam capazes de acomodar um grande número de possíveis configurações de adsorção (ver Figura 20), a Figura 42 e a Tabela 9 listam as propriedades mais importantes do complexo de adsorção, Tio@VN(001), mais estável energeticamente. A Tabela 10 indica as energias de adsorção relativas aos outros complexos de adsorção avaliados. O tiofeno adsorve de preferência em uma configuração totalmente vertical

(η^1), em relação ao plano da superfície, centrada em um sítio localizado acima de uma região intersticial (*hollow site* ou cavidade) e com energia de adsorção exotérmica correspondente a -0,68 eV. Como pode ser observado, o plano do anel molecular posiciona-se em direção aos átomos de nitrogênio (nitrídicos), uma característica interessante e que pode ser relacionada com as propriedades de superfície do nitreto de vanádio [1]. Ao tentarmos outras posições para o mesmo sítio, ou seja, variando a direção do plano do anel, observamos que a otimização sempre tende a retornar o tiofeno para o mesmo mínimo, mostrado na Figura 42.

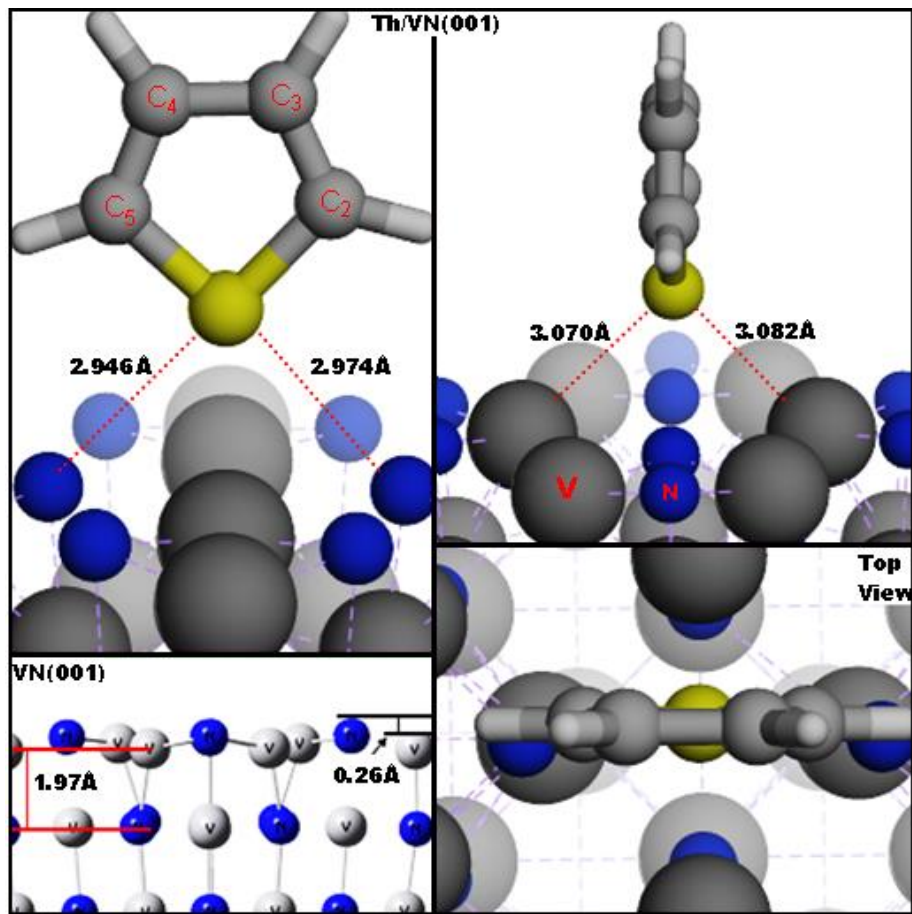


Figura 42 – Configuração energeticamente mais estável para o complexo de adsorção **Tio@VN(001)**.

A literatura indica que a estrutura cristalina do tipo NaCl (*rocksalt*) é formada por camadas de metal e não-metal que se interpenetram, sendo que a redução da energia de superfície é condicionada por uma relaxação dos átomos que a compõem, de modo a formar uma estrutura ondulada, na qual os sítios metálicos se movimentam em direção ao *bulk*, enquanto os não-metais se deslocam de forma oposta, em direção ao vácuo. Uma situação similar foi observada para a superfície NbC(001) (seção 4.1), embora nesse caso o tiofeno se ligue diretamente a um sítio metálico. Nossos cálculos, em boa concordância com dados experimentais, indicaram que a primeira camada da superfície VN(001) se torna, de fato, ondulada, sendo formada por dois sub-planos separados, contendo átomos de V e N. Por outro lado, a segunda camada é aproximadamente planar (ver Figura 42). É importante mencionar que, tanto a primeira, quanto a segunda camada, relaxaram sem nenhum tipo de restrição geométrica. Dados experimentais obtidos por análises LEED [2] mostram que o sub-plano de átomos de N está deslocado por 0,17 Å em direção ao vácuo, em relação ao sub-plano de átomos de V, que por sua vez, está separado da segunda camada por uma distância de 1,92 Å. Esses resultados apresentam excelente concordância com nossos cálculos teóricos, estimados em ~0,26 Å e ~1,97 Å, respectivamente. Como visto no caso do nitrato de nióbio (ver 4.3.1), nitrogênios nitrídicos podem interagir relativamente bem com o tiofeno.

Tabela 9 – Parâmetros energéticos (eV) e geométricos (Å) dos complexos de adsorção, estados de transição (TS), intermediários (IR) e estados finais de adsorção (EF).

Superfície	Molécula	E_{ads}	d_{s-c}²	d_c^{2-c}³	d_c^{3-c}⁴	d_c^{4-c}⁵	d_c^{5-s}	d_{s-v}	d_c^{2-v}	d_c^{5-v}
VC(001)	Ti	-0,44								
		<i>Gas</i>	1,716	1,372	1,420	1,372	1,716	-	-	-
		<i>Ads</i>	1,727	1,367	1,428	1,366	1,726	2,654	3,804	3,713
	2-MHTio	-1,44								
		<i>Gás</i>	1,836	1,493	1,376	1,396	1,728	-	-	-
		<i>Ads</i>	1,846	1,497	1,342	1,470	1,832	2,519	3,959	2,227
	2,5-DHTio									
		-0,76								
		<i>Gas</i>	1,835	1,496	1,332	1,496	1,835	-	-	-
		<i>Ads</i>	1,838	1,492	1,332	1,493	1,840	2,579	3,735	3,690
VN(001)		-0,68								
		<i>Ads</i>	1,732	1,366	1,429	1,365	1,731	3,070/ 3,082	4,242/ 4,238	4,206/ 4,211
								d_{s-N}		
								2,974/		
								2,946		
	2-MHTio	-1,06								
		<i>Ads</i>	1,861	1,493	1,370	1,402	1,734	2,897	4,124	4,051
								/2,801	/3,904	
								d_{s-N}		
	2,5-DHTio							2,806/		
		-1,07						2,723		

<i>Ads</i>	1,837	1,494	1,333	1,493	1,837	2,920	4,145/	3,862
							/2,683	3,854
							d_{S-N}	
								2,781/
								2,704

Durante o processo de adsorção, de modo a acomodar a molécula de tiofeno, foi observado um aumento substancial nas distâncias interatômicas da primeira camada da superfície, mais próximas à molécula, N-N, V-V e V-N, de 2,883 Å, 2,896 Å e 2,066 Å para 4,148 Å, 4,228 Å e 2,969 Å, respectivamente. Além disso, os comprimentos de ligação intramoleculares foram levemente alongados depois da adsorção, de 1,716 Å na fase gás (ou livre) para 1,732 Å e 1,731 Å para as ligações S-C² e S-C⁵, respectivamente, e de 1,420 Å (molécula livre) para 1,429 Å para a ligação C³-C⁴. Por outro lado, as ligações C²-C³ e C⁴-C⁵ foram, por sua vez, ligeiramente encurtadas de 1,373 Å para 1,365 Å, respectivamente. Apesar dessas pequenas variações na estrutura molecular, o processo de adsorção, aparentemente, não afetou significativamente a aromaticidade do anel, visto que as mudanças nos comprimentos de ligação e na planaridade do anel não foram substanciais.

Tabela 10 - Energias de adsorção para as vinte estruturas Tio@VC/VN avaliadas. Os valores em negrito indicam os sistemas energeticamente mais estáveis.

Superfície	Posição	E_{ads}	Posição	E_{ads}
VC(001)				
		η^1		η^5
	1	-0,43	1	-0,15
	2	-0,35	2	-0,08
	3	-0,17	3	-0,23
	4	-0,16	4	0,43
	5	-0,32	5	-0,18
VN(001)				
		η^1		η^5
	1	-0,17	1	0,21
	2	-0,16	2	-0,17
	3	-0,68	3	0,01
	4	-0,20	4	0,17
	5	-0,25	5	-0,20

5.1,2 – Adsorção Sobre a Superfície VC(001)

A Figura 43 e a Tabela 9 mostram as principais propriedades encontradas para o complexo de adsorção Tio@VC(001), energeticamente mais estável. Diferentemente do caso anterior, aqui o tiofeno é adsorvido com o anel da molécula em uma configuração η^1 parcialmente inclinada, com o átomo de enxofre interagindo diretamente com um sítio metálico, V_{sup} , da superfície. De forma análoga ao que foi observado no caso do sistema Tio@NbC(001)

(ver Capítulo 4, seção 4.1), antes do processo de otimização da estrutura, o átomo de enxofre estava ligado diretamente (η^1) a um carbono carbídico (C_{sup}) da primeira camada da superfície (ver Figura 20, posição 1 – η^1). Entretanto, depois de sucessivas iterações SCF o anel foi deslocado de sua posição inicial, além de assumir uma posição inclinada em relação ao plano da superfície. Claramente, o anel molecular não interage totalmente com a superfície, e isso resulta em uma energia de adsorção exotérmica de -0,44 eV, além uma ligação S- V_{surf} de comprimento 2,654 Å.

A configuração η^1 parcialmente inclinada sobre a superfície VC(001), assim como no caso do carvão de nióbio, também leva a mudanças pouco acentuadas na estrutura intramolecular do tiofeno (Tabela 8), sendo que as ligações S- C^2 , S- C^5 e C^3 - C^4 passaram de 1,716 Å e 1,420 Å (molécula livre) para 1,727 Å, 1,726 Å e 1,428 Å, respectivamente. Por outro lado, as ligações C^2 - C^3 e C^4 - C^5 foram ligeiramente encurtadas de 1,372 Å, na fase gás, para 1,366 Å na fase adsorvida. Consequentemente, nossos cálculos não indicaram mudanças substanciais na aromaticidade da molécula depois do processo de adsorção, uma situação também análoga à reportada por outros autores para a adsorção do tiofeno sobre as superfícies δ -MoC(001) a TiC(001) [3,4]. Com relação à estrutura da superfície, nossos cálculos também indicaram a formação de uma estrutura ondulada, na qual os carbonos carbídicos relaxaram em direção ao contínuo, enquanto que os sítios metálicos de vanádio se moveram em direção ao *bulk*, corroborando uma tendência observada experimentalmente para o esse tipo de estrutura [2]. Semelhantemente à situação do sistema Tio@NbC(001), no presente caso, Tio@VC(001), devido ao efeito de corrugação da superfície, a aproximação do tiofeno em direção à superfície também é dificultada devido ao efeito estérico/eletrônico causado pelo movimento dos carbonos carbídicos da primeira camada. Portanto, esse efeito poderia explicar o porquê do deslocamento

da molécula de sua posição inicial (antes da otimização da estrutura), normal ao plano da superfície e ligada pelo enxofre a um carbono carbídico, para a posição parcialmente inclinada e mais estável energeticamente, representada pela interação do enxofre com um sítio metálico.

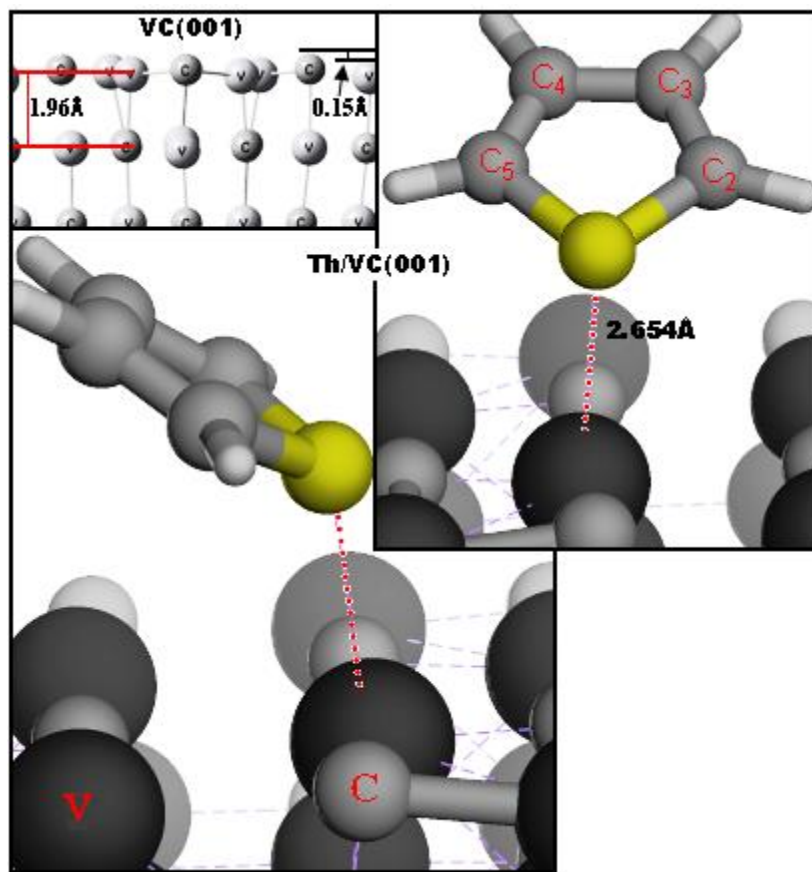


Figura 43 – Configuração energeticamente mais estável para o complexo de adsorção **Tio@VC(001)**.

Como mencionado, as frequências vibracionais podem fornecer informações interessantes sobre o processo de adsorção. Assim sendo, os valores dos números de onda experimentais e calculados (ambos acima de 1000 cm^{-1}) para o tiofeno livre e adsorvido nas duas superfícies, VN(001) e VC(001), são mostrados na Tabela 11. Os cálculos indicaram que os valores calculados para as frequências vibracionais do tiofeno, tanto sobre o carbetto, como sobre o

nitreto de vanádio, não apresentaram diferenças substanciais em relação à molécula livre. Comparadas à molécula livre (calculada), duas exceções podem ser observadas: uma na região relativa ao modo de estiramento C=C simétrico e assimétrico (em torno de 1400 cm^{-1}); e outra na região de estiramento C-H (em torno de 3160 cm^{-1}). Percebe-se que a adsorção sobre o carbeto induz um acréscimo ligeiramente maior no número de onda ($+36\text{ cm}^{-1}$) de C=C(*sym*) em comparação com o nitreto ($+25\text{ cm}^{-1}$), e o contrário, mas em menor extensão, pode ser observado para C=C(*as*). Essa pequena diferença pode estar relacionada ao modo como a molécula adsorve em cada superfície. Em um trabalho similar [5], foi sugerido que o deslocamento das frequências vibracionais na região C=C do tiofeno possivelmente acontece por causa da doação de carga eletrônica do sistema π -aromático para formar interações com a superfície. Apesar de nossos cálculos de energia-total indicarem interações relativamente fracas com a superfície (0,44 eV e 0,68 eV), além de mostrarem geometrias de adsorção pouco favoráveis para a interação do sistema π com a superfície (ver Figuras 42 e 43), as frequências vibracionais sugerem que é possível que o sistema π , principalmente no caso do carbeto, participe do processo de adsorção. Obviamente, ao contrário do que acontece com o nitreto de nióbio (seção 4.2), sobre carbeto e nitreto de vanádio a participação do sistema π do tiofeno é indireta. Esses dados reforçam a nossa hipótese de que o sistema aromático foi pouco afetado durante o processo de adsorção. A outra contribuição, relativa aos valores calculados para a região de estiramento $\nu(\text{C-H})$ em torno de 3160 cm^{-1} , é um pouco menos significativa, mas fornece informações sobre o ambiente em torno do carbono da ligação S-C, cujo comprimento aumenta ligeiramente após a adsorção, o que, por sua vez, sugeriria o seu enfraquecimento. A despeito disso, somente um estudo mais detalhado sobre a estrutura eletrônica do tiofeno mediante o processo de adsorção (seção 5.2) poderia lançar mais luz sobre essa questão.

Tabela 11 – Frequências vibracionais (cm^{-1}) para a molécula de tiofeno nas fases livre e adsorvida sobre o nitreto e o carbeto de vanádio. Os valores nos parênteses assinalam os desvios relativos aos números de onda calculados para o tiofeno livre.

Atribuição	Dados experimentais (molécula livre)	Calculado		
		Molécula livre	Tio@VC(001)	Tio@VN(001)
v anel	1036	1038	1033(+5)	1028(-10)
δ (C-H)	1083	1068	1067(-1)	1068(0)
δ (C-H)	1085	1069	1071(+2)	1069(0)
δ (C-H)	1256	1234	1231(-3)	1232(-2)
v anel	1360	1349	1345(-4)	1346(-3)
v (C=C) <i>sym</i>	1409	1413	1449(+36)	1438(+25)
v (C=C) <i>as</i>	1507	1496	1511(+15)	1515(+19)
v (C-H)	3098	3121	3119(-2)	3117(-4)
v (C-H)	3098	3134	3133(-1)	3129(-5)
v (C-H)	3125	3161	3174(+13)	3177(+16)
v (C-H)	3126	3165	3174(+9)	3179(+14)

5.1.3 – Resistência ao Envenenamento por Enxofre

Foi observado experimentalmente que catalisadores à base de nitretos de vanádio tendem a ser razoavelmente tolerantes à sulfetação da superfície, embora pequenas quantidades ainda possam ser encontradas após reações de dessulfurização [5]. Reportou-se que a concentração de enxofre na superfície do nitreto após a reação gira em torno de 3%. Nossos cálculos DFT da

energia de adsorção do enxofre, obtida através da equação $E_{ads}(S)=[(E_{(S@VN\backslash VC)}+E_{(H_2)})-(E_{(VN\backslash VC)}+E_{(H_2S)})]$, indicam um valor de -0,88 eV. Por outro lado, no caso do carvão de vanádio, foi observado experimentalmente [6] que, após a reação de dessulfurização do tiofeno, uma quantidade considerável (~10%) de enxofre foi identificada na superfície. Nossos cálculos teóricos estão em linha com os resultados experimentais reportados, e apontam uma energia de adsorção mais exotérmica, $E_{ads}(S) = -1,60$ eV, para a adsorção do enxofre sobre o carvão.

5.2 - Estrutura Eletrônica

5.2.1 – Densidade de Estados Projetada

No presente caso, o estudo da densidade de estados parcial projetada (PDOS) e suas variações é extremamente útil para avaliar a contribuição de cada átomo, ou estado eletrônico em particular, para o processo de adsorção do tiofeno em ambas as superfícies, VC(001) e VN(001). Por outro lado, como a adsorção sobre ambas não alterou de maneira significativa a estrutura do tiofeno, a interpretação da densidade de estados total (DOS) é complicada, pois (visualmente) apresenta poucas diferenças e, portanto, não fornece informações relevantes para o presente caso. Portanto optamos por avaliar somente o espectro PDOS dos dois sistemas.

Os espectros PDOS computados e projetados nos estados eletrônicos 3d, 2p e 2p dos átomos de V, C e N, respectivamente, envolvidos no processo de adsorção nas superfícies VN(001) e VC(001), bem como o perfil PDOS dos átomos C (2p) e N (2p) da molécula de tiofeno nas fases gás e adsorvida, são mostrados nas Figuras 44 e 45, respectivamente.

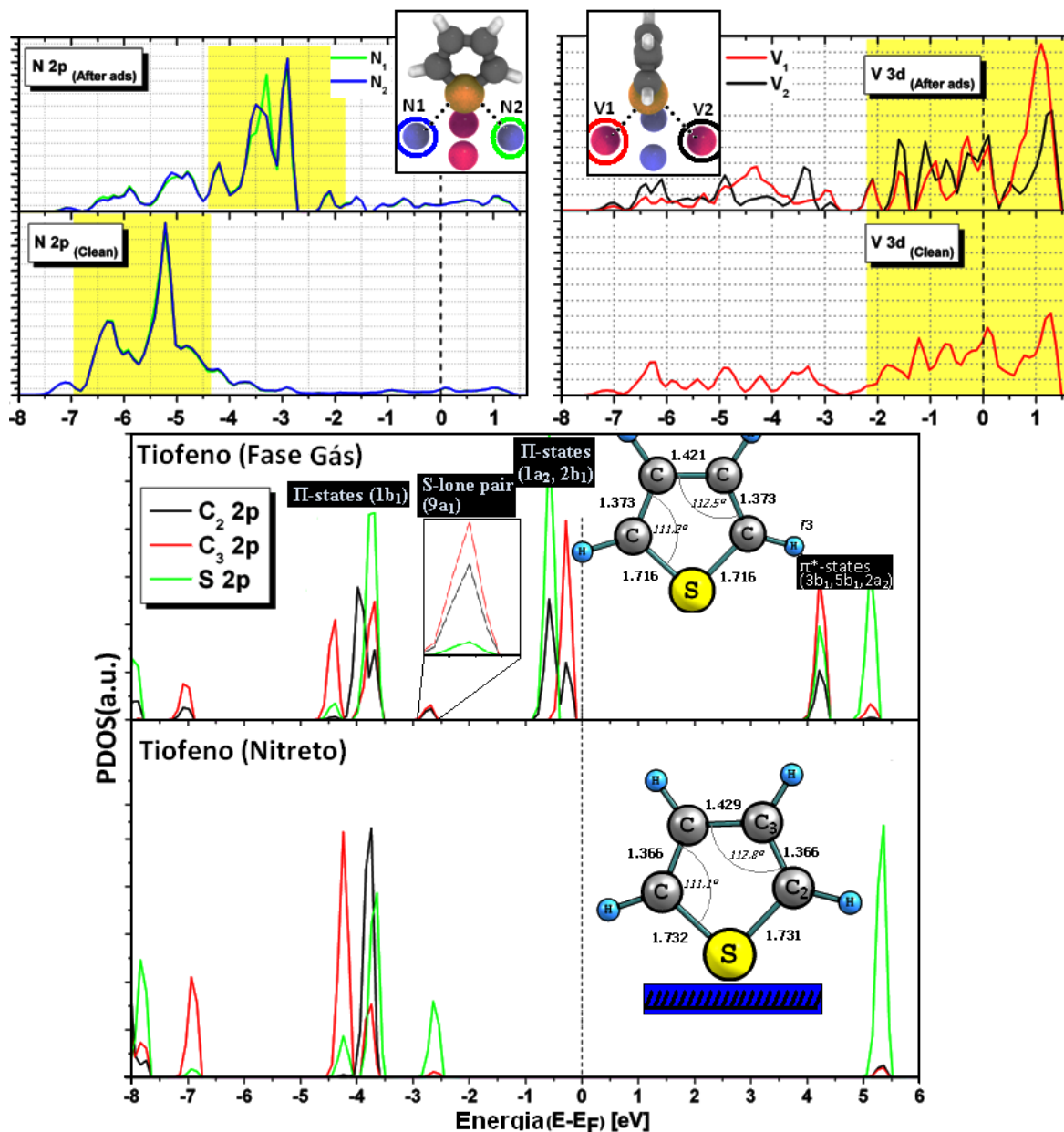


Figura 44 – Densidade projetada de estados eletrônicos (PDOS) para as superfícies de nitreto de vanádio e para o tiofeno antes (VN₍₀₀₁₎ e Ti_{gas}) e depois do processo de adsorção. Foi considerado o complexo de adsorção mais estável.

Começando pelo nitreto de vanádio (VN), a análise da forma do espectro PDOS (Figura 44) mostra que a adsorção age (mesmo que em pequena extensão) sobre a estrutura eletrônica do

tiofeno como um todo. Primeiramente, a região que cruza o nível de Fermi do nitreto é dominada por estados V3d. Assim, o principal efeito da adsorção foi alterar a concentração de estados eletrônicos nas vizinhanças do nível de Fermi (destacado em amarelo). Esse efeito sugere hibridação entre os estados eletrônicos metálicos (V3d) da superfície e os estados π -moleculares ($1a_2, 2b_1$), corroborada pelo desaparecimento dos picos correspondentes ao estado ocupado de mais alta energia do tiofeno (fase gás). Também é possível observar o preenchimento parcial de estados ($3b_1$) não-ocupados do tiofeno, devido à hibridação com sítios metálicos, um efeito que guarda estreita semelhança com a adsorção de tiofeno em outras superfícies metálicas [7-9]. Um aumento na densidade de estados na região correspondente ao estado S 2p, relativo ao par de elétrons livres ($9a_1$), pode também ser observado. Além disso, a análise PDOS mostra que as principais características da estrutura eletrônica dos nitrogênios nitrídicos selecionados para ambos os sistemas, Tio@VN(001) e VN(001), são significativamente diferentes, sugerindo que esses átomos não agem meramente como espectadores durante a adsorção, mas sim atuam como participantes ativos no processo: a hibridação com os estados N 2p da superfície consiste, principalmente, dos estados π -eletrônicos C-C e S-C (2p) do tiofeno ($8a_1, 5b_2, 6b_2, 1b_1$), com contribuição dos estados metálicos (V 3d). A interação desloca os estados N 2p (selecionados da superfície) para níveis de energia mais altos (destacado em amarelo). Isso, em princípio, contribui para a estabilidade preferencial da adsorção η^1 em uma cavidade (*hollow site*) sobre superfície do nitreto (Figura 42).

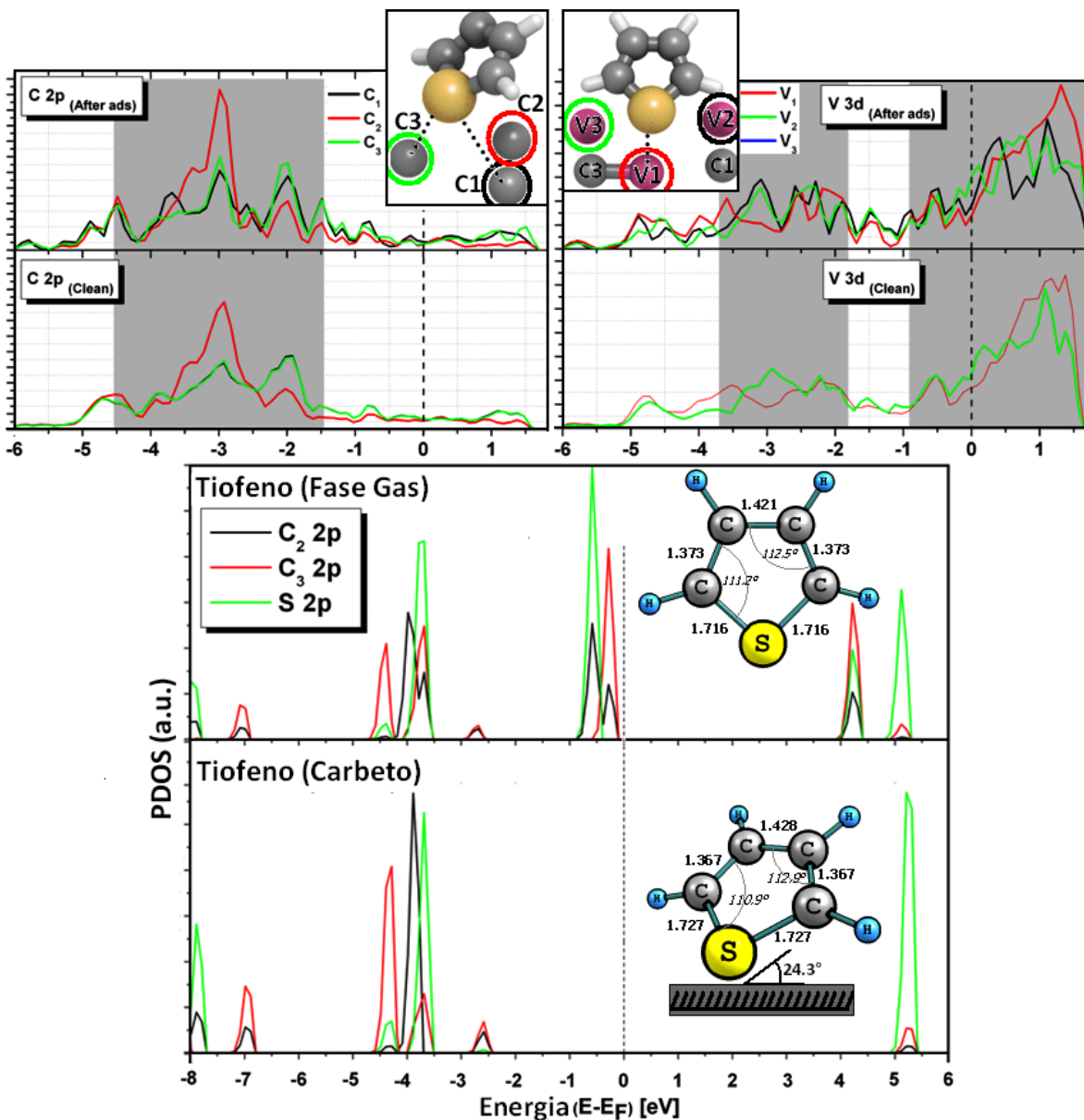


Figura 45 – Densidade projetada de estados eletrônicos (PDOS) para as superfícies de carbeto de vanádio e para o tiofeno antes ($VC_{(001)}$ e Ti_{gas}) e depois do processo de adsorção. Foi considerado o complexo de adsorção mais estável.

A PDOS (Figura 45) da superfície $VC(001)$, projetada sobre os estados eletrônicos V 3d, mostra que esses estados metálicos são os mais importantes para a interação molécula-superfície.

A hibridação entre os estados V 3d e C 2p (carbídicos) da superfície, caracterizada por estados de baixa energia, dentro intervalo de -4 eV até 2 eV, foi atribuída a ligações entre os átomos V e C do carvão, em boa concordância com dados experimentais [15]. Os estados V 3d associados à interação com a molécula se encontram, principalmente, dentro da vizinhança do nível de Fermi. Depois da adsorção do tiofeno, a densidade de estados em torno do nível de Fermi foi perturbada, o que sugere uma sobreposição (*overlap*) com os estados eletrônicos da molécula. Em outras palavras, a mudança na densidade de estados próximo ao nível de Fermi (depois da adsorção) indica que os estados eletrônicos correspondentes ao sistema π (estados π C-C e S-C ligantes), mais uma contribuição do par de elétrons livres do S são os principais responsáveis pela interação do tiofeno com a superfície. Por outro lado, a avaliação dos estados C 2p carbídicos indicam um perfil apenas ligeiramente perturbado em função do processo de adsorção. Dessa forma, apesar de menos significativo, os carbonos carbídicos também desempenham um papel nesse processo, de acordo com as diferenças qualitativas da estrutura eletrônica encontradas antes e depois de adsorção; esse efeito também pode ser atribuído à transferência de densidade eletrônica de átomos de V para C [10,15].

5.2.1 – Diferença de Densidade de Carga

Mais detalhes sobre a interação entre o tiofeno e as superfícies de carvão e nitreto de vanádio podem ser obtidos através da análise da diferença de densidade de carga, avaliadas de acordo com a equação $\Delta\rho = \rho_{(Ti@Sup)} - (\rho_{Sup} + \rho_{Ti})$. Nesta equação, $\rho_{(Ti@Sup)}$ representa a densidade de carga para o complexo de adsorção, ρ_{Sup} é a densidade da superfície e, por último, ρ_{Ti} representa a densidade da molécula. Os contornos mostrando as diferenças de densidade de carga dos sistemas selecionados são indicados na Figura 46. As áreas em vermelho correspondem a

zonas de acumulação de elétrons, enquanto que as áreas em azul correspondem a zonas de depleção de elétrons.

Na Figura 46 (A), se observa claramente regiões de acúmulo e depleção de carga. A interação do tiofeno com a superfície VN(001) induz uma redistribuição da densidade de carga na superfície. O tipo de interação mencionado possui características de fisissorção, como observado por outros autores no caso da adsorção de tiofeno sobre uma superfície de alumínio [12]. Além disso, a depleção de densidade de carga do tiofeno ocorre devido a um influxo dessa carga nos estados metálicos da superfície, o que é corroborado pela redução de densidade de carga nos estados- π ($1a_2$ e $2b_1$). Ademais, há um aumento na densidade de carga nos estados N 2p dos nitrogênios nitrídicos, mais próximos do tiofeno, corroborando a participação dessas espécies no processo de adsorção. As propriedades “doadoras” do tiofeno, adsorvido em uma variedade de superfícies, já foram observadas por outros autores [13,14].

A análise da $\Delta\rho$ do sistema Tio@VC(001) é substancialmente diferente, se comparada com o caso anterior. A Figura 46 (B) mostra que a densidade de carga se reduz consideravelmente na região logo abaixo do anel molecular (em azul) e acumula (em vermelho) principalmente entre os átomos S e V, e sobre a ligação V-C_{sup}. Além disso, também se observa a transferência de carga de estados metálicos V 3d para o carbono carbídico, em concordância com investigações experimentais [15], e evidenciando a sua participação direta no processo de adsorção. Além disso, a transferência de carga revela que a ligação V-C_{sup} do carbeto de vanádio é caracterizada por sua “ionicidade”, como já observado por experimentos [10,15].

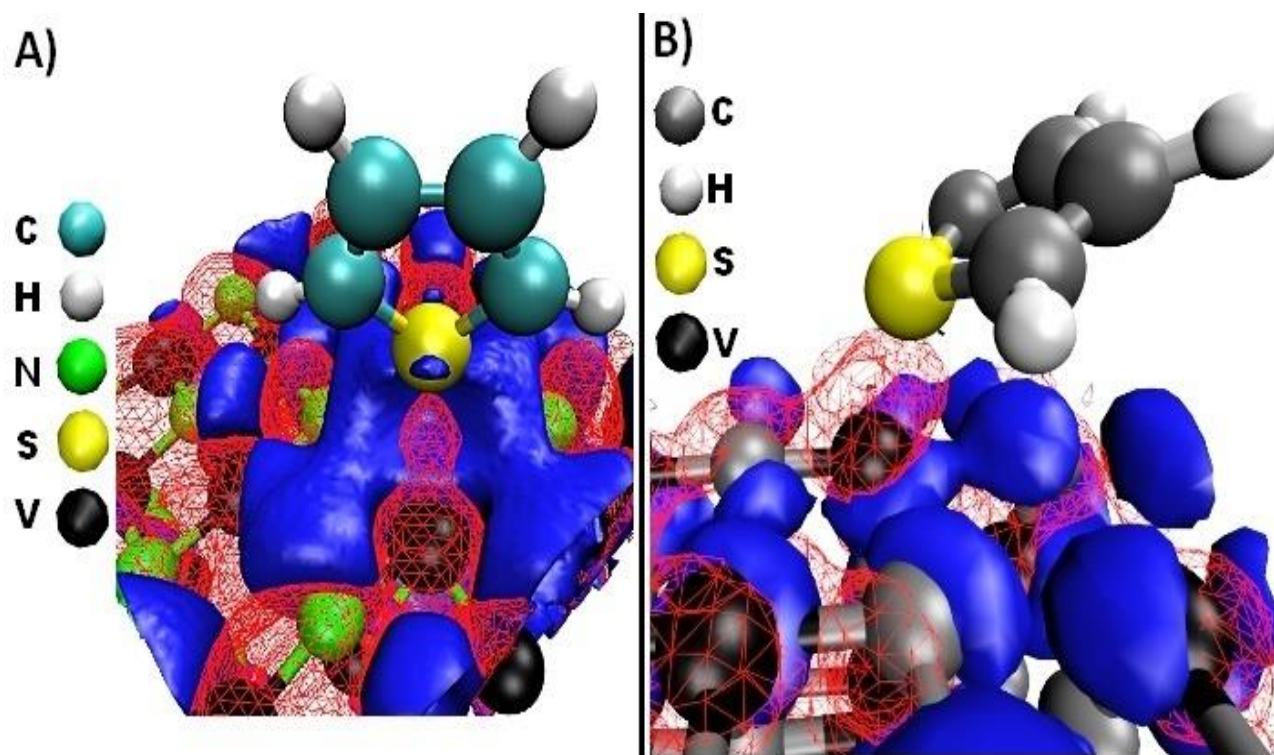


Figura 46 - Densidade de carga diferencial ($\Delta\rho$ correspondente a $\pm 0,003 e/\text{\AA}^3$) para a interação entre a molécula de tiofeno e as superfícies VN(001) (A) e VC(001) (B). O código de cores indica que as regiões em azul e vermelho representam diferenças de densidade negativas (depleção) e positivas (acumulação), respectivamente.

5.3 - Dessulfurização do Tiofeno: O caminho *via* DDS

5.3.1 – DDS do Tiofeno sobre a superfície VC(001)

Como mencionado anteriormente, o mecanismo DDS inclui duas quebras de ligação (S-C) subsequentes, sem a participação de espécies hidrogenantes [16]. O caminho DDS foi investigado levando-se em consideração as energias relativas do sistema Tio@VC(001), com o zero de energia fixado no estado inicial, como mostrado na Figura 47. O mecanismo DDS inclui a formação de uma espécie do tipo tiolato (primeiro passo), em seguida a formação de espécies

separadas (segundo passo), $S+C_4H_4$. É aceitável que, sob condições típicas de dessulfurização, o enxofre e as espécies C_4H_4 formadas *via* DDS são prontamente hidrogenadas para formar os produtos (sulfeto e hidrocarbonetos) [17,18]. Dito isso, para a primeira etapa nossos resultados indicaram um processo endotérmico, com energia de reação relativamente alta (1,42 eV) e com uma barreira de ativação correspondente de 1,49 eV. No primeiro estado de transição (TS^1_{DDS-vc}), a ligação $S-C^2$ quebra-se (2,578 Å), enquanto as ligações restantes (C^2-C^3 , C^3-C^4 , C^4-C^5 e $S-C^5$) sofrem pequenas alterações de comprimento, em comparação com a fase inicial correspondente. Apesar da baixa barreira de ativação para a reação reversa ($\sim 0,07$), nós assumimos que a formação do tiolato provavelmente ocorre, visto que no estado de transição, TS^1_{DDS-vc} , a ligação $S-C^2$ já se encontra dissociada. Além disso, é possível observar uma interação com um sítio metálico da superfície *via* C^2 ($C^2-V_{sup}=2,196$ Å). Na segunda etapa, o TS^2_{DDS-vc} foi estabilizado por uma interação $S-C^5$ de comprimento equivalente a 2,275 Å, além de uma interessante ligação do átomo C^5 com um carbono carbídico da superfície ($C^5-C_{sup}=2,165$ Å). Outros estudos [16,20,21] indicam que os sítios não-metais da superfície podem desempenhar um papel indireto na interação molécula@superfície. No entanto, até onde sabemos, a participação direta dos sítios não-metais (ligação formada com o adsorbato) não foi mostrada por nenhum outro estudo. Dados disponíveis na literatura (corroborados por nossos cálculos teóricos), poderiam indicar que esse efeito é causado pelo efeito retirador de elétrons dos carbonos carbídicos [10,15,23]. A participação indireta de carbonos (carbídicos) de carbetos de vanádio também foi observada em outros trabalhos [22]. Ademais, nossos cálculos concordam com dados experimentais (LEED), que mostram que a estrutura da primeira camada de carbonos da superfície VC(001) também apresenta um movimento em direção ao vácuo. Outrossim, foi possível observar um movimento extra do átomo de C_{sup} (0,04 Å) envolvido no processo de

quebra da ligação S-C⁵ que, por sua vez, poderia facilitar a interação com o átomo C⁵ do tiofeno. Consequentemente, para a segunda etapa da reação foi encontrada uma barreira relativamente baixa (0,46 eV) e cineticamente favorável, enquanto que para todo o processo de dessulfurização foi encontrada uma energia de reação ligeiramente endotérmica em 0,33 eV.

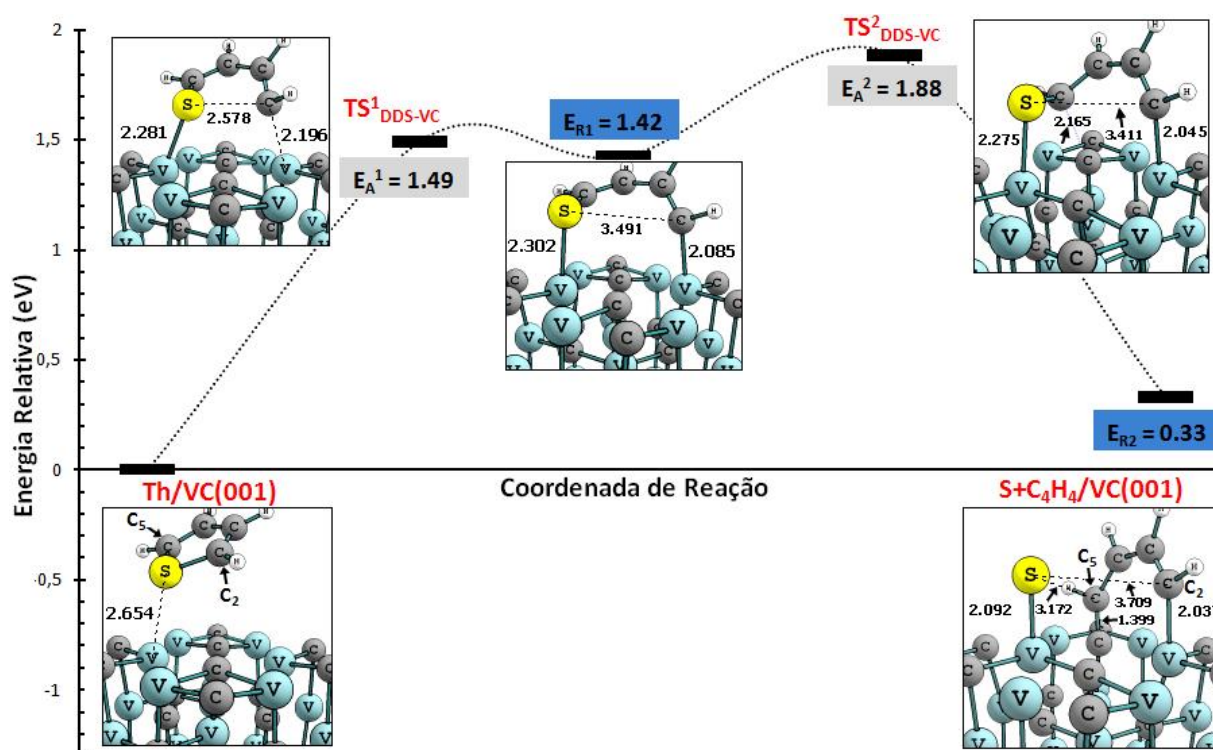


Figura 47 - Diagrama de energia da dessulfurização do tiofeno via DDS sobre a superfície (001) do carbeto vanádio. O referencial de energia é o complexo de adsorção Tio@VC(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição (TS^{1,2}_{DDS-VC}), intermediário e produto final.

5.3.2 – DDS do Tiofeno sobre a superfície VN(001)

Aqui, avaliaremos as energias relativas à quebra das ligações S-C² e S-C⁵ do complexo de adsorção Tio@VN(001). O zero de energia foi fixado no estado inicial, como

mostrado na Figura 48. Apesar da existência de vacâncias no *bulk*, Gauthier *et.al.* demonstraram que a estrutura química da superfície do nitreto de vanádio é livre de vacâncias, sendo, portanto, essencialmente diferente do *bulk* [2]; contudo, os autores não avaliaram de forma aprofundada os mecanismos envolvidos na difusão de vacâncias e as causas desse efeito.

Como pode ser visto na Figura 42, a natureza da adsorção do tiofeno sobre o nitreto de vanádio é a mais intrigante até o momento, dada a forma como a molécula interage com um sítio intersticial ($\eta^1@hollow$). Todos os cálculos realizados até o momento (para as outras superfícies) indicam que o enxofre do anel se liga preferencialmente a um sítio de metal da superfície. Entretanto, contrário a essa tendência, no caso do nitreto de vanádio o mais provável é que o sistema “abra mão” da ligação do enxofre com o metal, de forma a aumentar a interação com os nitrogênios nitrídicos e com os metais que circundam o sítio *hollow*. Como será mostrado adiante, a participação dos nitrogênios nitrídicos no processo de quebra das ligações S-C sobre VN(001) foi muito significativa. Além disso, de acordo com nossas análises prévias da estrutura eletrônica e com resultados observados na literatura [23,24], a ligação V-N no nitreto de vanádio também possui caráter iônico.

Com todas as nuances mostradas, o primeiro estado de transição (TS^1_{DDS-VN}) é estabilizado pela interação do átomo C^2 do tiofeno com um nitrogênio nitrídico, que foi ligeiramente projetado para fora da superfície (Figura 48). Especificamente, o movimento que em tese facilita a participação dos sítios $N_{(sup)}$ no processo de dessulfurização foi observado por análises experimentais realizadas na face (100) do nitreto de vanádio [2] e, por sua vez, corroborados por nossos cálculos teóricos. A partir do começo do evento de cisão da ligação S- C^2 , observou-se que o anel molecular inclinou-se num ângulo aproximado de 39° em direção à

superfície, onde o átomo de S somente agora aponta para um sítio metálico, $V_{(Sup)}$. No TS^1_{DDS-VN} , a ligação $S-C^2$ tem o comprimento 2,212 Å, enquanto que ligação $C^2-N_{(Sup)}$ encontra-se a uma distância de 2,106 Å. Energeticamente, esta etapa elementar é caracterizada por uma barreira de ativação de 1,59 eV, sendo um processo exotérmico em -0,40 eV (Figura 48). A reação prossegue através do TS^2_{DDS-VN} , no qual observou-se uma interação com a superfície de 2,306 Å e uma barreira de energia relativamente baixa, estimada em apenas 0,17 eV. O estado final é marcado pela formação de um fragmento hidrocarbônico (C_4H_4) que interessadamente interage somente com nitrogênios nitrídicos, formando as ligações $C^2-N_{(Sup)}$ (1,368 Å) e $C^5-N_{(Sup)}$ (1,366 Å), enquanto que o átomo de enxofre remanescente permanece ligado ao sítio V_{sup} ($S-V_{Sup}=2,107$ Å). Ao final, nossos cálculos indicaram um processo levemente exotérmico com energia total de reação igual a -0,34 eV. Infelizmente, ao melhor do nosso conhecimento, não existem trabalhos experimentais disponíveis na literatura que abranjam esta reação (com dados quantitativos de comprimentos de ligação e energias de ativação) de forma a validar (ou contradizer) nossos dados teóricos.

No geral, nós observamos que as propriedades dessulfurizantes do nitreto de vanádio, em condições ideais, podem ser comparáveis às do carbetto de vanádio. Apesar de ser ligeiramente endotérmica (0,33 eV), a reação de dessulfurização sobre a superfície VC(001) teria que superar uma barreira de ativação menor, enquanto que a quebra da ligação $S-C^2$ representa a etapa limitante sobre VN(001). Experimentalmente, foi observado que a capacidade de catalisadores baseados em carbeto e nitretos de vanádio em reações de dessulfurização é bastante similar, embora uma atividade ligeiramente mais alta do carbetto tenha sido relatada [6]. Essa atividade ligeiramente maior pode ser associada à presença de sítios de vacância de carbono na superfície

do carbeto de vanádio (inexistentes na superfície do nitreto [2]). É importante mencionar que a presença de vacâncias na superfície não foi levada em consideração no nosso modelo. Sabe-se que, apesar de a estrutura cristalina *tipo*-NaCl do carbeto ser capaz de acomodar um grande número de vacâncias e outros defeitos [26], as propriedades catalíticas e reatividade desejáveis podem ser afetadas por sua presença [22,26]. Contudo, o estudo dessas influências na estrutura eletrônica de catalisadores ainda representa um desafio para os teóricos. Nesse sentido, concentramos alguns esforços para realizar cálculos considerando o sistema $\text{VC}_{(1-x)}(001)$, com $x=0,015$ *via* mecanismo DDS. Nossos resultados preliminares indicam que o tiofeno adsorve mais fortemente (-0,56 eV) sobre a superfície do carbeto C-vacante e que a primeira clivagem (ligação S-C²) tem uma barreira de ligação substancialmente mais baixa (0,49 eV).

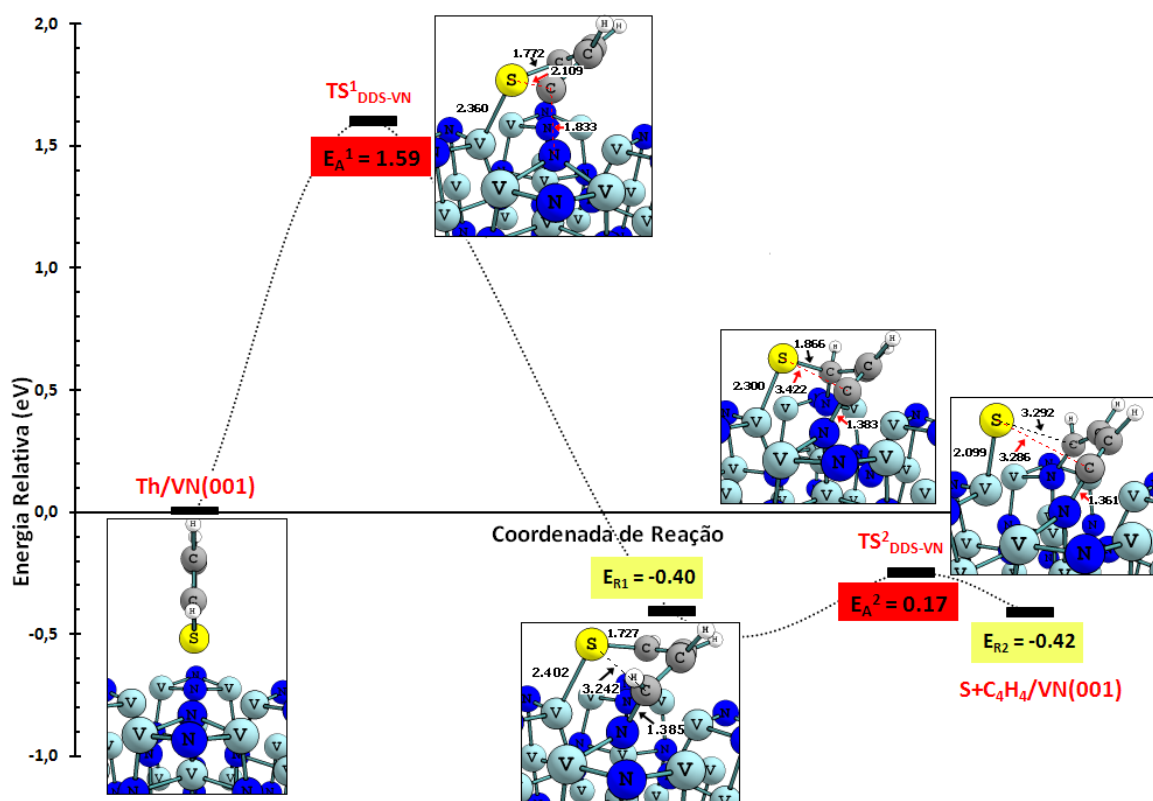


Figura 48 - Perfil relativo de energia para o processo de dessulfurização direta (DDS) do tiofeno sobre a superfície (001) do nitreto de vanádio. A referência de energia é o Tio@VN(001). As inserções

representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{DDS-VN}$), intermediário e produto final.

5.4 - Reações de Hidrogenação e Formação de H-derivados

Primeiramente, um estudo DFT foi realizado com o propósito de lançar luz sobre os processos de adsorção e dissociação do H_2 . Posteriormente, avaliamos como o hidrogênio ataca o anel tiofênico, mediante o processo de hidrogenação. Neste estudo, apenas uma molécula de H_2 foi considerada em cada uma das duas superfícies, VC(001) e VN(001), e outros graus de cobertura não foram considerados. De acordo com os nossos cálculos teóricos, o H_2 adsorve exotermicamente sobre ambas as superfícies, com energias de adsorção de -1,26 eV (carbeto) e -1,12 eV (nitreto), obtidas quando uma molécula de H_2 é posta sobre uma cavidade (*hollow*). Ademais, em ambos os casos as energias negativas de adsorção resultaram em um processo totalmente dissociativo (Figura 49), onde os átomos de H se ligaram preferencialmente sobre sítios carbídicos, $C_{(sup)}$, ($H-H=2,445 \text{ \AA}$ e $H-C_{(sup)}=1,119 \text{ \AA}$) e nítrídicos, $N_{(sup)}$, ($H-H=2,898 \text{ \AA}$ e $H-N_{(sup)}=1,029 \text{ \AA}$), respectivamente. Conseqüentemente, o processo de quebra da ligação H-H não possui barreira de ativação nas duas superfícies. Além do mais, vale ressaltar que a dissociação de H_2 não é tida como a etapa determinante em reações de dessulfurização [27], e um equilíbrio entre o H_2 e espécies H adsorvidas é assumido em todos os sistemas.

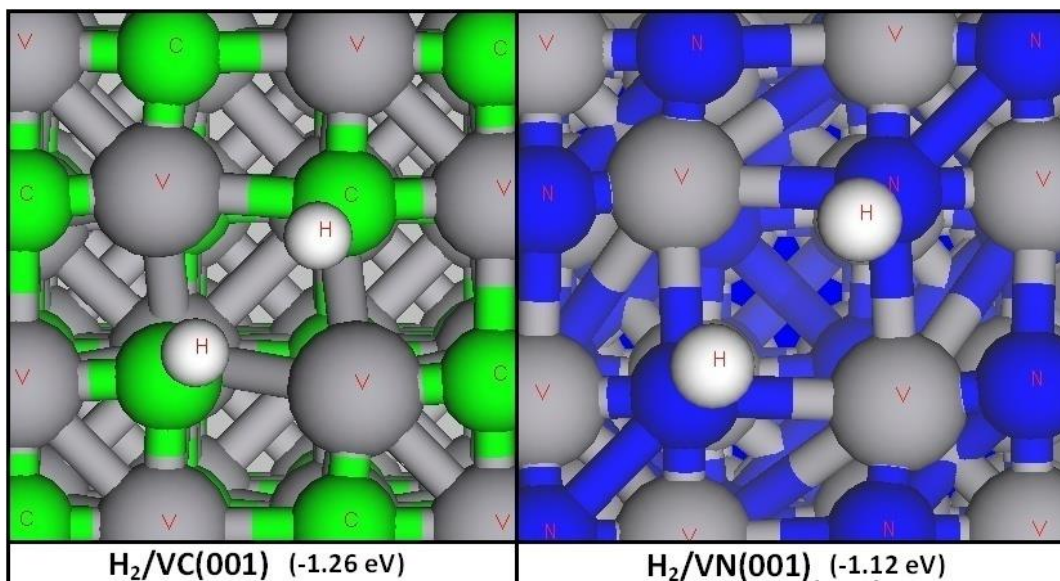


Figura 49 - Adsorção dissociativa do hidrogênio sobre a superfície (001) do carbeto e do nitreto de vanádio.

A partir deste ponto, examinamos o processo de hidrogenação do tiofeno e, por simplicidade, assumimos que as espécies hydrogenantes estavam disponíveis sobre os sítios não-metálicos ($C_{(Sup)}-H$ e $N_{(Sup)}-H$ para carbeto e nitreto, respectivamente). Assim, consideramos a primeira e a segunda hidrogenações nos átomos C^2 e C^5 , respectivamente. Sobre a superfície VC(001), foi observado que a primeira etapa de hidrogenação, mostrada na Figura 50 (A), possui uma barreira de 1,44 eV, enquanto que a mesma etapa sobre a superfície VN(001) conta com energia de ativação de 1,28 eV [Figura 50 (B)]. A segunda adição de hidrogênio ao carbono C^5 para formar o complexo de adsorção 2,5-DHTio@VC(001) [Figura 51 (A)] possui barreira de energia de 0,52 eV, enquanto que a mesma reação para formar o sistema 2,5-DHTio@VN(001) apresenta uma barreira energética equivalente a 1,26 eV, como mostrado na Figura 50 (B).

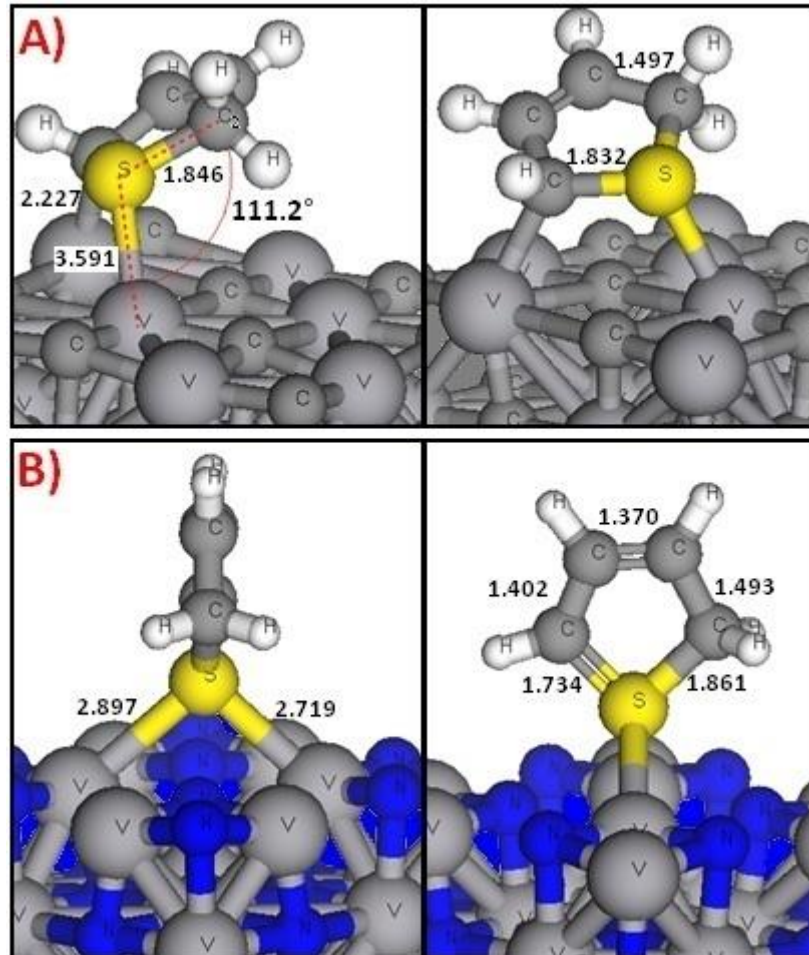


Figura 50 - Complexo de adsorção formado pela interação entre o 2-Monohidrotiofeno (2-MHTio) com as superfícies de carbeto (A) e nitreto (B) de vanádio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å) e os ângulos de inclinação (em graus) entre o anel molecular e a superfície (A).

É interessante observar que, apesar de ser um processo não-ativado, a dissociação do H_2 foi identificada como sendo ligeiramente mais acessível na superfície VC(001) ($E_{ads}=-1,26$ eV) quando comparada à VN(001) ($E_{ads}=-1,12$ eV). Por outro lado, a hidrogenação do anel tiofênico sobre VC(001) possui energia de ativação um pouco mais alta para a primeira hidrogenação. Esse resultado poderia estar relacionado com o fato de que o anel em uma configuração

totalmente perpendicular (η^1) à superfície VN(001) possa expor uma maior área ao ataque de espécies hydrogenantes, se comparada com a configuração parcialmente inclinada sobre VC(001). Entretanto, ambos os modos de adsorção encontrados nas superfícies poderiam ter um grande número de possíveis direções de aproximações e frequências de colisão entre as espécies hydrogenantes e o tiofeno, visto que as barreiras de ativação não foram significativamente diferentes: 1,44 eV (carbeto) e 1,28 eV (nitreto). Além disso, o processo de hidrogenação possui, praticamente, o mesmo efeito sobre ambas as superfícies em estudo no tocante às modificações causadas nas ligações intramoleculares (S-C e C-C) das espécies 2,5-MHTio. Ademais, as energias de adsorção calculada mostram que a formação de derivados hydrogenados é exotérmica em ambas as superfícies.

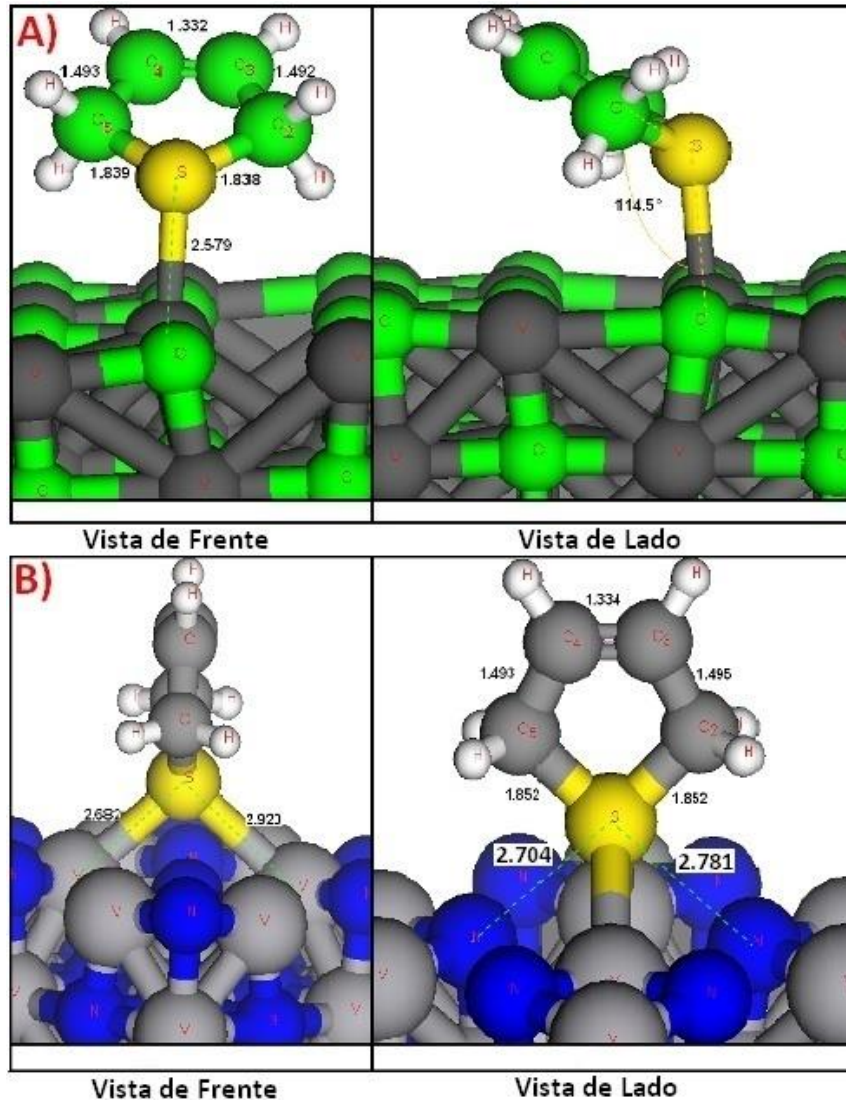


Figura 51 - Complexo de adsorção formado pela interação entre o 2,5-hidrotiofeno (2,5-DHTio) e a superfície (001) do carbeto de vanádio. Os números representam os comprimentos das ligações selecionadas (Å).

5.5 - Dessulfurização dos Derivados Hidrogenados *via* mecanismo HYD

5.5.1 – Sobre o Mecanismo HYD do 2-MHTh

Nesta e nas próximas duas subseções, avaliaremos o processo de dessulfurização das espécies H-derivadas do tiofeno *via* mecanismo HYD. No entanto, optamos por mostrar em detalhes apenas processo que envolve as espécies duplamente hidrogenadas (2,5-DHTio) (itens 5.5.3 e 5.5.4), que, experimentalmente, são os intermediários (chave) mais importantes na dessulfurização do tiofeno [17, 31,32]. Além disso, a quebra das ligações S-C dessas espécies conduz, em princípio, à formação de butadieno (C₄H₄), uma espécie muito importante e comumente encontrada na dessulfurização do tiofeno [17]. Outrossim, como exposto para o caso do carbeto de nióbio (ver 4.5.2), o mecanismo *via* HYD para a dessulfurização da espécie monohidrogenada (2-MHTio) é em geral desfavorável, devido a barreira de ativação (em especial) para a quebra da ligação S-C⁵ (segunda quebra) e também por causa das altas barreiras de hidrogenação do anel, como identificado na seção anterior (5.4). Vamos expor aqui, de forma resumida, os eventos relacionados ao mecanismo HYD das duas espécies mono-hidrogenadas que podem existir em condições reais (2-MHTio e 3-MHTio).

Nossos cálculos indicam que, sobre a superfície VC(001), a configuração do sistema 2-MHTio@VC(001) é 0,11 eV mais estável que o sistema 3-MHTio@VC(001). Contudo, enquanto a quebra da ligação S-C² (hidrogenada) do 2-MHTio tem a barreira de 1,10 eV, o mesmo evento envolvendo a espécie 3-MHTio possui uma barreira de 2,57 eV. Por outro lado, a segunda etapa (quebra da ligação S-C⁵) envolve barreiras equivalentes a 3,44 eV e 1,28 eV para as espécies 2-MHTio e 3-MHTio. O último resultado é surpreendente, pois indica uma barreira relativamente baixa para a segunda etapa elementar da dessulfurização do 3-MHTio. Entretanto, esse caminho ainda pode ser considerado cineticamente desfavorável, pois a própria hidrogenação do tiofeno para formar o 3-MHTio tem alta barreira de ativação, calculada em 2,16

eV. No caso da formação do 2-MHTio, a barreira de hidrogenação é de 1,44 eV. Em geral, os dois caminhos são menos favoráveis em comparação como o mecanismo DDS (ver 5.3.1).

No caso da superfície VN(001), nossos cálculos mostram que a formação da espécie adsorvida 2-MHTio é 0,48 eV mais estável que a formação da espécie 3-MHTio. Com relação à quebra da ligação S-C², os cálculos indicam barreiras de ativação altas para o 2-MHTio (2,66 eV) e, principalmente, para o 3-MHTio (4,77 eV). Por outro lado, a segunda quebra de ligação (S-C⁵), possui barreira consideravelmente mais baixa para o 2-MHTio (0,82 eV), e ligeiramente mais baixa para o 3-MHTio (1,97 eV). No geral, como mencionado anteriormente, as barreiras de ativação para a hidrogenação também contribuem para a não formação dessas espécies. No caso da formação do 2-MHTio, obtivemos uma barreira de hidrogenação de 1,28 eV. No caso da hidrogenação do carbono C³ para formar o 3-MHTio, infelizmente ainda não conseguimos estimar a barreira de ativação, devido à falta de convergência dos cálculos. Esta situação é compreensível quando se avalia o complexo de adsorção Tio@NbN(001) (Figura 42). A forma como a molécula adsorve, totalmente perpendicular ao plano da superfície, torna muito difícil o processo de hidrogenação do carbono C³ através do mecanismo que avaliamos (considerando as espécies hidrogenantes previamente adsorvidas). É provável que a hidrogenação em C³ possa ocorrer através de outro mecanismo e não será avaliada nesta tese.

5.5.2 – O Mecanismo HYD do 2,5-DHTio sobre a superfície VC(001)

No presente estudo, consideramos em detalhes o mecanismo de dessulfurização *via* HYD do complexo de adsorção 2,5-DHTio@VC(001). As energias relativas foram calculadas a partir desse sistema. A cisão da ligação S-C² do 2,5-DHTio representa o ponto de partida para o

processo de dessulfurização, seguido pela ruptura da ligação S-C⁵ que irá produzir as espécies co-adsorvidas S e C₄H₆ (butadieno). A literatura mostra que essas espécies em geral sofrem rápida hidrogenação e isomerização, produzindo butenos e butano, bem como menores quantidades de metano, etano e propano, dentre outros produtos [17,27]. Apesar da possibilidade da existência do sistema 2,3-DHTio@VC(001), nossos cálculos mostraram que a cisão das ligações S-C possuem barreiras mais altas que as encontradas para o 2,5-DHTio e, portanto, esse sistema não será avaliado em detalhes nesta tese.

A Figura 52 retrata as estruturas de intermediários e estados de transição (TS¹_{HYD-VC} e TS²_{HYD-VC}, respectivamente) e indica as energias de reação para o primeiro e segundo estágios da dessulfurização. A clivagem da ligação S-C² forma o intermediário *cis*-2-butadienotiolato, depois de superar uma alta barreira de ativação de 4,54 eV, com energia de reação endotérmica de 0,65 eV. Este resultado nos surpreendeu e, como pode ser observado, a barreira de energia é significativamente maior se comparada ao mecanismo DDS (ver 5.3.1). Uma situação similar foi observada no segundo estágio: no TS²_{HYD-2-VC} a ruptura da ligação S-C⁵ causa a rotação do grupo C²H e migração de átomos de H, sendo que essa etapa elementar tem um custo de (ativação) 2,36 eV, além de uma energia total de reação ligeiramente endotérmica, equivalente a 0,05 eV. Tominaga e Nagai [29] também observaram barreiras de energia consideravelmente altas (até 7,28 eV) durante o processo de dessulfurização do tiofeno sob condições hidrogenantes, sobre a superfície β-M₂C(001). Os autores salientaram que durante algumas etapas, além da migração de hidrogênios, os ângulos de torção da molécula se modificaram drasticamente influenciando nas altas barreiras encontradas. Altas barreiras de ativação em sistemas parecidos também foram reportados [33-35]. Esses resultados guardam boa concordância com os

reportados no presente estudo, onde observamos alterações substanciais na estrutura intramolecular durante as quebras de ligação. Além disso, a hidrogenação *per se* afeta pouco as ligações S-C do tiofeno, e contribui muito pouco para as etapas de quebra dessas ligações. Assim, a partir das barreiras energéticas calculadas, fica claro que o mecanismo *via* HYD desfavorece o processo de quebra das ligações S-C, que prossegue mais facilmente através do mecanismo DDS.

Os resultados mostrados até o momento sugerem que os principais produtos (butanos e butenos, observados experimentalmente) são formados, provavelmente, através da hidrogenação do fragmento C₄H₄ gerado *via* mecanismo DDS; o processo de hidrogenação desses fragmentos não foi avaliado no presente trabalho. Embora as razões para o substancial aumento nas barreiras de ativação não sejam totalmente conhecidas, nós observamos que os átomos de H extras não ficam “fixos” em C² e C⁵ (do 2,5-DHTio) durante os processos de cisão das ligações S-C. Esse efeito induz distorções intramoleculares que, por sua vez, poderiam estar contribuindo para o aumento das barreiras de ativação. Consequentemente, no nosso caso a formação de C₄H₆ a partir da clivagem das ligações S-C²⁻⁵ seria prejudicada (altas barreiras de ativação), visto que a própria formação do 2,5-DHTio não seria necessariamente um evento simples. Obviamente, isto é apenas uma tentativa de se explicar um mecanismo complexo e, portanto, mais estudos são necessários para elucidar o efeito da hidrogenação do anel e no aumento das barreiras energéticas observadas.

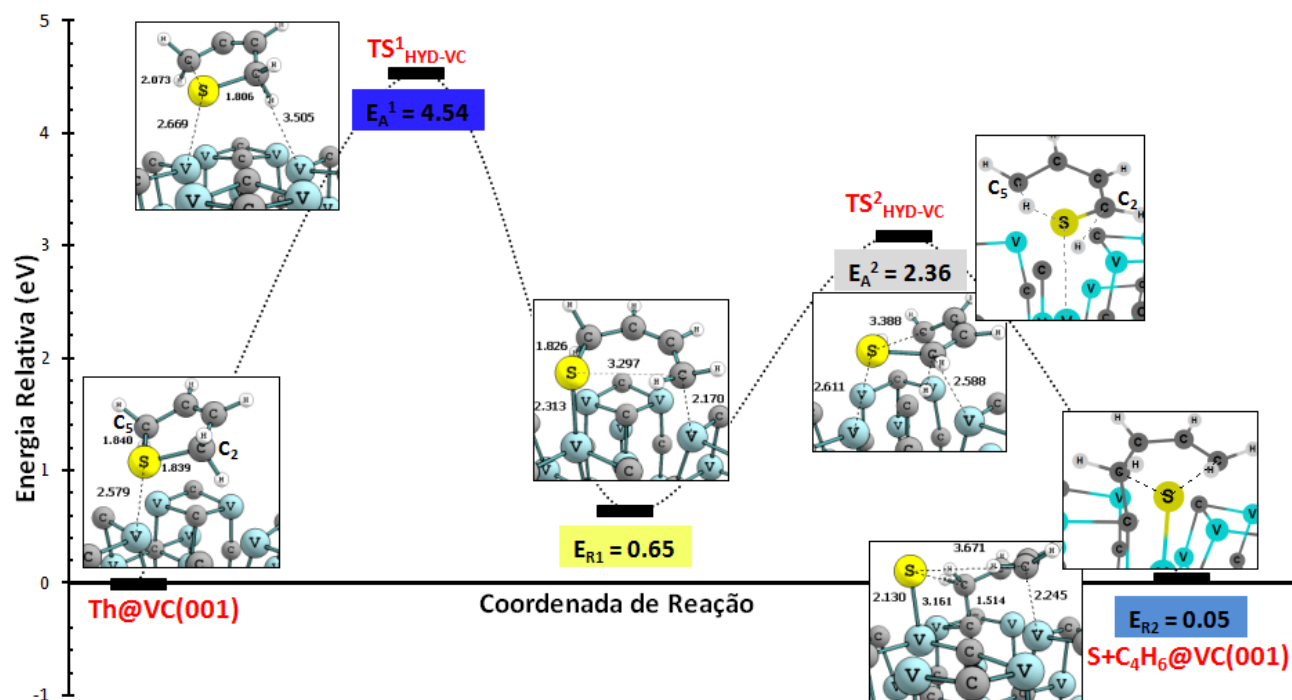


Figura 52 - Perfil de energia para o processo de dessulfurização via mecanismo HYD do 2,5-DHTio sobre a superfície VC(001). As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{HYD-VC}$), intermediário e produto final.

5.5.3 - O Mecanismo HYD do 2,5-DHTio sobre a superfície VN(001)

O caminho de reação *via* mecanismo HYD para o complexo de adsorção 2,5-DHTio@VN(001) é mostrado na Figura 53. No $TS^1_{HYD-2-VN}$ a ligação S-C² foi quebrada, visto que seu comprimento saltou de 1,835 Å para 2,867 Å, mas com C² ainda distante dos sítios superficiais mais próximos, N_(Sup) (C²-N_(Sup)=2,937 Å) e V_(Sup) (C²-V_(Sup)=3,371 Å). A energia de ativação calculada para essa etapa elementar foi 4,81 eV. Novamente, um aumento substancial na barreira de ativação foi observado, comparação com o caminho de reação *via* DDS (ver 5.3.2). Durante a primeira etapa observou-se que o anel molecular se inclina em direção ao plano da superfície por um ângulo de ~44°. Ao final dessa etapa exotérmica (-0,46 eV), o grupo C²H₂

interage diretamente com um sítio $N_{(Sup)}$ à uma distância ($C^2-N_{(Sup)}$) de 1,474 Å, enquanto o comprimento da ligação $S-V_{(Sup)}$ diminui de 2,642 Å para 2,352 Å. Para a formação das espécies co-adsorvidas, $S+C_4H_6$, o sistema deve superar uma barreira de 4,89 eV passando por $TS^2_{HYD-2-VN}$, resultando em um processo ligeiramente endotérmico de 0,01 eV. No $TS^2_{HYD-2-VN}$ a quebra se inicia na ligação $S-C^5$, juntamente com uma interação com um sítio metálico (C^5-V), com comprimentos iguais a 2,616 Å e 3,279 Å, respectivamente. No último estágio, as ligações C^2-V e C^5-V possuem comprimentos calculados em 2,320 Å e 2,330 Å, respectivamente, enquanto que o comprimento $S-V$ foi estimado em 2,191 Å.

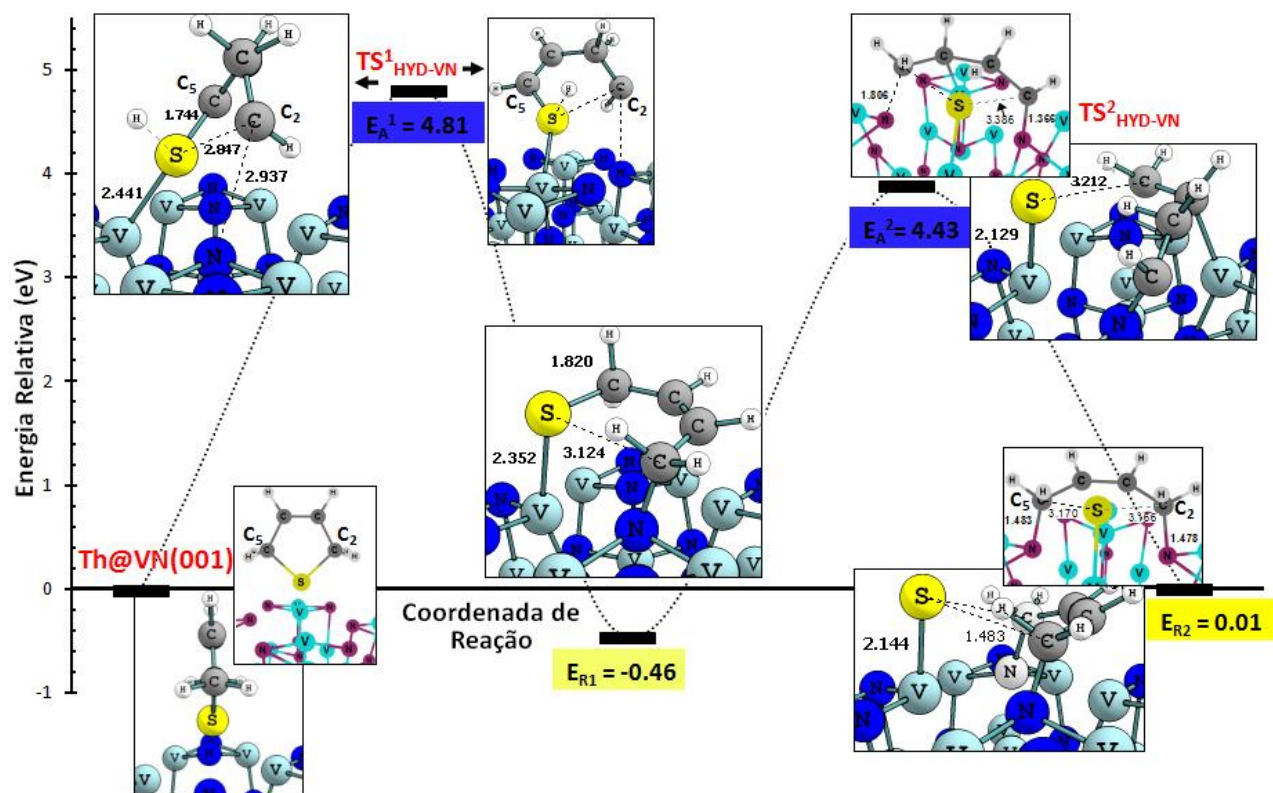


Figura 53 - Perfil de energia para da dessulfurização *via* mecanismo HYD do 2,5-DHTio sobre a superfície (001) do nitreto de vanádio. As inserções representam as possíveis estruturas para os estados de transição ($TS^{1,2}_{HYD-VN}$), intermediário e produto final.

Em condições reais de reação, a literatura mostra que os catalisadores baseados em carbetos e nitretos de vanádio apresentam atividades mais baixas quando comparados a outros catalisadores comumente empregados [30]. Apesar disso, nossos cálculos sugerem que esses materiais apresentam, em termos qualitativos, assim como mostrado para as superfícies estudadas no Capítulo 4, propriedades semelhantes às de superfícies do metal nobre platina. Isso significa que, para ambas, o mecanismo *via* DDS é o preferido em detrimento ao HYD, em reações de dessulfurização. Como no caso anterior (ver 5.5.2), os eventos de dessulfurização relacionados ao complexo de adsorção 2,3-DHTio@VN(001) não foram avaliados em detalhes devido às altíssimas barreiras de ativação encontradas para a cisão das ligações S-C.

5.6 - Sumário e Conclusões Preliminares

No presente Capítulo, os processos de adsorção e hidrogenação do tiofeno sobre o carbetos e sobre o nitreto de vanádio foram avaliados teoricamente. Ademais, as atividades de ambos, frente ao processo de dessulfurização do tiofeno e seus derivados hidrogenados, foram estimadas. Foram considerados dois mecanismos, o primeiro ocorre através da dessulfurização direta (DDS), enquanto que o segundo exige hidrogenações prévias (HYD).

Observamos que o tiofeno adsorve em uma posição totalmente perpendicular (η^1) ao plano da superfície (001) do nitreto de vanádio. A interação com a superfície causa ligeiras mudanças na estrutura intramolecular do tiofeno. Por outro lado, sobre a superfície do carbetos de vanádio [VC(001)], a molécula prefere se ligar em uma configuração η^1 inclinada. Assim como caso anterior, o processo de adsorção sobre o carbetos modifica em pequena extensão a estrutura intramolecular.

Nossos resultados também evidenciaram alguns aspectos sobre a atividade catalítica sobre as duas superfícies estudadas. Em ambos os casos, observa-se que a dessulfurização se inicia pela quebra da ligação S-C², seguida pela quebra da ligação S-C⁵. Os valores calculados sugerem que as modificações nas barreiras de ativação não conduzem a uma preferência pelo mecanismo HYD. Surpreendentemente, no caso das reações envolvendo o 2,5-DHTio as barreiras de ativação para a quebra da ligação S-C aumentaram substancialmente, o que faz com que o mecanismo HYD seja menos acessível nos dois casos. Infelizmente, ao melhor do nosso conhecimento, não existem dados experimentais (quantitativos) disponíveis para que possamos correlacionar com os nossos resultados teóricos. Analogamente aos carbetos de nióbio (Capítulo 4), também encontramos semelhanças (qualitativas) entre as superfícies avaliadas no presente capítulo e metais nobres, em especial a platina, sobre a qual o caminho mais favorável para a dessulfurização do tiofeno ocorre através da dessulfurização direta (DDS).

5.7 – Referências Bibliográficas

- [1] Choi, J. J. *J. of Cat.* **182** (1999) 104-116.
- [2] Gauthier, Y., Joly, Y., Rundgren, J.; Johansson, L.I.; Wincott, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9328.
- [3] Rodriguez, J.A.; Dvorak, J.; Jirsak, T. *Surf. Sci.* **457** (2000) L413.
- [4] Levy, R. B., Boudart, M., *Science*, **181** (1973) 547.
- [5] Cristol, S; Paul, J.F.; Schovsbo, C.; Veilly, E.; Payen, E. *J. Catal.* **239** (2006) 145.
- [6] Rodríguez, P.; Brito, J.L.; Albornoz, A.; Labadí, M, Pfaff, C.; Marrero, S.; Moronta, D.; Betancourt, P. Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating *Catal. Comm.* **2004**, 5, 79–82. [7] Zhu, H.; Guo, W.; Li, M.; Zhao, L.; Li, S.; Li, Y.; Lu, X.; Shan, H. *ACS Catal.* **1** (2011), 1498.
- [8] Liu, P; Rodriguez, J.A.; Muckerman and, J.T. *J. Chem.Phys.* 118 (**2003**) 7737.
- [9] Mittendorfer, F. and Hafner, J. *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 13299.
- [10] Didziulis, S.V; Butcher, K.D. *Coord. Chem. Rev.* **257** (2013) 93.
- [11] Liu, P.; Rodriguez, J.A.; Asakura, T.; Gomes, J.; Nakamura, K. *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 4575.

- [12] Mittendorfer, F.; Hafner, J.; Sardar, S.A.; Duschek, R.; Netzer, F.P.; Ramsey, M.G. An experimental and theoretical investigation of the thiophene/aluminum interface *J. Chem. Phys.* **14** (2001) 935-942.
- [13] Morin, C.; Eichler, A.; Hirschl, R.; Sautet, P.; Hafner, J. *Surf. Sci.* **540** (2003) 474.
- [14] Blyth, R.I.R.; Ping Cheng, P.; Zhang, S.; Wang, P.; Huang, S.; Tian, H. *Comp. And Theo. Chem.* **1020** (2013) 136.
- [15] Chen, J. G.; Kim, C. M.; Fruhberger, B.; DeVries, B. D.; Touvelle M. S. *Surf. Sci.* **321** (1994) 145.
- [16] Chen, J.; Daniels, L.M.; Angelici, R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 2544.
- [17] Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer, New York, 1991.
- [18] Patt, J.; Moon, D. J.; Phillips, C.; Thompson, L. *Catal. Lett.* **65** (2000) 193.
- [19] Moses, P.G.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Nørskov, J.K. *J. of Catal.* **268** (2009) 201.
- [20] Liu, P.; Rodriguez, J. A. *Catal. Lett.* **91** (2003) 247.
- [21] Liu, P.; Rodriguez, J.A.; Asakura, T.; Gomes, J.; Nakamura, K. *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 4575.
- [22] Johansson, L.I. *Electronic and Structural Properties of Transition-metal Carbide and Nitride Surfaces Surf. Sci. rep.* **21** (1995) 177.
- [23] Chen, J. G. *Chem. Rev.* **96** (1996) 1477.
- [24] Benco, L. *J. Sol. Stat. Chem.* **110** (1994) 58.
- [25] Pinto, S; D'Ornelas, L.; Betancourt, P. *App. Surf. Sci.* **254** (2008) 5390.
- [26] Kwon, H.; Thompson, L.T.; Chen, J.G. *J. of Catal.* **190** (2000) 60.
- [27] Stanislaus, A.; Marafi, A; Rana, M.S.; Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today* **153** (2010) 1–68.
- [28] Sullivan, D.L. and Ekerdt, J.G. Mechanisms of Thiophene Hydrodesulfurization on Model Molybdenum Catalysts *J. Catal.* **178** (1998) 226.
- [29] Tominaga, H., Nagai, M *App. Catal. A: Gen.* **343** (2008) 95.
- [30] Ramanathan, S; Oyama, S.T. *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16365.
- [31] Song, C. *Catalysis Today* **86** (2003) 211.
- [32] Sullivan, D.L; Ekerdt, J.G. *J. Catal.* **178** (1998) 226 (e referências lá citadas).
- [33] Neurock, M. *App. Catal. A: Gen.* **160** (1997) 169.
- [34] Rozanska, X; van Santen, R.A.; Hutschka, F.; Hafner, F. *J. Catal.* **215** (2003) 20.
- [35] Saintigny, X.; van Santen, R.A.; Clemendot, S.; Hutschka, F. *J. Catal.* **183** (1999) 107.

•CAPÍTULO 6

6.1 – Planejamento de Catalisadores

O principal objetivo, e talvez o maior desafio na pesquisa em catálise, é planejar e sintetizar fases ativas estáveis, com alta área específica e que, seletivamente, formem altas quantidades dos produtos desejados [1]. A Figura 54 mostra um esquema simplificado que mostra as principais etapas para o desenvolvimento de catalisadores. Classicamente, o desenvolvimento de novos catalisadores passa pela realização de um grande número de reações, em uma espécie de processo de “tentativa e erro” que consiste de síntese, teste, modificação e novo planejamento da síntese. Esse ciclo é repetido até que se obtenha um catalisador com as qualidades desejadas [3]. Felizmente, algumas etapas que seguem uma sequência lógica podem ser automatizadas através de sistemas construídos com tecnologia de ponta. Dessa forma, um grande número de testes pode ser realizado em tempo relativamente curto. Infelizmente, raros são os grupos de pesquisa no mundo que tem acesso a esse tipo de tecnologia, sendo esta quase que exclusividade de grandes indústrias [4,5].

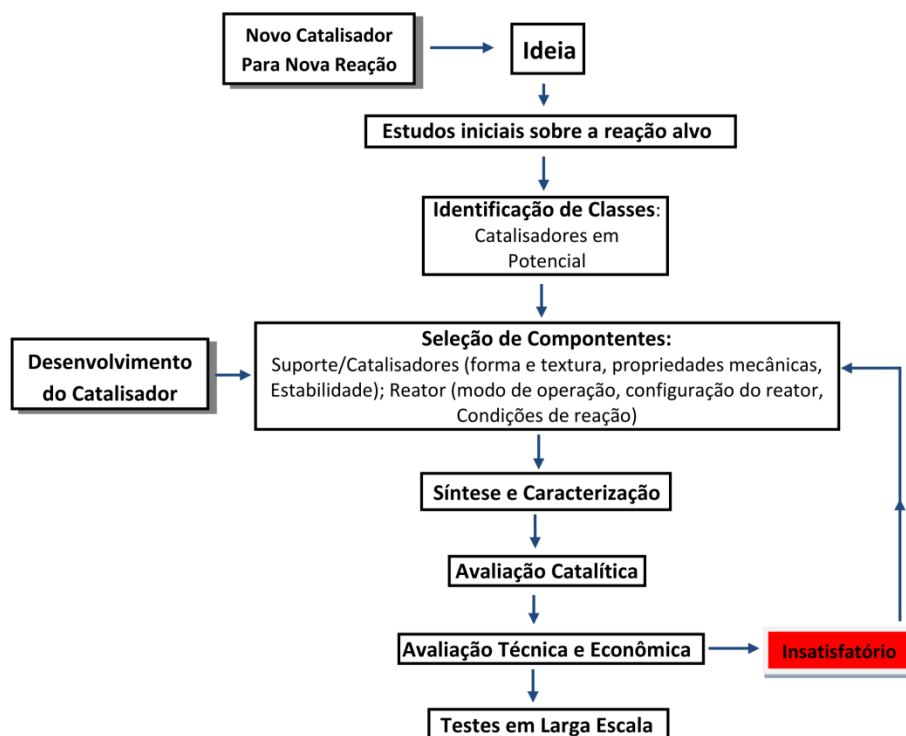


Figura 54 – Esquema simplificado para o desenvolvimento de catalisadores.

Recentemente, com o avanço notável na tecnologia dos computadores, acessíveis a qualquer laboratório, o planejamento de catalisadores ganhou uma nova e importante ferramenta. As metodologias empregadas, em especial a DFT (Capítulo 2) também evoluíram muito e têm contribuído significativamente para o entendimento em nível fundamental dos eventos que acontecem no processo catalítico. Portanto, associadas às informações experimentais, os dados provenientes de cálculos teóricos podem facilitar sobremaneira a descoberta de novos descritores que, por sua vez, ajudam a explicar o comportamento catalítico e a planejar fases mais ativas [6,7]. Os descritores podem ser dados de estrutura eletrônica, química, dados energéticos, como barreiras de reação e energias de adsorção, etc. Assim, os resultados obtidos são utilizados no

sentido de guiar os experimentalistas na direção de sínteses de catalisadores mais eficientes. Conseqüentemente, a associação com as técnicas computacionais pode, em princípio, facilitar a descoberta de novos catalisadores a partir de um número consideravelmente menor de testes experimentais [8].

No entanto, podemos dizer que, apesar de relevantes para o planejamento de catalisadores, essas “colaborações” entre computadores e experimentos estão na sua infância e ainda há muito para ser estudado e melhorado [9]. Dentre os principais desafios, podemos destacar três: 1) A qualidade e a acurácia dos métodos de estrutura eletrônica disponíveis atualmente; 2) O tratamento de toda a complexidade inerente aos catalisadores reais: a natureza do sítio ativo e um enorme número de fases que podem estar presentes; 3) E o número, às vezes, incomensurável de etapas e mecanismos envolvidos no ciclo catalítico. Ou seja, ainda há um longo caminho na direção da descrição de todos os detalhes do processo catalítico e muita pesquisa básica ainda se faz necessária. Por outro lado, alguns avanços recentes têm sido reportados e demonstram que estamos no caminho certo [9-12].

6.2 – Planejando Carbetos e Nitretos

Uma das formas de atacar o problema do planejamento de catalisadores é avaliar como a presença de heteroátomos afeta o comportamento de uma superfície (modelo) frente a uma determinada situação previamente analisada [7]. No nosso caso, avaliamos sistematicamente a adsorção do tiofeno sobre superfícies de carbetos e nitretos de nióbio e vanádio, como mostrado nos Capítulos 4 e 5, respectivamente. Assim, motivados pelo trabalho de Schwartz e colaboradores [13], que observaram que a presença de molibdênio (Mo) na estrutura do carbeto

de nióbio melhora consideravelmente a atividade deste catalisador em processos de dessulfurização, no presente capítulo, avaliaremos como a inserção dos metais de transição Mo, Co e W, além da presença de um sítio de vacância, afetam o processo de adsorção e as barreiras para a quebra das ligações S-C do tiofeno. É importante destacar que os elementos Mo e Co formam a classe de catalisadores (CoMo) mais importantes em processos industriais de dessulfurização [16] e que, portanto, possuem propriedades interessantes para esse tipo de processo. Além disso, juntamente com o Mo, o W perfaz a classe de TMCNs mais estudados até o momento, devido às suas qualidades como catalisador [17]. Portanto, dado o seu potencial (em teoria), avaliaremos primeiramente esses três elementos, enquanto outros elementos também devem ser avaliados no futuro.

Devido ao alto custo computacional envolvido nos cálculos, optamos por estudar apenas duas superfícies; 1) NbC(001); 2) NbN(001). Ademais, o processo de quebra da ligação S-C foi avaliado somente para o mecanismo de dessulfurização direta (DDS), ou seja, sem a presença de moléculas de hidrogênio. Isso se justifica, pois como mostrado no Capítulo 4, no processo de dessulfurização do tiofeno o mecanismo DDS é o preferencial para as ambas a superfícies.

6.2.1 – Planejando Carbetos e Nitretos de Nióbio Mais Ativos

A nossa aproximação é relativamente simples e a metodologia de cálculo empregada está descrita no Capítulo 3. Ela consiste em realizar a substituição de um único átomo de nióbio da primeira camada da superfície por um dos heteroátomos (Co, Mo, W). Nesse caso, escolhemos o sítio metálico no qual se liga o átomo de enxofre do tiofeno (após a otimização de estrutura), como pode ser visto na Figura 55. No caso dos sítios de vacância, estudos mostram que, em

nitretos [14] e carbeto [15] de nióbio, estes ocorrem preferencialmente nos sítios não metálicos. Portanto, a nossa escolha foi criar um sítio de vacância a partir da retirada de um carbono (carbídico) e de um nitrogênio (nitrídico) mais próximo ao átomo de enxofre. As substituições nos sistemas “ideais” (Seções 4.1 e 4.2) configuram superfícies com aproximadamente 1.5 % de “impurezas”.

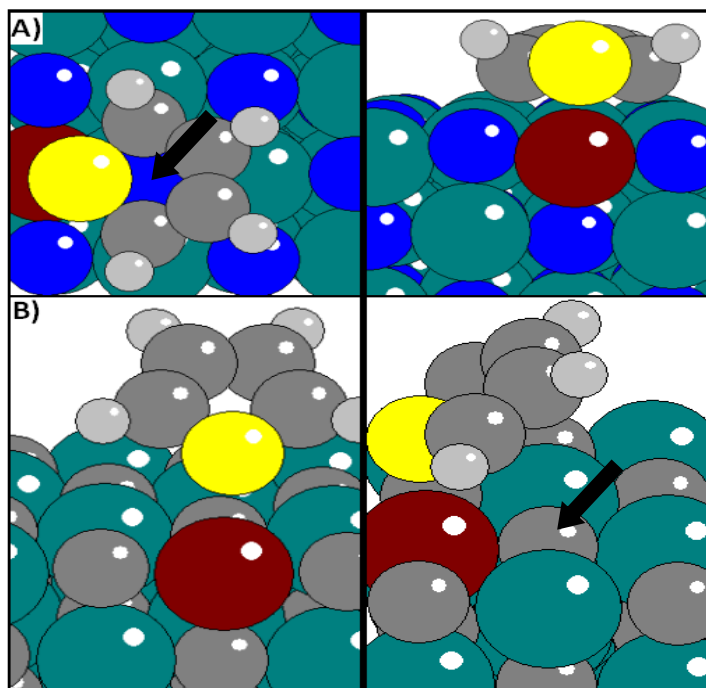


Figura 55 – A) Nitreto de nióbio; B) Carbeto de Nióbio. As esferas vermelhas indicam o sítio metálico que foi substituído por Co, Mo ou W. As esferas azuis representam os nitrogênios nitrídicos, enquanto as esferas de cor cinza correspondem aos carbonos carbídicos. As setas pretas indicam os não-metais que foram retirados para criação de um sítio de vacância.

Como se observa na Tabela 11, onde são mostrados os dados relativos aos complexos de adsorção formados com o tiofeno e o carbeto de nióbio, em todos os casos, a segunda etapa da dessulfurização (quebra da ligação S-C⁵) representa a etapa determinante. Obviamente, isso ocorre devido às barreiras de ativação mais altas. A mesma tabela também indica que em três dos

casos avaliados (Mo, W e Vac) a energia de ativação da primeira quebra de ligação (S-C²) foi mais baixa que o sistema estudado na Seção 4.1 (sistema ideal). O mesmo quadro se repete para a etapa determinante: a substituição de um sítio metálico (Nb_{sup}) por Mo, W e a geração de uma vacância de não-metal (C_{sup}), baixam a barreira de ativação necessária para quebrar a ligação S-C⁵. Por outro lado, a substituição com Co promoveu um aumento, em comparação com o sistema ideal tanto da primeira, como da segunda barreira de ativação. Outro dado interessante, mostrado na Tabela 11, diz respeito à energia de adsorção do tiofeno nas diversas superfícies. Em todos os casos, a energia de adsorção foi menos exotérmica em comparação com o sistema ideal, mostrado na Seção 4.1. Talvez o resultado mais interessante seja o obtido para o sistema com um sítio de vacância. Neste caso, a energia de adsorção foi consideravelmente menos exotérmica do que todas as outras possibilidades. Por outro lado, as duas barreiras de ativação, relativas às quebras das ligações S-C, foram substancialmente mais baixas, principalmente para a primeira quebra.

Tabela 11 - Energia de adsorção, E_{ads} , e energias de ativação para a primeira, E_a^1 , e para a segunda etapas, E_a^2 , (quebra das ligações S-C) da dessulfurização sobre o carbeto de nióbio modificado com Co, Mo, W e Vacância.

	E_{ads}	E_a^1	E_a^2
NbC_Co	-0,21	1,89	1,91
NbC_Mo	-0,35	1,61	1,68
NbC_W	-0,30	1,48	1,61
NbC_Vac	-0,11	0,49	1,34
NbC(ideal)	-0,42	1,74	1,82

No caso do nitreto de nióbio, ocorre um quadro semelhante. Inicialmente, observa-se que a segunda etapa de reação é quem determina a cinética da dessulfurização, em todos os sistemas estudados (Tabela 12). Em seguida, nota-se que, assim como o caso mostrado anteriormente, em três (Mo, W e Vac) dos quatro sistemas avaliados ocorreu o abaixamento na barreira de ativação para a quebra da ligação S-C² (primeira etapa da reação), em comparação com o sistema ideal (Seção. 4.2). Por outro lado, para os mesmos três casos (Mo, W e Vac) nossos cálculos mostraram que houve um aumento na barreira de ativação associada à etapa determinante (segunda etapa). A situação do cobalto (Co) é muito parecida com o caso anterior: a presença deste metal induz o aumento das barreiras de ativação para a quebra das ligações S-C. Novamente, a presença de um sítio de vacância merece destaque. Apesar do ligeiro aumento na

barreira associada à segunda etapa (determinante), houve uma queda de aproximadamente 10% na energia de ativação da primeira etapa, ambas em relação ao sistema ideal. As possíveis causas dos resultados encontrados até o momento ainda estão sendo avaliadas.

Tabela 12 - Energia de adsorção, E_{ads} , e energias de ativação para a primeira, E_a^1 , e para a segunda etapas, E_a^2 , (quebra das ligações S-C) da dessulfurização sobre o nitreto de nióbio.

	E_{ads}	E_a^1	E_a^2
NbN_Co	-0,68	0,96	1,25
NbN_Mo	-1,16	0,85	1,18
NbN_W	-1,27	0,82	1,15
NbN_Vac	-1,51	0,81	0,92
NbN(ideal)	-1,10	0,90	0,91

6.2.2 – Resistência ao Envenenamento por Enxofre

Como mencionado anteriormente, a resistência à contaminação por enxofre (S) é uma qualidade desejada nos catalisadores usados em processos de dessulfurização, principalmente devido ao fato de os metais nobres terem pouca resistência a esse tipo de contaminação [16]. Neste capítulo avaliamos como as alterações promovidas na estrutura do carbetto e do nitreto de nióbio interferem na forma como o S se liga na superfície. Com esse objetivo, testamos as seguintes possibilidades: 1) O S se liga inicialmente em um sítio M (que pode ser o Co, Mo ou W); 2) O S se liga em um sítio Nb_{sup} ; 3) O S se liga em um sítio N_{sup} (nitreto) ou C_{sup} (carbetto);

4) O S se liga em um sítio do tipo *hollow* (intersticial). A seguir mostraremos os resultados, indicando somente as energias mais exotérmicas encontradas entre as quatro possibilidades.

Primeiramente, avaliaremos o caso do carbeto de nióbio. Mais uma vez a presença do Co na estrutura do carbeto não se mostrou benéfica, agora associado à contaminação por S. Neste caso, nossos cálculos mostraram diminuição da resistência devido à ligação mais forte com o S (-1,39 eV) em comparação com a superfície ideal (-0,72 eV – ver 4.4.1). Nos outros dois casos, substituição por Mo e W, nossos cálculos indicaram ligeiro aumento na resistência à contaminação. Em outras palavras, energia de adsorção do enxofre em ambos os casos é menos exotérmica, -0,70 eV e -0,63 eV, respectivamente, se comparadas com a superfície ideal do carbeto (-0,72 eV).

No caso do nitreto de nióbio, os resultados foram ainda mais significativos. Surpreendentemente, a presença de Co na estrutura melhora significativamente a resistência ao S. Para este caso, há um custo de apenas -0,26 eV para a adsorção do enxofre, contra -1,25 eV da superfície ideal (seção 4.2). Com relação à presença de Mo na estrutura do nitreto de nióbio, também observamos melhora na resistência à contaminação por S (-0,91 eV). Interessantemente, nossos cálculos indicaram que a presença de W induz ligeira diminuição na resistência ao S devido a uma energia de adsorção mais exotérmica (-1,38 eV) em comparação com o caso ideal (-1,25 eV).

6.3 – Sumário e Conclusões

Ao avaliar somente as energias de adsorção e as barreiras de ativação relacionadas à quebra de ligações S-C do tiofeno, considerando apenas quatro possibilidades (substituições por Mo, Co e W, além da presença de vacância na estrutura) associadas a duas superfícies, nossos cálculos foram capazes de indicar algumas tendências muito interessantes. Uma delas está relacionada à presença de (pequenas quantidades) de cobalto: nos dois catalisadores, carbetos e nitreto de nióbio, a presença desse elemento (em tese) piora o desempenho de ambos, visto que ela aumenta a barreira de ativação da etapa determinante do processo de dessulfurização (quebra da ligação S-C⁵).

Outra tendência pode ser relacionada à energia de adsorção. No caso do nitreto de nióbio (Tabela 12), a superfície com o sítio de vacância apresentou a energia de adsorção mais exotérmica (-1,51 eV) e também apresentou a barreira de ativação mais baixa (0,81) dentre todas para a primeira etapa (quebra da ligação S-C²), além de uma barreira muito próxima (0,92 eV) à mais baixa (0,91 eV) para a etapa determinante da dessulfurização (quebra da ligação S-C⁵). Os dados associados a essa tendência poderiam representar um descritor interessante com vistas ao aprimoramento do catalisador, onde modificações estruturais que tornam a energia de adsorção mais exotérmica podem (teoricamente) melhorar o desempenho do nitreto de nióbio no tipo de reação avaliada. Por exemplo, a tendência pode ser observada pelos metais (Co, Mo e W), dos quais o Co apresentou a menor energia de adsorção e as maiores barreiras de ativação.

Com relação à energia de adsorção, uma tendência totalmente oposta foi encontrada para o carbetos de nióbio (Tabela 11). Para este catalisador, a presença do sítio de vacância fez com

que a energia de adsorção fosse a menos exotérmica (-0,11 eV) dentre todas as possibilidades avaliadas. Por outro lado, a presença do sítio de vacância promoveu um abaixamento substancial da energia de ativação da primeira etapa da reação, além de um abaixamento considerável na etapa determinante. Outra possibilidade que merece destaque é a presença de W (Tabela 11), onde é possível observar abaixamentos muito interessantes nas energias de ativação.

Para finalizar, a nossa intenção é que as informações geradas neste capítulo possam guiar experimentalistas no sentido de melhorar o desempenho dos catalisadores avaliados aqui. Por exemplo, observamos que houve uma melhora, na maioria dos casos, na resistência à contaminação por enxofre. Entretanto, é muito importante ressaltar que os resultados apresentados são preliminares e ainda há muito trabalho para ser feito, principalmente na interpretação dos resultados de estrutura eletrônica (não apresentados), no estudo em condições de hidrogenação, sobre outras superfícies (outras clivagens) e na avaliação de outros funcionais de densidade. Portanto, o número de possibilidades avaliadas aqui, em todos os sentidos, ainda é muito pequeno. Consequentemente, contornar essas limitações será uma de nossas prioridades para os trabalhos do futuro.

6.4 – Referências Bibliográficas

[1] Hammer, B.; Nørskov, J. Theoretical Surface Science and Catalysis-Calculations and Concepts. In Bruce, H.K., Gates, C., Ed.; Impact of Surface Science on Catalysis; Advances in Catalysis; Academic Press: New York, 2000; Vol. 45, p. 71 – 129.

[2] Cusumano, J. A. Creating the Future of the Chemical Industry-Catalysts by Molecular Design. In Perspectives in Catalysis; Thomas, J. M.; Zamaraev, K. I., Eds.; Blackwell Scientific Publications: London, Great Britain, 1992; p. 1–33.

- [3] Alerasool, S.; Kelkar, C. P.; Farrauto, R. J. Rational Design Strategies for Industrial Catalysts. In Design of Heterogeneous Catalysts; Ozkan, U.S., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009; p. 83–111.
- [4] Hagen, J. Industrial Catalysis: a Practical Approach, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006; pp 1–507.
- [5] Baerns, M.; Holeña, M. Combinatorial Development of Solid Catalytic Materials: Design of High-Throughput Experiments, Data Analysis, Data Mining; Catalytic Science Series 7; Imperial College Press: London, Great Britain, 2009; pp 1–178.
- [6] Maldonado, A. G.; Rothenberg, G. *Chem. Eng. Prog.* **105** (2009) 26–32.
- [7] Neurock, M. Theory-Aided Catalyst Design. In Design of Heterogeneous Catalysts; Ozkan, U. S., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009; p. 231–257.
- [8] Cusumano, J. A. Creating the Future of the Chemical Industry–Catalysts by Molecular Design. In Perspectives in Catalysis; Thomas, J. M.; Zamaraev, K. I., Eds.; Blackwell Scientific Publications: London, Great Britain, 1992; p. 1–33.
- [9] Nørskov, J.K.; Bligaard, T. *Angw. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 776
- [10] Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J.; Christensen, C. H. *Nat. Chem.* **1** (2009) 37.
- [11] Nørskov, J. K.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Bligaard, T. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108** (2011) 937.
- [12] Medford, A.J.; Wellendorff, J.; Vojvodic, A.; Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Jacobsen, K.W.; Bligaard, T.; Nørskov, J.K. *Science* **345** (2014) 197.
- [13] Schwartz, V.; Oyama, S. T.; Chen, J.C. *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 8800.
- [14] Nagai, M.; Nakauchi, R.; Ono, Y.; Omi, S. *Catal. Tod.* **57** (2000) 297.
- [15] Tsong, R.M.; Schmid, M.; Nagl, C.; Davis, R.F.; Tsong, I.S.T. *Surf. Sci.* **366** (1996) 85.
- [16] Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E. *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer, New York, 1991.
- [17] Chen, J. G. *Chem. Rev.* **96** (1996) 1477.
- [18] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M. A. Barteau, J.G. Chen *Catal. Tod.* **105** (2005) 66.

7 – Alguns Comentários, Considerações Finais e Perspectivas

Ao final de um trabalho de doutorado é quase inevitável que fique uma sensação de que muito mais poderia ter sido feito. Entretanto, este foi um período de muito aprendizado, alguns acertos e muitos e muitos erros. Fizemos o máximo que nossa capacidade, em todos os sentidos, nos permitiu. Por exemplo, nosso *cluster* de computadores, planejado, montado e administrado por nós, alunos do LabMMol, não parou de trabalhar por um só minuto nos últimos anos (tirando problemas pontuais como as quedas de energia...). Infelizmente, a maioria dos *inputs* não nos proporcionou resultados úteis. Motivo? Mais uma vez, tivemos muito para aprender. Nosso tempo foi tomado por muito estudo e muita leitura, dois ingredientes indispensáveis que foram lapidados neste período e continuarão a ser no próximo. É óbvio que poderíamos ter produzido mais, mas provavelmente (não necessariamente) teríamos que abrir mão do rigor científico e do cuidado extremo como nossos resultados. Aprendemos, que o rigor e a autocrítica devem fazer parte da agenda de um bom cientista ou de alguém que almeja ser. Apesar disso, também é óbvio que não somos infalíveis e erros podem ter sido cometidos. Se for esse o caso, teremos humildade suficiente para aceitá-los e para aprender com eles.

Apesar do apelo “tecnológico”, nosso trabalho está inserido no contexto da pesquisa básica. Está mais do que provado que nações que investiram em pesquisa básica são soberanas e exportadoras de tecnologia. Apesar disso, infelizmente, muitos países vem diminuindo, ou mesmo deixando de lado, o investimento em pesquisa básica. Talvez esse seja um erro grave, mas só o futuro dirá. Estamos sempre na esperança de que os ventos mudem...

Voltando à realidade, no geral, nossos resultados fornecem muitas informações sobre as propriedades estruturais e catalíticas de carbetos e nitretos de e nióbio e vanádio em reações de dessulfurização. Todas as informações novas mostradas nesta tese foram obtidas através de estudos computacionais *via* cálculos DFT-periódico. Nas situações em que os dados experimentais eram disponíveis, todos os nossos cálculos apresentaram boa concordância. Onde estudos experimentais eram escassos, nossos resultados apresentaram tendências que, qualitativamente, se assemelham às de catalisadores utilizados em processos reais de dessulfurização. Por exemplo, mostramos a forma como um organosulfurado (tiofeno) se adsorve em cada uma das superfícies estudadas. Mostramos também como espécies hidrogenadas são formadas e como ocorre o processo de quebra das ligações S-C e, conseqüentemente, a dessulfurização. E mostramos como essas superfícies suportam a contaminação por enxofre. Um dado importante foi que ambas as superfícies se comportam qualitativamente como metais nobres na dessulfurização do tiofeno, devido ao mecanismo preferencial, conhecido como dessulfurização direta (DDS).

Para finalizar, é importante ressaltar que nossos resultados podem ser utilizados com intuito de guiar experimentalistas no desenvolvimento e planejamento de fases mais ativas dessa importante classe de materiais, que são os carbetos e nitretos de metais de transição. Obviamente, mais estudos são necessários para proporcionar uma descrição ampla e adequada dos sistemas, como, por exemplo, o efeito de heteroátomos possivelmente presentes em condições reais de reação (carbono grafítico, oxigênio, enxofre, hidrogênio e outros gases), a interação de outros tipos de substratos sulfurados (como os poliaromáticos), o efeito de irregularidades na superfície (degraus, quinas, etc) e a exposição de outras faces. Do lado teórico,

seria muito interessante avaliar o comportamento de outros funcionais, principalmente o mais modernos que levam em conta o efeito de forças de dispersão, apesar do seu alto custo computacional. Portanto, há muito trabalho pela frente.