



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUCAS PHILIPOVSKY

Caracterização de γ – alumina e estudos fundamentais da adsorção de CO₂, DME e Metanol

FORTALEZA

2022

LUCAS PHILIPOVSKY

CARACTERIZAÇÃO DE γ – ALUMINA E ESTUDOS FUNDAMENTAIS DE
ADSORÇÃO DE CO₂, DME E METANOL.

Dissertação de Mestrado submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardonio Pereira de Lucena

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P635c Philipovsky, Lucas.
Caracterização de gama – alumina e estudos fundamentais da adsorção de CO₂, DME e Metanol / Lucas Philipovsky. – 2022.
75 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
Coorientação: Profª. Dra. Andrea da Silva Pereira.

1. gama-alumina. 2. PSD. 3. Simulação Computacional. 4. Método de Monte Carlo. 5. Cálculos Quânticos. I. Título.

CDD 660

LUCAS PHILIPOVSKY

CARACTERIZAÇÃO DE γ – ALUMINA E ESTUDOS FUNDAMENTAIS DE
ADSORÇÃO DE CO₂, DME E METANOL.

Dissertação de Mestrado submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pedro Felipe Gadelha Silvino
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Jhonny Villarroel Rocha
Universidad Nacional de San Luis

Aos meus pais, Carlos e Vilanir.

Agradecimentos

Aos meus pais, meus professores originais, por terem me ensinado a perseverar, honrar e cumprir meus objetivos em quaisquer que sejam as circunstâncias.

Ao professor Dr. Mardônio, por todas as oportunidades e confiança que recebi, culminando ultimamente neste trabalho.

Ao Dr. José Carlos Alexandre, pela constante disposição e paciência inabalável ao me orientar e auxiliar na construção de meus conhecimentos desde meu ingresso no laboratório de simulação molecular 3D durante a graduação até o término do programa de mestrado.

Ao Dr. Jhonny Villarroel Rocha, pela contribuição direta e fundamental para a conclusão deste trabalho.

A todos os membros do laboratório de simulação molecular 3D que colaboraram direta e indiretamente para realização deste trabalho e para a superação dos desafios que enfrentei durante a formação.

À Petrobras, pelo apoio financeiro.

"After all we've been through. Everything that I've done. It can't be for nothing."

(Ellie, Last of Us)

Resumo

Com o aumento da emissão de gases estufa, novas formas de reverter a sua presença na atmosfera se fazem cada vez mais necessárias. No caso do CO₂, um método que lhe dá utilidade como reagente e prova sua captura lucrativa é a sua conversão a DME, vantajosa tendo em mente que a substância é uma alternativa clara ao diesel fóssil. Neste processo a γ – alumina atua como catalisador fundamental em uma das etapas. Esta substância também encontra aplicabilidade em processos de separação por adsorção e filtração como membrana nano porosa, além de ser um excelente suporte catalítico. Ainda que já haja estudos focados na determinação de sua estrutura superficial e matriz cristalina, a literatura ainda carece de estudos quanto à sua caracterização de tamanhos de poro. Neste trabalho cálculos de distribuição de tamanho de poro (PSD) foram realizados utilizando métodos de simulação computacional de Monte Carlo. Para tal, poros do catalisador com tamanhos entre 7,0 e 53,0 Å foram confeccionados baseando-se em um modelo da literatura. A molécula sonda escolhida foi o argônio e as simulações atingiram boa concordância com o observado na literatura. As energias de adsorção dos principais reagentes e produtos envolvidos na reação também foram estimadas, já que sua presença na literatura também é escassa. Cálculos quânticos por teoria do funcional de densidade (DFT) foram realizados utilizando o funcional B3LYP e o conjunto de base duplo ζ 6-31G(d) para determinar estes valores para o CO₂, metanol e DME.

Palavras-chave: γ – alumina, PSD, simulação computacional, método de Monte Carlo, cálculos quânticos

Abstract

As greenhouse emissions increase, new ways to turn around their atmosphere presence are more needed than ever. Speaking of CO₂, a method that gives it a purpose as a reagent and proves its capture to be a lucrative action is its conversion to DME, a clear alternative to diesel fuel which implementation shows large advantages. In this chemical process, γ – alumina acts as a fundamental catalyst in one of the reaction steps. The substance also finds applications in separation processes by adsorption and filtration as a nano porous membrane. It is also a desirable substance as a catalyst support. Even though there already are studies aimed at its bulk and surface structure determination, information about its characterization with regards to pore size distribution is still lacking in the literature. This research performs pore size distribution (PSD) calculations using Monte Carlo computer simulations. For such, γ – alumina pores with diameters ranging from 7,0 to 53,0 angstroms were designed using a catalyst molecular model from literature. Argon was the probe molecule chosen and the calculations with it were in good accordance with previously performed experiments. The heats of adsorption for the reactions core reagents and product were also estimated since for these data, literature is also hard to deliver. Quantic calculations based on the density theory functional (DFT) were performed employing the B3LYP functional and the double ζ 6-31G(d) basis set.

Keywords: γ – alumina, PSD, computational simulation, Monte Carlo method, quantic calculations

Lista de ilustrações

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 2.1 | Classificações dos elementos presentes durante processos de adsorção | 22 |
| Figura 2.2 | Classificação IUPAC para isotermas de adsorção | 23 |
| Figura 2.3 | Kernels de adsorção de CO ₂ e N ₂ | 25 |
| Figura 2.4 | Representação gráfica de uma função de Slater | 34 |
| Figura 2.5 | Comparação entre a representação gráfica de uma STO e GTO | 34 |
| Figura 2.6 | Combinação entre GTO primitivos formando GTO contraído | 35 |
| Figura 3.1 | Célula unitária de gama alumina | 38 |
| Figura 3.2 | Representação do poro de 8,9Å | 39 |
| Figura 3.3 | Etapas da confecção do modelo de poro | 40 |
| Figura 3.4 | Placa de alfa alumina | 41 |
| Figura 3.5 | Diferenças na precisão das isotermas simuladas para diferentes passos de equilíbrio no poro de 8,9 Å | 43 |
| Figura 3.6 | Variação do erro médio quadrado para diferentes valores de alfa | 45 |
| Figura 3.7 | Modelo de cluster para gama alumina | 48 |
| Figura 3.8 | Sistemas iniciais de adsorção em cluster de gama alumina | 50 |
| Figura 4.1 | Isotermas de adsorção simuladas para diferentes valores de ϵ_{sf}/k_B | 51 |
| Figura 4.2 | Kernel de isotermas de gama alumina a 87K | 52 |
| Figura 4.3 | Poro de 7.0Å / Perfil de concentração | 53 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 4.4 | Poros de 7.6A / Perfil de concentração | 54 |
| Figura 4.5 | Poros de 8.2A / Perfil de concentração | 55 |
| Figura 4.6 | Poros de 8.9A / Perfil de concentração | 56 |
| Figura 4.7 | Poros de 10.2A / Perfil de concentração | 57 |
| Figura 4.8 | Poros de 12.5A / Perfil de concentração | 58 |
| Figura 4.9 | Poros de 15.2A / Perfil de concentração | 59 |
| Figura 4.10 | Poros de 18.5A / Perfil de concentração | 59 |
| Figura 4.11 | Poros de 22.7A / Perfil de concentração | 60 |
| Figura 4.12 | Poros de 27.9A / Perfil de concentração | 61 |
| Figura 4.13 | Poros de 53.0A / Perfil de concentração | 62 |
| Figura 4.14 | Sistema de adsorção final para o CO ₂ em gama-alumina | 63 |
| Figura 4.15 | Representação da interação de orbitais HOMO (adsorção de CO ₂ em gama-alumina) | 64 |
| Figura 4.16 | Sistema de adsorção final para o metanol em gama-alumina | 64 |
| Figura 4.17 | Representação da interação de orbitais HOMO (adsorção de metanol em gama-alumina) | 65 |
| Figura 4.18 | Sistema de adsorção final para o DME em gama-alumina | 66 |
| Figura 4.19 | Representação da interação de orbitais HOMO (adsorção de DME em gama-alumina) | 66 |

Lista de símbolos

| | | | |
|---------------|-----------------------------------|----------------|---|
| E | Energia do sistema | Ψ | Função de onda |
| $\Omega(E)$ | Autoestado de energia | M_i | Razão de massa núcleco/elétrons |
| N | Número de mol | r_{ij} | Distância intra-atômica de núcleos e elétrons |
| V | Volume | R_{AB} | Distância interatômica entre núcleos |
| S | Entropia | Z_i | Carga nuclear |
| k_b | Constante de Boltzmann | T | Energia cinética de elétrons |
| T | Temperatura | E_{ee} | Energia potencial de repulsão de elétrons |
| P_i | Probabilidade de subsistema | E_{ext} | Potencial externo |
| Q | Função de partição canônica | E_{xc} | Energia de troca correlação |
| A | Energia livre de Helmholtz | N | Número de elétrons |
| \mathcal{H} | Operador Hamiltoniano | r | Coordenadas de elétrons |
| \mathcal{U} | Operador energia potencial | R | Coordenadas de núcleos |
| \mathcal{K} | Operador energia cinética | ρ | Densidade de carga |
| T_r | Operador residual | Θ | Determinante de Slater |
| \hbar | Constante de Planck | ϕ | Orbital Khon – Sham |
| d | Dimensionalidade do sistema | \hat{f}_{KS} | Operador Kohn – Sham |
| J | Integral unidimensional | V_s | Potencial efetivo |
| L | Número de pontos aleatórios | V_{xc} | Potencial de troca correlação |
| $w(x)$ | Função densidade de probabilidade | λ | Coefficiente de interação intereletrônica |

| | | | |
|--------------------------------|---|-----------------------|-----------------------------------|
| σ_j^2 | Variância | α | Coeficiente de suavização |
| n_i | Pontos aleatórios por volume | $N_{\text{Sim}}(P_i)$ | Isoterma de adsorção simulada |
| μ | Potencial químico | $N_{\text{Exp}}(P_i)$ | Isoterma de adsorção experimental |
| Λ | Comprimento de onda térmico de de Broglie | $\rho(w, P_i)$ | Densidade de adsorção simulada |
| $f(w)$ | Função distribuição de tamanho de poro | E_{cl} | Energia do cluster |
| $E_{A_{\text{ads}}}$ | Energia de adsorção | $E_{A_{\text{ads}}}$ | Energia do adsorativo |
| $E_{\text{Cl}+A_{\text{ads}}}$ | Energia total do sistema cluster/adsorativo | | |

Lista de siglas e abreviaturas

| | |
|------|---|
| SAXS | Dispersão de raios-x de ângulos pequenos |
| SANS | Dispersão de nêutrons de ângulos pequenos |
| PSD | Distribuição de tamanhos de poro |
| DME | Dimetil éter |
| FF | Campo de força |
| CFR | Campo de força reativo |
| DFT | Teoria do funcional de densidade |
| HK | Horvath – Kawazoe |
| LDA | Aproximação de densidade local |
| GGA | Aproximação do gradiente generalizado |
| LSDA | Aproximação de densidade de spin local |
| STO | Orbital do tipo Slater |
| GTO | Orbital do tipo Gaussiana |
| CGF | Função Gaussiana contraída |

Sumário

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | <u>Importância do tema</u> | 1 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 | <u>Estado da arte</u> | 4 |
| 2.2 | <u>Aplicações da γ – alumina</u> | 5 |
| 2.2.1 | Na síntese de DME (Desidratação de álcoois) | 5 |
| 2.2.2 | Na reação de Claus (Recuperação de enxofre elementar) | 6 |
| 2.2.3 | Em separação por adsorção | 7 |
| 2.2.4 | Em separação por filtração | 8 |
| 2.2.5 | Como suporte catalítico | 9 |
| 2.3 | <u>Método de Monte Carlo Grande Canônico</u> | 9 |
| 2.3.1 | Mecânica estatística | 9 |
| 2.3.2 | Método de Monte Carlo | 15 |
| 2.3.3 | Método Metrópolis | 17 |
| 2.3.4 | Ensemble Grande Canônico | 20 |
| 2.4 | <u>Métodos de caracterização de estruturas porosas</u> | 22 |
| 2.5 | <u>Cálculos quânticos por DFT</u> | 27 |
| 2.5.1 | Fundamentos | 27 |
| 2.5.2 | Primeiro e segundo teoremas da DFT | 30 |
| 2.5.3 | O potencial efetivo | 31 |
| 2.5.4 | A problemática do potencial externo e o surgimento dos funcionais | 32 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.5.5 | Conjuntos de base | 33 |
| 3 | METODOLOGIA | 37 |
| 3.1 | <u>Introdução</u> | 37 |
| 3.2 | <u>Caracterização da γ – alumina</u> | 37 |
| 3.2.1 | Estruturas | 37 |
| 3.2.1.1 | γ – Alumina | 38 |
| 3.2.1.2 | α – Alumina | 40 |
| 3.2.2 | Obtenção dos parâmetros de Lennard Jones | 41 |
| 3.2.3 | Obtenção do Kernel de isothermas | 42 |
| 3.2.4 | Cálculos das PSD | 44 |
| 3.3 | <u>Determinação das energias de adsorção</u> | 48 |
| 3.3.1 | Cluster de γ – alumina | 48 |
| 3.3.2 | Simulações de adsorção utilizando Gaussian | 49 |
| 4 | RESULTADOS | 51 |
| 4.1 | <u>Caracterização da γ – alumina</u> | 51 |
| 4.1.1 | <u>Parâmetros de Lennard Jones</u> | 51 |
| 4.1.2 | Kernel de γ – alumina | 52 |
| 4.1.3 | Análise da distribuição de tamanhos de poro | 63 |
| 4.2 | <u>Energias de adsorção</u> | 63 |
| | CONCLUSÃO | 68 |
| | REFERÊNCIAS | 69 |

1 Introdução

1.1 Importância do Tema

Inevitavelmente, o progresso traz consigo efeitos colaterais negativos, dada a geração em larga escala de rejeitos, gases e líquidos efluentes. Com rápido crescimento da população mundial em conjunto com veículos movidos a combustíveis fósseis cuja aquisição é cada vez mais fácil e rápida tem sido responsável por uma grande fatia da influência antrópica sobre a composição atmosférica nas últimas décadas (DE LARMINAT, 2016).

Neste contexto, alternativas para o controle da alta emissão de gases estufa se fazem cada vez mais necessárias. Inúmeros métodos de captura de carbono já são postos em prática e, apesar de não solucionarem o problema, cumprem um papel fundamental como etapa intermediária para a eventual solução, como é o que se observa com o sequestro geológico e o bombeamento no leito do oceano. Idealmente, utilizar o CO₂ em larga escala como reagente para uma reação química que aumente seu valor agregado poderia mudar o cenário atual.

É justamente o que ocorre com a estratégia de revender o CO₂ capturado como combustível através da sua conversão a dimetil-éter. Essa substância possui propriedades combustíveis de maneira que é uma potencial substituta ao diesel e não emite fuligem quando queimada (ETIP Bioenergy, 2021). Além dela, outros sistemas químicos também poderiam atingir o objetivo de fechar o ciclo do carbono, como a produção de olefinas a partir da hidrogenação de CO₂ e a produção de *syngas* a partir da reforma de metano com CO₂ (BECERRA et al., 2003; DORNER et al., 2011). Na produção de DME, a γ – alumina atua como catalisador em uma de suas etapas, durante a desidratação do metanol.

Outros problemas com os quais a γ – alumina atua são o tratamento de correntes ricas em sulfeto de hidrogênio para a recuperação de enxofre molecular, uma alternativa mais barata à separação de olefinas e parafinas e ainda como suporte intermediário para separações com peneiras moleculares.

Pertencente ao grupo das aluminas de transição, sua estrutura a nível molecular chama a atenção em virtude da alta porosidade. Com canais cilíndricos compostos por átomos

de oxigênio tomados como sítios esféricos de Lenard – Jones, sua viabilidade para processos adsorptivos é clara. Essa estrutura romboédrica garante uma alta área superficial, como se pode observar ao comparar este parâmetro entre amostras de γ ($104 \text{ m}^2/\text{g}$) e α – alumina ($2,72 \text{ m}^2/\text{g}$) (BARTO et al., 1966).

Como descrito anteriormente, a atuação da γ – alumina não é algo escasso. Em todas as suas aplicações, o conhecimento profundo a respeito de suas propriedades estruturais se faz altamente necessário para que seja possível projetar seus futuros sistemas de atuação e otimizar os já existentes. Com este conhecimento, a síntese e fabricação de novos materiais avançados como um catalisador composto CuO-ZnO/ γ – alumina, os quais são avaliados de maneira a suprir demandas ao que se diz respeito às suas propriedades mecânicas, propriedades magnéticas e elétricas, resistência à corrosão e oxidação, performances catalíticas em sistemas reativos.

Durante o desenvolvimento de novos catalisadores, os métodos computacionais surgem como uma ferramenta poderosa. Se destacam, entre outras, por sua habilidade de fornecer informação em escala atômica para sistemas reativos e não reativos. Em primeiro plano, surge a possibilidade de se solucionar e utilizar a equação de Schrödinger usando mecânica quântica para se estimar parâmetros de cinética e energia reacional. Para a mecânica quântica, contudo, os sistemas abordados tendem por serem limitados em escala devido à alta demanda computacional imposta por essas simulações.

Além da grande magnitude de obtenção de dados, estes métodos também se mostram superiores economicamente. A ideia de se testar em laboratório cada um dos candidatos a possíveis materiais avançados representa uma barreira de tempo e dinheiro, tendo em vista que estes procedimentos empregam reagentes e equipamentos dotados de altos custos de operação e aquisição. A simulação computacional surge então como uma possível alternativa a essa problemática. Com ela, ainda que haja um possível aumento no tempo de realização dos experimentos, o custeio dos experimentos e equipamentos cai substancialmente, restringindo-se respectivamente aos custos de manuseio dos softwares de simulação e à manutenção, aquisição e energia provida aos computadores.

De maneira a expandir a escala do sistema avaliado, mas ainda no campo atômico, surge a dinâmica molecular. Nessa abordagem são empregados métodos que giram em torno de campos de força (FF) e campos de força reativos (CFR), os quais possibilitam a realização de simulações moleculares em escalas maiores, tanto de tempo quanto em espaço,

sem perder consideravelmente em termos de precisão quando comparados aos métodos quânticos (MELLER, 2001).

Como mencionado anteriormente, novos materiais avançados são avaliados com relação às suas propriedades catalíticas, informação intimamente ligada às suas estruturas. Nesse sentido a simulação molecular utilizando campos de força se faz bastante valiosa pois suas virtudes possibilitam que se faça seu mapeamento estrutural detalhado além da visualização do comportamento de adsorbatos em sítios ativos. Dito isso, este trabalho tem por objetivo a caracterização da γ – alumina quanto à sua distribuição de tamanhos de poros e avaliar os comportamentos de adsorção do CO₂, DME e metanol em seus sítios ativos.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Estado da arte

O óxido de alumínio (Al_2O_3), popularmente conhecido por alumina, é um material cerâmico e sua natureza lhe confere propriedades valiosas. Um material genérico com vasta aplicabilidade, como em eletrônica, ótica, biomedicina, engenharia mecânica, catálise e processos de separação. Em catálise, possui papel importante na recuperação de enxofre molecular pela reação de Claus. Também pode ser utilizado na desidratação de álcoois a alquenos e éteres, na síntese de cloreto de metila a partir de metanol e na isomerização de olefinas (PRINS, 2020).

A alumina possui diferentes fases de transição cujas estruturas lhes conferem diferentes propriedades. Contudo, ainda que utilizada por décadas, o modelo para a estrutura da fase γ ainda é debatido. Acontece que ainda não foi possível se sintetizar a substância em escala macrocristalina, somente nanocristais, e isso impossibilita a determinação exata de suas características estruturais. Ambas as técnicas de difração de raios X (DRX) e difração de nêutrons já foram utilizadas em grande quantidade na investigação da clarificação a respeito de sua estrutura (PRINS, 2020).

Como os padrões de DRX da $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentam semelhanças com o que se observa para o MgAl_2O_4 , chegou-se à conclusão que os ânions de oxigênio destas fases teriam em média a mesma organização observada em espinélios (MgAl_2O_4), cúbicas de face centrada enquanto os cátions de alumínio teriam em média a organização cúbica de espinélio (VERWEY, 1935). Uma sequência de oxigênios em camadas cúbicas de face centrada em ordem ABC descreve o espinélio, com os cátions de alumínio localizados entre as camadas de oxigênio, também dispostos em camadas alternadas. Uma das camadas de alumínio possui somente cátions B^{3+} octaédricos e a outra uma mistura de octaédricos B^{3+} e tetraédricos A^{2+} . Também se observou que este modelo deveria conter espaços livres para os cátions de alumínio, sejam eles tetraédricos ou octaédricos (PRINS, 2020).

Além dos conhecimentos sobre o seio da estrutura cristalina, o conhecimento a respeito da superfície da $\gamma -$ alumina é valioso, já que é um catalisador ácido e o principal suporte para metais catalíticos, óxidos metálicos e partículas de sulfeto metálico. A boemita é

a responsável por lhe atribuir a sua morfologia, já que sua síntese ocorre pela transformação topotática à γ – alumina e antes de se tornarem cristalinas, as partículas de boemita possuem formato romboédrico. Além disso, a distribuição e os números de coordenação dos cátions alumínio Al^{3+} na superfície são informações importantes, já que são responsáveis por atribuir a característica de ácido de Lewis da γ – alumina, o que desempenha papel em sua atividade catalítica (DIGNE, 2004).

Com relação à sua porosidade, estudos de caracterização a partir de diferentes métodos de síntese foram capazes de determinar sua área superficial, volume de poro e até mesmo o tamanho de poro médio. Quando sintetizada a partir de pseudoboemita fibrilar, preparada pela reação de pó de alumínio com ácido acético, o tratamento das partículas com diferentes temperaturas resulta em diferentes valores para as áreas superficiais obtidas para a γ – alumina final. Em 470°C e 770°C os valores são de 179 m²/g e 497 m²/g respectivamente. Valores para o volume de poro na mesma faixa de temperatura variaram entre 0,317 cm³/g a 0,334 cm³/g. Os tamanhos de poro médios estiveram entre 47 Å a 77 Å (VIEIRA COELHO, 2008).

Outro estudo também realizou a determinação de propriedades de poro da γ – alumina, mas utilizando um método de produção diferente, pela reação entre nitrato de alumínio e carbonato de sódio, através o método da precipitação e digestão. Neste ensaio, os valores obtidos para área superficial e volume de poro médio respectivamente foram de 413,8 m²/g e 1,624 cm³/g (ELIASSI, 2014).

Ainda que abundantes, contudo, os estudos de caracterização estrutural e de determinação de propriedades de poro carecem de informações quanto à sua distribuição de tamanho.

2.2 Aplicações da γ – Alumina

2.2.1 Na síntese de DME (Desidratação de álcoois)

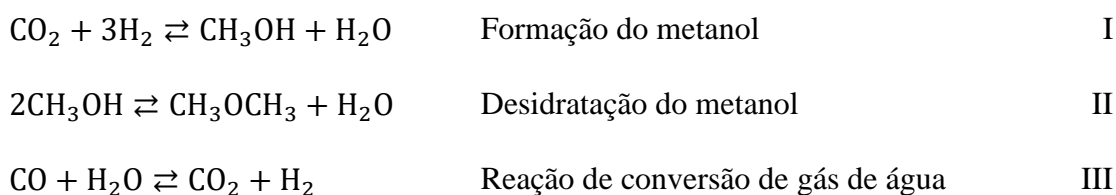
Syngas, ou gás de síntese, nada mais é do que uma mistura gasosa composta principalmente por H₂, CO e CO₂ com traços de metano e sulfeto de hidrogênio cuja origem é diversa, podendo ser produzido de carvão, gás natural, biomassa ou qualquer fonte de

hidrocarbonetos. Esta mistura compreende a alimentação da reação, com o CO₂ como reagente principal na etapa de formação do metanol. Essa reação ocorre em duas etapas separadas, para cada uma das quais haverá um catalisador específico e também haverá a presença da reação de conversão de gás de água (NAIK et al., 2011).

Há também a possibilidade de se sintetizar um catalisador híbrido com características necessárias às duas reações presentes nessa rota, tanto para a formação do metanol quanto para a sua desidratação. A ideia é que se simplifique o processo em número de etapas e conseqüentemente seus custos sejam reduzidos (NAIK et al., 2011).

Para a etapa de síntese do metanol, vários catalisadores possuem potencial para propiciar as condições necessárias para a reação, como o CuO - ZnO , CuO - ZnO - Al₂O₃, CuO - ZnO - CrO₃, CuO - TiO₂ -ZrO₂. Tais catalisadores também possibilitam seu acoplamento ao catalisador responsável pela etapa de desidratação do metanol, como a γ - alumina ou a zeólita ZSM - 5.

Acredita-se que o ZnO é o responsável pela adsorção do CO₂ ainda na etapa de formação do metanol, enquanto os catalisadores à base de cobre seriam os responsáveis por promover os sítios ativos às reações propriamente ditas (VESBORG et al., 2009), logo, maiores atividades catalíticas e seletividade durante a síntese do DME podem ser alcançadas caso se previna a obstrução dos sítios de cobre.



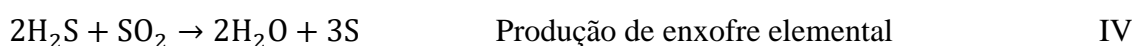
2.2.2 Na reação de Claus (Recuperação de enxofre elementar)

Compostos sulfurosos compõe um grupo de gases estufa de grande impacto ambiental, o que se mostra motivo suficiente para que grandes emissores destas substâncias, refinarias, sejam instruídas a seguir as determinações do pacto do ar limpo, através da sua redução. Nestas plantas químicas, correntes efluentes de operações unitárias como a de

craqueamento catalítico e hidrotratamento contém quantidades letais de sulfeto de hidrogênio, H₂S, em conjunto com gases leves combustíveis. O stripping da substância se mostra uma solução simples, já que é capaz de transferir o gás tóxico para uma corrente líquida. Esta alternativa, contudo, não pode ser considerada definitiva, já que a poluição somente é realocada da atmosfera para a água. Sendo o enxofre elemental de fácil estocagem e dadas as suas aplicações na síntese de ácidos e fertilizantes, sua recuperação se torna atrativa (CHEREMISINOFF, 2008).

A corrente de gases combustíveis leves com H₂S é submetida a processos de separação que a submetem a um solvente, como a dietanolamina, ou adsorventes, como carbono ativado e peneiras moleculares. O H₂S extraído pode ter o enxofre isolado com altos rendimentos através da combinação do processo de Claus seguido de uma unidade de tratamento de gás residual, já que a eficiência do primeiro processo não entrega números satisfatoriamente altos, enquanto a combinação de ambos chega a atingir 99,7% (CHEREMISINOFF, 2008).

A conversão do H₂S a enxofre elemental pelo processo de Claus envolve a combustão parcial das correntes ricas em H₂S, sejam elas líquidas ou gasosas. O SO₂ gerado é então submetido à sua conversão catalítica na presença de alumina ativada, neste caso, γ – alumina. (CHEREMISINOFF, 2008; DATTA, 1985)



2.2.3 Em separação por adsorção

A separação entre olefinas e parafinas apresenta uma problemática real em virtude das suas volatilidades de valor muito próximo. A destilação criogênica é um método que é capaz de superar esta dificuldade, apesar das condições operacionais extremas, as quais impõem alta demanda energética. A separação entre etano e etileno, por exemplo, precisa ocorrer a -25°C e 2,3 Mpa, em uma torre de pratos contendo cem deles. A barreira energética motivou a pesquisa por outras vias e a que se mostra mais promissora é a complexação – π (KIKKINIDES, 1995).

Este processo envolve o contato da mistura em questão com um agente complexante em outra fase. Nesta via, a grande vantagem ocorre na diferença energética entre as forças de Wan der Waals e as ligações formadas com o agente complexante, que são suficientemente maiores. É possível assim que se alcance alta seletividade com a substância que se deseja extrair e formará as ligações. Ainda que ligado quimicamente ao agente complexante após a extração, essas ligações são suficientemente fracas para serem facilmente rompidas ao submetê-las a processos químicos de baixa demanda energética, como alterações em temperatura e pressão (KIKKINIDES, 1995).

A ideia da complexação π se baseia nas propriedades dos orbitais d presentes nos metais de transição, capazes de formar ligações σ com o carbono, além de ligações com hidrocarbonetos não saturados. A γ – alumina, em conjunto com CuCl, surge então como a alternativa com a maior eficácia em separação de olefinas num sistema gás/sólido (KIKKINIDES, 1995).

2.2.4 Em separação por filtração

Esta aplicabilidade traz à tona a utilização da γ – alumina como membrana. É possível obtê-la nesta forma se sintetizada a partir do método sol – gel, a técnica mais visada para a produção de membranas porosas inorgânicas, dada sua simplicidade e eficiência relativa ao custo. Membranas cerâmicas possuem grande aplicação em separações gasosas e líquidas, dada a sua alta resistência a condições operacionais extremas, de alta temperatura e pressão (KHANMOHAMMADI, 2020).

Em nanofiltração, utilizam-se tamanhos de poro na ordem dos 2 nm em combinação com pressões de média intensidade. Essa escala coloca o processo numa zona intermediária entre a osmose reversa e a ultrafiltração. Como membranas orgânicas geralmente apresente carga residual negativa em sua superfície, o efeito Donnan faz com que ocorra rejeição maior de ânions bivalentes em comparação aos monovalentes. Neste cenário, um estudo foi realizado destacando como as propriedades da γ – alumina utilizada como membrana favorecem uma maior rejeição de ânions monovalentes. Esta característica possibilita sua possível aplicação no tratamento de efluentes hídricos e água para consumo. Em escala industrial, espera-se que a membrana seja submetida a altos fluxos de filtração e

estudos posteriores precisam ser feitos avaliando possíveis modificações na estrutura que a tornem apta. (ALAMI – YOUNSSI, 1994).

2.2.5 Como suporte catalítico

No grupo das membranas cerâmicas, a γ – alumina ocupa posição de destaque como camada mesoporosa intermediária, antes de sua sobreposição por membranas de sílica microporosas. Catálise, tratamento de efluentes hídricos e ótica geram grande demanda pela utilização de sílica microporosa suportada e não – suportada. Além disso, membranas compostas de sílica micro porosa e suportadas por γ – alumina são uma alternativa para a reforma gasosa do metano em reatores de membrana. Essa reação é responsável pela produção de hidrogênio limpo utilizando metano como entrada (KHANMOHAMMADI, 2020).

2.3 Método de monte Carlo Grande Canônico

Antes de definir o método de Monte Carlo propriamente, é interessante trabalhar alguns pontos importantes que contextualizam e expõem a motivação por seu desenvolvimento. A seguir, serão descritos brevemente temas relacionados à Mecânica Estatística como a distribuição de Boltzmaan, função de partição e função de partição clássica.

2.3.1 Mecânica estatística

É interessante a maneira com a qual a mecânica estatística naturalmente se faz necessária ao avaliar do que se trata a simulação computacional. A possibilidade de se observar e avaliar partículas atômicas e suas interações entre si se mostra uma grande

vantagem dos cálculos simulados em computadores. É preciso, contudo, que os resultados obtidos para esses sistemas virtuais sejam validados por experimentos em laboratório.

Por mais comum que seja a avaliação de sistemas quânticos sobre ótica da mecânica clássica, não existe uma metodologia capaz de replicar em laboratório os valores calculados nessa escala com a precisão necessária. Isso implica que os resultados nem podem ser validados nem interpretados em escala macroscópica. Experimentos em laboratório medem propriedades que são médias provenientes da avaliação de sistemas com um número elevado de partículas. Surge assim a necessidade por um campo de estudo que norteie as simulações computacionais para as médias que realmente precisam ser calculadas, em outras palavras, a mecânica estatística.

O desenvolvimento dos fundamentos da mecânica estatística pode ser feito com maior facilidade se realizado em termos de mecânica quântica. Isso porque um sistema descrito sobre esta ótica pode ser encontrado em múltiplos estados quânticos, autovetores do Hamiltoniano do sistema, seus autoestados de energia, por exemplo. Dito isso, muito do que se baseia a mecânica estatística vem da suposição de que um sistema cujo número de partículas, volume e energia estejam fixos é igualmente provável de se encontrar em quaisquer de seus autoestados $\Omega(E)$ (MELLER, 2001).

A suposição anterior pode ser utilizada para desenvolver os conceitos de entropia e distribuição de Boltzmann, importantes para a mecânica estatística, usando um sistema energético simples como exemplo. Levando em conta que tal sistema é composto por dois subsistemas que podem interagir energeticamente entre si, haverá inúmeras maneiras de distribuir sua energia total entre ambos de maneira que $E = E_1 + E_2$. Ao escolher um valor qualquer para E_1 , à extensão de várias combinações energéticas que satisfaçam a soma anterior é dada o nome de degeneração do sistema. A magnitude dessa degeneração pode ser calculada através do produto entre os autoestados de energia dos subsistemas 1 e 2, $\Omega(E_1) \times \Omega(E_2)$.

A suposição de que todos os autoestados de distribuição energética são igualmente prováveis de ocorrerem não anula o fato de que haverá um valor mais provável para E_1 . Isso acontece porque o número de autoestados correspondentes a uma dada distribuição energética depende fortemente de E_1 . Chegar no valor de E_1 de maior probabilidade requer que a equação para o grau de degeneração seja linearizada através do uso do logaritmo natural:

$$\ln \Omega(E, E - E_1) = \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E - E_1) \quad 2.1$$

O valor mais provável de E_1 é aquele que maximiza $\ln \Omega(E, E - E_1)$, matematicamente:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E_1, E - E_1)}{\partial E_1} \right)_{N, V, E} = 0 \quad 2.2$$

Cuja escrita também pode assumir a forma:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \quad 2.3$$

A equação 2.3 implica que caso $E_1 = E$, haveria transferência de energia para o sistema 2 até que fosse satisfeita. Nesse momento não haveria mais transferência de energia e o sistema estaria em equilíbrio. Assim, o valor mais provável de E_1 é o que diz respeito ao equilíbrio energético, conseqüentemente térmico, entre os subsistemas 1 e 2, já que nesse momento $\ln \Omega$ assume seu valor máximo. O sistema caminhar para o equilíbrio térmico e isso refletir que o valor mais provável de E_1 faz parte dessa configuração recapitula o conceito clássico da entropia. Ela difere do conceito desenvolvido até então pelo emprego da constante de Boltzmann por motivos históricos (MELLER, 2001):

$$S(N, V, E) = k_b \ln \Omega(N, V, E) \quad 2.4$$

Tradicionalmente, a restrição imposta pela equação 2.3 se assemelha a dizer que um sistema estará em equilíbrio energético quando as temperaturas dos subsistemas constituintes forem iguais. Isso implica dizer que há uma relação entre as parcelas da equação 2.3 e a temperatura. Termodinamicamente, essa propriedade é definida como:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad 2.5$$

Reescrevendo a equação 2.5 usando a equação 2.4, segue que:

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial E} \right)_{N, V} = \frac{1}{k_B T} \quad 2.6$$

Recapitulando o sistema inicial composto pelos subsistemas 1 e 2, caso o subsistema 1 se encontre em um autoestado i de energia E_i , a energia do subsistema 2 é dada por $E_2 = E - E_i$ e sua degeneração por $\Omega_2(E - E_i)$. Assim, a degeneração implica na probabilidade P_i de se encontrar o subsistema 1 em um autoestado i :

$$P_i = \frac{\Omega_2(E - E_i)}{\sum_j \Omega_2(E - E_j)} \quad 2.7$$

O cálculo do numerador da equação anterior pode ser feito pela sua expansão de Taylor de grau 1 levando em conta que $E_i = 0$:

$$\ln \Omega_2(E - E_i) = \ln \Omega_2(E) - E_i \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} \quad 2.8$$

Que ao ter as equações 2.4 e 2.5 substituídas em sua estrutura, resulta:

$$\ln \Omega_2(E - E_i) = \ln \Omega_2(E) - E_i/k_B T \quad 2.9$$

$$\Omega_2(E - E_i) = \Omega_2(E) \times \exp(-E_i/k_B T)$$

Finalmente, se inserido na equação 2.7, esse resultado se torna:

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_j \exp(-E_j/k_B T)} \quad 2.10$$

Que representa a distribuição de Boltzmann para um sistema em uma temperatura T , cujo conhecimento permite o cálculo de sua média energética $\langle E \rangle$:

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i \quad 2.11$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_j \exp(-E_j/k_B T)} \quad 2.12$$

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln \sum_i \exp(-E_i/k_B T)}{\partial 1/k_B T} \quad 2.13$$

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Q}{\partial 1/k_B T} \quad 2.14$$

Q é conhecido como função de partição canônica e resulta da amarração de que as probabilidades de todos os autoestados acessíveis devem somar a 1. O resultado obtido pela equação 2.14 expressa a energia de um sistema à temperatura T , que nada mais é que uma média ponderada, de acordo com a função Q , das energias nas quais todos os seus possíveis autoestados se encontram. Em outras palavras, uma propriedade macroscópica representada a partir de valores dos estados quânticos do sistema.

A termodinâmica correlaciona a energia de um sistema como função de sua temperatura a partir da expressão:

$$E = \frac{\partial A/T}{\partial 1/T} \quad 2.15$$

Nela, a variável A representa a energia livre de Helmholtz e sua comparação com a equação 2.14 implica que A se relaciona com a função Q da maneira:

$$A = -k_B T \ln Q \quad 2.16$$

A relação entre essas duas variáveis costuma ser mais conveniente que aquela definida entre $\ln \Omega$ e a entropia, e assim, a equação 2.16 fomenta a espinha dorsal da mecânica estatística de equilíbrio (MELLER, 2001).

Usando os conceitos desenvolvidos até então, o cálculo da média da energia livre de Helmholtz $\langle A \rangle$ em um sistema com temperatura T pode ser feito pela fórmula:

$$\langle A \rangle = P_i \langle i | A | i \rangle \quad 2.17$$

Nela, $\langle i | A | i \rangle$ indica a expectativa do operador A se encontrar em um estado quântico qualquer i . Sua resolução direta é impraticável por dois motivos. Primeiro, é necessário que se solucione a equação de Schrödinger para o sistema de vários corpos de interesse e isso não é possível com as ferramentas computacionais atuais. Segundo, mesmo que a equação de Schrödinger pudesse ser solucionada para este sistema, o número de estados quânticos acessíveis teria ordem $O(10^{10^{25}})$, valor tão grande que a avaliação de $\langle i | A | i \rangle$ para cada um deles seria impraticável (MELLER, 2001).

Como descrito anteriormente, o fato de a equação 2.17 ser função do conjunto base de equações, guiado pela equação de onda de Schrödinger, se mostra uma grande complicação matemática. No limite clássico, contudo, ela pode ser reescrita levando em conta que:

$$\exp(-E_i/k_B T) = \langle i | \exp(-\mathcal{H}/k_B T) | i \rangle \quad 2.18$$

Na nova equação, \mathcal{H} é o Hamiltoniano. Ele representa a energia total de um sistema isolado como função das coordenadas e momenta de suas partículas constituintes, a soma entre os operadores energia potencial \mathcal{U} e cinética \mathcal{K} : $\mathcal{H} = \mathcal{U} + \mathcal{K}$. Assim, a equação 2.17 pode assumir a nova escrita:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i \langle i | \exp(-\mathcal{H}/k_B T) A | i \rangle}{\sum_j \langle j | \exp(-\mathcal{H}/k_B T) | j \rangle} \quad 2.19$$

$$\langle A \rangle = \frac{Tr \exp(-\mathcal{H}/k_B T) A}{Tr \exp(-\mathcal{H}/k_B T)} \quad 2.20$$

Em 2.20, Tr representa o operador residual e não é função da escolha do conjunto base. Assim, é possível calcular médias térmicas usando quaisquer conjuntos de base e o desafio em resolver a equação de onda de Schrödinger é superado. Uma série de

simplificações é realizada em Meller (2001) voltada a reescrever o termo $Tr \exp(-\mathcal{H}/k_B T)$ sem a presença de operadores e será omitida por fins de simplificações de texto. O resultado do procedimento assume a forma:

$$Tr \exp(-\mathcal{H}/k_B T) \approx c \int dp^N dr^N \exp[-\mathcal{H}(r^N p^N)/k_B T] \quad 2.21$$

$$\equiv Q_{clássica}$$

A equação 2.21 representa a função de partição clássica para a mecânica estatística, na qual c é uma constante de proporcionalidade sob a forma $c = 1/\hbar^{dN} N!$, sendo \hbar a constante de Planck e d a dimensionalidade do sistema. Além disso, \mathcal{H} não mais representa um operador, mas sim uma função das coordenadas e momenta de todas as N partículas. Assim, a equação 2.20 pode ser escrita da forma:

$$\langle A \rangle = \frac{\int dp^N dr^N \exp[-\mathcal{H}(r^N p^N)/k_B T] A(p^N r^N)}{\int dp^N dr^N \exp[-\mathcal{H}(r^N p^N)/k_B T]} \quad 2.22$$

As equações 2.21 e 2.22 representam o ponto de partida para virtualmente todas as simulações clássicas de sistemas com muitos corpos e o método de Monte Carlo surge como estratégia para a sua resolução (MELLER, 2001).

2.3.2 Método de Monte Carlo

A técnica mais simples de Monte Carlo é conhecida como amostragem aleatória. A avaliação numérica de uma integral unidimensional \mathcal{J} no intervalo compreendido pelos limites $[a, b]$ é escrita como:

$$\mathcal{J} = \int_a^b dx f(x) \quad 2.23$$

A equação anterior pode então ser reescrita como função da média não ponderada $\langle f(x) \rangle$ dos valores compreendidos pelo mesmo intervalo de pontos $[a, b]$ descrito anteriormente e assim:

$$\mathcal{J} = (a - b) \langle f(x) \rangle \tag{2.24}$$

No método de amostragem aleatória, a média da equação 2.24 é calculada pela sua avaliação em um número L muito grande de pontos aleatórios distribuídos pelo intervalo $[a, b]$. Dito isso, no limite $L \rightarrow \infty$, os valores de \mathcal{J} calculados pelas equações 2.23 e 2.24 serão idênticos. Essa estratégia não apresentaria, contudo, resultados satisfatórios se aplicada como ferramenta para a resolução da equação 2.22. Isso porque o fator de Boltzmann implicaria em muitos cálculos feitos em pontos de valor desprezível para a média. O ideal seria priorizar o maior número de pontos de L nas zonas do intervalo $[a, b]$ nas quais o fator de Boltzmann não é desprezível e limitar a amostragem nas outras. Essa estratégia representa a essência da amostragem por importância (MELLER, 2001).

Uma distribuição de amostragem não uniforme pode ser feita caso se suponha que os pontos distribuídos no intervalo $[a, b]$ seguem uma função densidade de probabilidade $w(x)$ não negativa:

$$\mathcal{J} = \int_a^b dx w(x) \frac{f(x)}{w(x)} \tag{2.25}$$

Caso se saiba que $w(x)$ é a derivada de outra função não negativa e não decrescente $u(x)$, a equação 2.25 pode ser reescrita como:

$$\mathcal{J} = \int_a^b du \frac{f[x(u)]}{w[x(u)]} \tag{2.26}$$

Assim, o próximo passo é gerar um número uniforme L de dados aleatórios de u no intervalo $[a, b]$ e a equação anterior assume a forma:

$$\mathcal{J} \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L \frac{f[x(u_i)]}{w[x(u_i)]} \tag{2.27}$$

A vantagem de se representar uma estimativa para J na forma acima depende consideravelmente da função $w(x)$ escolhida inicialmente. A variância σ_J^2 da estimativa de J é função do número de pontos L , $\sigma_J^2 \propto 1/L$, mas a sua magnitude pode ser reduzida caso a razão $f(x)/w(x)$ resulte numa função suave de x . O cenário ideal seria aquele no qual a função densidade de probabilidade escolhida fizesse que essa razão fosse constante, situação na qual σ_J^2 seria nulo. Na amostragem aleatória, em contrapartida, $w(x)$ é constante, e isso pode fazer com que o erro relativo para a estimativa de J seja consideravelmente grande (MELLER, 2001).

A amostragem por importância se mostra um avanço, mas também possui limitações. Caso aplicada ao sistema multidimensional descrito pela equação 2.22, seria preciso encontrar uma função $w(x)$ proporcional ao fator de Boltzmann. O problema surge nessa etapa: Não se sabe realizar uma transformação como a descrita pela equação 2.26 que geraria pontos cuja função $w(x)$ fosse proporcional ao fator de Boltzmann. A possibilidade do cálculo analítico da função de partição do sistema estudado se faz uma condição necessária, mas não suficiente, para a solução deste problema. Caso esse obstáculo fosse vencido, não haveria necessidade para cálculos de simulação computacional para os sistemas descritos (MELLER, 2001).

2.3.3 Método Metropolis

O cálculo da média da equação 2.22 é impossibilitado pela incapacidade de se determinar uma solução para a função de partição exposta em 2.21. Todavia, não se deseja determiná-la diretamente, sua solução é somente um passo no processo de resolução da equação da qual faz parte. Como o formato da equação 2.22 é de uma razão de integrais, a utilização de um método para amostragem de razões superaria a necessidade do cálculo direto da função de partição. Sobre esta ótica, o método Metropolis se baseia numa estratégia eficiente para aplicar o esquema de Monte Carlo para a amostragem de razões como essa (METROPOLIS et al., 1953).

Se a função de partição for chamada de Z , a integral na equação 2.22 ao redor da variável coordenada r pode ser escrita como:

$$\langle A \rangle = \frac{\int dr^N \exp[-\mathcal{U}(r^N)/k_B T] A(r^N)}{Z} \quad 2.28$$

Na qual a razão entre o integrando $\exp[-\mathcal{U}(r^N)/k_B T]$ e Z expressa a função densidade de probabilidade de se encontrar o sistema em um estado qualquer ao redor de r^N . Matematicamente:

$$\mathcal{N}(r^N) = \frac{\exp[-\mathcal{U}(r^N)/k_B T]}{Z} \quad 2.29$$

Caso seja possível gerar pontos aleatórios no espaço avaliado de acordo com a função 2.29, o número desses pontos n_i por volume ao redor de r^N é igual ao produto dessa função e o número total de pontos, $L \mathcal{N}(r^N)$. Assim, a média da equação 2.28 pode ser reescrita como:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L n_i A(r_i^N) \quad 2.30$$

Apesar desta escrita ter grande semelhança com a equação 2.27, a diferença entre elas diz respeito ao conhecimento da probabilidade de se amostrar um ponto em um volume dr^N ao redor de r^N . Na equação antiga, essa probabilidade é conhecida de antemão, conhecem-se ambos o numerador e o denominador de 2.29. Na equação nova, em contrapartida, só é necessário que se tenha conhecimento da probabilidade relativa, e não a absoluta, dessa amostragem. Ou seja, se conhece somente o numerador $\exp[-\mathcal{U}(r^N)/k_B T]$.

O método Metropolis possui um esquema de geração de pontos aleatórios no espaço analisado cuja probabilidade relativa de cada configuração é proporcional ao fator de Boltzmann. Primeiramente, uma configuração r^N é avaliada e seu fator $\exp[-\beta\mathcal{U}(o)]$ calculado, sendo $\beta = 1/k_B T$. Um pequeno deslocamento Δ aleatório é realizado sob r^N e uma nova configuração r'^N tem seu fator $\exp[-\beta\mathcal{U}(n)]$ calculado. Esta movimentação precisa ser validada de maneira que a probabilidade do estado r'^N ocorrer seja regida por $\mathcal{N}(n)$.

Se a probabilidade de transições de estados o para n são dadas pela matriz $\pi(o \rightarrow n)$, surge a restrição de que elas não destruam uma distribuição cujo equilíbrio foi atingido. Em outras palavras, em média, o número de transições $o \rightarrow n$ aceitas deve ser igual ao número de $n \rightarrow o$. Essa condição é expressa matematicamente como:

$$\mathcal{N}(o)\pi(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)\pi(n \rightarrow o) \quad 3.31$$

A confecção da matriz $\pi(o \rightarrow n)$ leva em conta os dois passos do método Metropolis: Realizar uma evolução diferencial e então validá-la de acordo com as restrições impostas. Dito isso, o primeiro passo é representado pela matriz probabilidade de se realizar uma evolução de um estado o para n , $\alpha(o \rightarrow n)$, também conhecida como matriz subjacente da corrente de Markov (VAN KAMPEN, 1997). O segundo passo é representado pela matriz probabilidade de se aceitar a tentativa de evolução, $acc(o \rightarrow n)$. Assim:

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n) \quad 2.32$$

O método Metropolis assume que a matriz $\alpha(o \rightarrow n)$ é simétrica, ou seja, $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$. Desta forma, a equação 2.31 pode ser reescrita como:

$$\mathcal{N}(o) \times acc(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n) \times acc(n \rightarrow o) \quad 3.32$$

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}(o)} = \exp\{-\beta[\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)]\}$$

Dada a natureza da matriz $acc(o \rightarrow n)$, Metropolis et al. propõe duas restrições:

$$acc(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)/\mathcal{N}(o) \quad \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(o) \quad 3.33$$

$$acc(o \rightarrow n) = 1 \quad \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(o)$$

Por fim, o método Metropolis define que a formação das matrizes probabilidades da transição de um estado o para n , $\pi(o \rightarrow n)$, ou de se manter em o , $\pi(o \rightarrow o)$, seguem as seguintes condições:

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \quad \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(o) \quad 3.34$$

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) / [\mathcal{N}(n) / \mathcal{N}(o)] \quad \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(o)$$

$$\pi(o \rightarrow o) = 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \rightarrow n)$$

O último aspecto do método a ser avaliado diz respeito ao critério utilizado para se determinar se uma possibilidade de evolução é aceita ou desconsiderada. Supondo uma evolução proposta de um estado o para n do tipo $\mathcal{U}(n) > \mathcal{U}(o)$, sua probabilidade de aceitação é dada pela equação 3.32:

$$acc(o \rightarrow n) = \exp\{-\beta[\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)]\} < 1 \quad 3.35$$

A aprovação da tentativa de evolução do sistema é avaliada de acordo com um número aleatório, chamado *Ranf*, com uma distribuição uniforme cujo intervalo compreende $[0, 1]$. *Ranf* define a matriz $acc(o \rightarrow n)$, e a probabilidade de ser menor que $acc(o \rightarrow n)$ é igual à própria $acc(o \rightarrow n)$. Assim, a tentativa de evolução é aceita caso $Ranf < acc(o \rightarrow n)$ e recusada caso contrário. Esta estratégia garante que a probabilidade de evolução $o \rightarrow n$ seja igual à matriz $acc(o \rightarrow n)$.

2.3.4 Ensemble Grande Canônico

Em termodinâmica estatística, um ensemble é definido como um conjunto de muitos sistemas independentes com naturezas idênticas, mas diferindo em suas configurações e velocidades. Suas forças são regidas pelas mesmas equações, funções das coordenadas do sistema exclusivamente ou com dependência das coordenadas de corpos externos (GIBBS, 1902).

Existem vários tipos de ensembles e cada um se caracteriza pela fixação de determinadas propriedades do sistema avaliado. Entre os tipos aplicáveis ao método de Monte Carlo estão os ensembles: Canônico, Microcanônico, Isobárico-Isotérmico, Isotensão-

Isotérmico e Grande Canônico (MELLER, 2001). Cada um implementa o método de uma maneira específica e introduz uma função de partição específica.

Como mencionado anteriormente, um ensemble pode depender de condições externas. Um exemplo disso surge quando se deseja obter informações a respeito do número médio de partículas em um sistema como função de condições externas. Essa situação é comumente encontrada em estudos de adsorção, nos quais se deseja saber a quantidade de material adsorvido como função da pressão e temperatura do reservatório no qual o material está imerso.

As propriedades são consideradas externas pois existe uma interface entre a fase gasosa e a fase adsorvida. Essa interface faz com que as propriedades do seio do fluido, fase gasosa, sejam diferentes e externas às propriedades da fase adsorvida, cujo número médio de partículas se deseja calcular. De maneira a reduzir a influência desta interface, é interessante que se simule um sistema de grande magnitude.

Na situação descrita, assume-se que a fase adsorvida está em equilíbrio com a fase adsortiva. Essa condição implica que o potencial químico μ e a temperatura T são as mesmas em ambas e que a fase adsortiva atua como um reservatório que determina essas propriedades para a fase adsorvida. Consequentemente, a determinação da concentração de equilíbrio da fase adsorvida necessita que se saiba de antemão somente μ e T . Surge assim a viabilidade da aplicação do ensemble grande canônico, já que é caracterizado por fixar essas duas propriedades e o volume além de permitir que o número de partículas varie na fase adsorvida.

Esse ensemble possui a função de partição e probabilidade de densidade nas formas:

$$Q(N, V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int dr^N \exp[-\beta\mathcal{U}(r^N)] \quad 3.36$$

$$\mathcal{N}_{\mu VT}(r^N; N) \propto \frac{\exp(\beta\mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta\mathcal{U}(r^N)] \quad 3.37$$

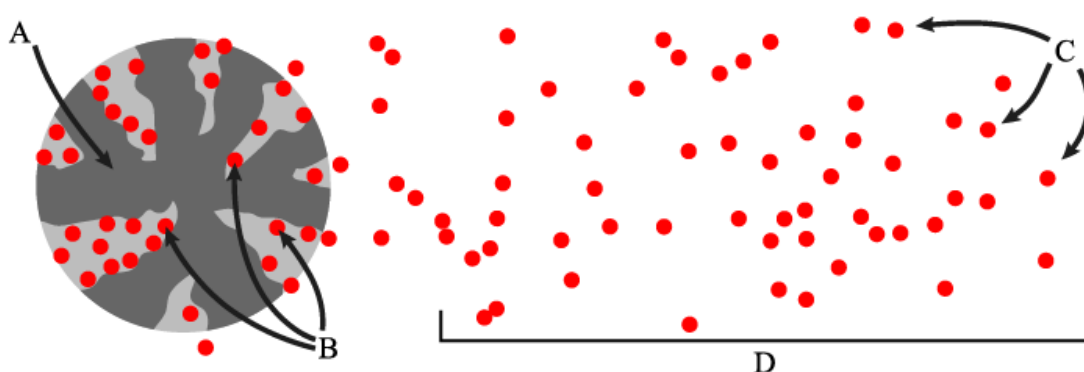
Nas quais Λ representa o comprimento de onda térmico de de Broglie.

2.4 Métodos de caracterização de estruturas porosas

A escolha de adsorventes porosos para suas diferentes aplicações requer que se tenha domínio da extensão e distribuição dessa porosidade. A sondagem desta propriedade pode ser feita em laboratório utilizando-se de microscópios de transmissão e varredura eletrônica. Contudo, estas ferramentas providenciam dados em locus a respeito dos poros. Para que se tenham informações em escala do seio cristalino, foram desenvolvidas técnicas alternativas para medição e interpretação dos dados coletados que combinam simulação computacional e métodos experimentais.

Entre as técnicas experimentais atuais, existe a dispersão de raios-x, ou nêutrons, de ângulos pequenos (do inglês, SAXS e SANS respectivamente), a calorimetria por imersão e a porosimetria por adsorção gasosa (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Como a última é a principal técnica experimental utilizada para a sondagem de estruturas porosas, seus conceitos foram usados extensivamente neste trabalho e serão abordados a seguir.

Figura 2.1: Classificações dos elementos presentes durante processos de adsorção. A: Adsorvente; B: Adsorbato; C: Adsorativo; D: Seio do fluido.



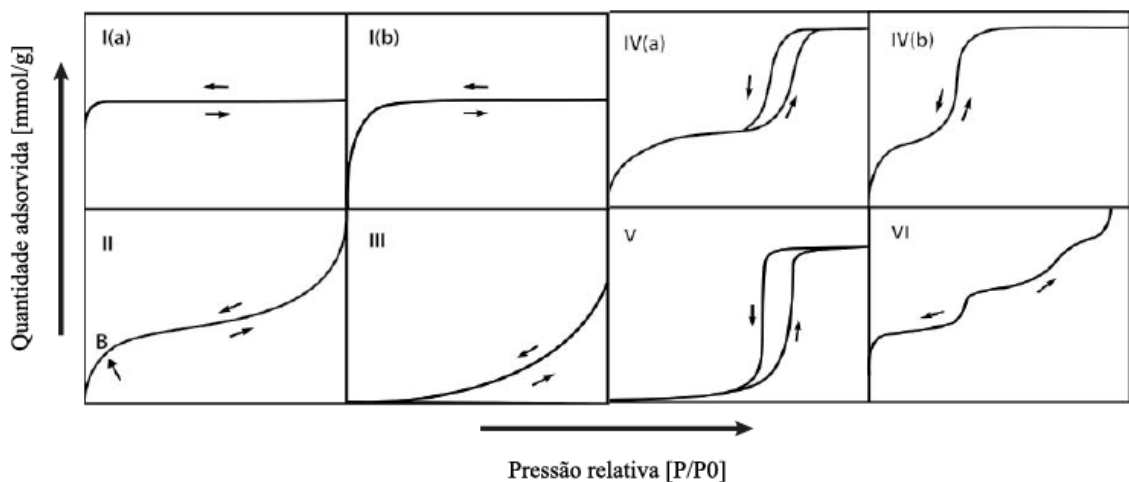
Fonte: Elaborado pelo autor.

A preparação do experimento da adsorção de gases consiste em imergir a estrutura de interesse em uma fase fluida contendo a molécula sonda que será utilizada,

comumente nitrogênio e dióxido de carbono (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). O sistema tem sua temperatura determinada e é então submetido a uma variação de pressão, variando de um valor diferencial até a pressão de saturação, na qual o potencial químico entre a fase adsorvida e o seio do fluido são os mesmos. O acompanhamento da evolução da quantidade de material adsorvido no equilíbrio como função da pressão resulta em uma isoterma de adsorção. A confecção do sistema também pode ser feita de maneira a obter uma isóbara ou isótera de adsorção.

Em estudos de adsorção física, as isotermas de adsorção são a informação experimental de maior importância, cujos gráficos plotam quantidades adsorvidas no equilíbrio em $mmol/g$ versus a pressão relativa à qual o adsorbato (figura 2.1) está submetido. Sua interpretação não é uma tarefa fácil e vários métodos surgiram motivados por conseguir boas análises. Uma avaliação qualitativa inicial é a classificação IUPAC de isotermas de adsorção que agrupa propriedades chave em seis tipos de acordo com o formato do gráfico (figura 2.2).

Figura 2.2: Classificação IUPAC de isotermas de adsorção



Fonte: Thomes et al. (2015, com adaptações)

Isotermas do tipo I(a) são características em sólidos microporosos com pouca área superficial externa, como carbonos ativados e peneiras moleculares de zeólitas. A subida acentuada logo em baixos valores de pressão relativa é consequência das fortes interações

adsorvente/adsorbato nos microporos estreitos. Já isothermas do tipo I(b) apresentam um gradiente menor, mas ainda acentuado em baixos valores de pressão relativa por ser característica em adsorventes com microporos mais largos e até mesmo mesoporos estreitos.

O tipo II ocorre durante a adsorção física da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. Seu formato se deve à adsorção em mono e multicamadas. Um pequeno gradiente no ponto B indica a formação plena de uma monocamada, enquanto a segunda subida indica a formação de multimacadas.

Isothermas do tipo III são características em sistemas nos quais há um baixo potencial de adsorção, como em polímeros orgânicos. A ausência de um ponto B torna incapaz a identificação da formação de uma monocamada e os adsorbatos aglomeram-se nos sítios mais favoráveis sobre a superfície externa de adsorventes não porosos e macroporosos.

Isothermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos, como gels óxidos, peneiras moleculares mesoporosas e adsorventes industriais. Uma característica marcante deste grupo é a ocorrência de um platô de saturação final de comprimento variável. O gráfico com dois caminhos IV(a) expressa a possibilidade de ocorrência de histerese caso a dessorção dos mesoporos não seja feita seguindo o mesmo mecanismo de condensação capilar da adsorção. Em mesoporos de tamanho menor, observam-se isothermas completamente reversíveis, IV(b), comportamento presente para adsorventes mesoporosos com poros cônicos ou cilíndricos,

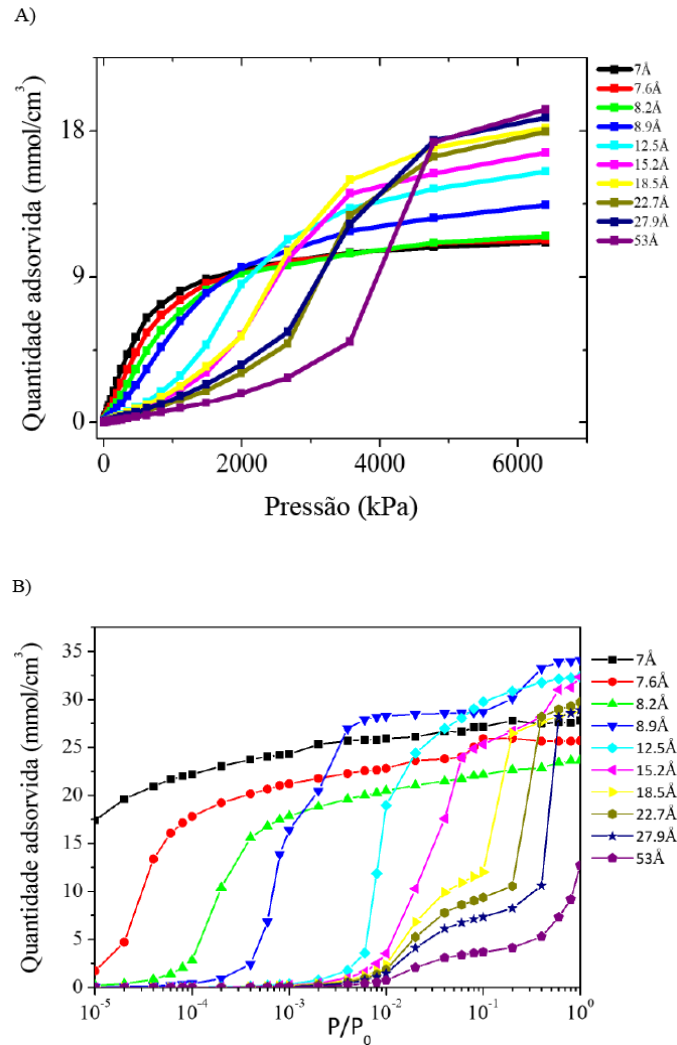
Isothermas do tipo V são representativas de sistemas com baixa energia e superfícies homogêneas detentoras de mesoporosidade. Seu comportamento a baixas pressões relativas é semelhante ao que se observa no tipo III. A diferença ocorre a altas pressões, quando a aglomeração molecular dos adsorbatos resulta no preenchimento dos poros, o que se traduz no platô de saturação observado. Esse comportamento possui ocorrência na adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos micro e mesoporosos.

Isothermas do tipo VI englobam superfícies não porosas cuja estrutura é extremamente homogênea, com cada degrau da isoterma representando a formação de uma nova camada. como observado em adsorções de argônio e criptônio em superfícies de grafite pirolítica a baixas temperaturas (THOMMES, 2015).

Métodos quantitativos para a avaliação das isothermas possibilitam extrair informações como, entre outras, a capacidade de adsorção do material, distribuição de

tamanhos de poros (do inglês, PSD) e presença de sítios com alto potencial de adsorção. Antes da sua aplicação, é preciso um modelo que represente suficientemente bem a estrutura porosa que se deseja avaliar (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

Figura 2.3: Kernels de adsorção de A) CO₂ e B) N₂ em γ – alumina



Fonte: A) Pereira (2021). B) Golçalves (em fase de pré-publicação)

Estes modelos podem incorporar a natureza amorfa do adsorvente como uma microestrutura desordenada. Levam em conta o formato, a conectividade e a composição química dos poros e introduzem incerteza na análise dos resultados. Outra abordagem é a representação do poro com uma geometria simplificada, na qual funções de distribuição estruturais representam implicitamente o caráter desordenado do sólido. Não levar em conta

características mais detalhadas pode tornar o modelo inadequado para representar o sistema, em alguns casos, mas há ganho em eficiência e conveniência durante sua solução numérica (LASTOSKIE, C. M.; GUBBINS, 2001).

O alto custo computacional e as incertezas introduzidas por modelos de geometria de poro desordenado fazem com que a grande maioria dos modelos termodinâmicos desenvolvidos para interpretar isotermas de adsorção levem em conta geometrias de poro simples. Sua representação implícita de desorganização do sólido através de funções de distribuição estruturais também é conhecida como distribuição de tamanho de poro (PSD). Esta distribuição tem elevada importância na caracterização de estruturas porosas e seu cálculo requer que se simulem várias isotermas para diferentes tamanhos de poro, formando kernels (figura 2.3). Além disso, seu cálculo requer dados obtidos experimentalmente através da adsorção gasosa e um modelo termodinâmico que se adeque ao sistema que se deseja caracterizar (LASTOSKIE, C. M.; GUBBINS, 2001).

Entre os modelos termodinâmicos desenvolvidos, sua precisão e realismo na descrição do poro são proporcionais ao seu nível de sofisticação e demanda computacional. É preciso, contudo, que sempre se leve em conta a compatibilidade do modelo com o sistema, já que um erro em sua escolha pode resultar em divergências consideráveis durante a caracterização da estrutura porosa. Esses modelos são agrupados em quatro, cujo critério leva em conta sua demanda computacional (LASTOSKIE, C. M.; GUBBINS, 2001).

O primeiro grupo, de maior demanda computacional dos quatro, engloba cálculos de simulação molecular para um poro modelo nas condições experimentais. Seu escopo compreende as simulações de Monte Carlo com ensemble grande canônico ou Gibbs. Simulações de Monte Carlo reversas também fazem parte, através das quais se interpretam dados de dispersão para determinar morfologias de poro (NICHOLSON; PARSONAGE, 1982; MCGREEVY; PUSZTAI, 1988; PANAGIOTOPOULOS, 1987).

Teorias de termodinâmica estatística vêm em seguida, com métodos como o da teoria do funcional de densidade (do inglês, DFT), cuja aplicação se encontra no cálculo de isotermas de adsorção para geometrias de poro simples, do tipo fenda, capilar ou cavidades esféricas (LASTOSKIE, C.; GUBBINS; QUIRKE, 1993; RAVIKOVITCH; HALLER; NEIMARK, 1998). Matrizes porosas e materiais porosos modelo também são descritos neste grupo através de métodos de equações integrais (MADDEN; GLANDT, 1988; ZHANG; VAN TASSEL, 2000).

O terceiro grupo engloba modelos semiempíricos, os métodos Horvath-Kawazoe (HK), os modelos Dubinin e seus derivados. São feitas considerações específicas a respeito do formato dos poros e da função distribuição que determina os seus tamanhos no adsorvente. Esses métodos levam em conta as energias de interação adsorvente/adsorbato em diferentes níveis durante o cálculo de sua isoterma teórica (HORVATH, G. AND KAWAZOE, 1983; DUBININ AND RADUSHKEVICH, 1947).

O último grupo tem por integrantes modelos termodinâmicos clássicos de adsorção baseados na equação de Kelvin e suas diferentes formas. Em um poro preenchido com condensado, se assume uma geometria específica e um balanço de forças mecânicas é feito na interface entre as fases líquida e gasosa. Isotermas modelo são geradas a partir de métodos de análise derivados da equação de Kelvin. Enquanto os métodos dos três primeiros grupos baseiam-se em cálculos energéticos de interação molecular, estes modelos fazem uma interpretação uniforme e contínua da tensão superficial do adsorbato (DEFAY, R. AND PRIGOGINE, I., 1966).

2.5 Cálculos quânticos por DFT

2.5.1 Fundamentos

A mecânica quântica é a área da ciência que traz consigo teorias capazes de descrever fenômenos e sistemas em escala atômica e com isso explicar propriedades macroscópicas. Erwin Schroedinger foi o responsável por fomentar a equação que norteia as bases da área até hoje. Em seu teorema, uma função de onda Ψ é responsável por descrever a estrutura quântica.

$$H\Psi_{x,y,z} = E\Psi_{x,y,z} \tag{2.38}$$

Nela, H representa o operador hamiltoniano e E o seu autovalor energia do sistema, sendo este único para cada forma da autofunção $\Psi_{x,y,z}$. Assim, a equação 2.38 amarra, através do H e E , as condições necessárias para se encontrar a função de onda $\Psi_{x,y,z}$ que descreverá cada partícula de um sistema molecular nas coordenadas x , y e z . Sua

resolução direta, contudo, só é possível para o átomo de hidrogênio e seus análogos de perfil hidrogenoide. Nesses casos, a complexidade de H é reduzida, já que há somente um elétron.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{elétron}} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{\text{núcleo}} \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{i=1}^{\text{elétron}} \sum_{A=1}^{\text{núcleo}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{\text{elétron}} \sum_{j>i}^{\text{elétron}} \frac{1}{r_{ij}} \quad 2.39$$

$$+ \sum_{A=1}^{\text{núcleo}} \sum_{B>A}^{\text{núcleo}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Na equação 2.39, os índices i e j , A e B referem-se a elétrons e átomos distintos respectivamente. M_A à razão de massa núcleo/elétrons, r_{ij} e r_{iA} às distâncias elétron/elétron e elétron/núcleo respectivamente, R_{AB} à distância núcleo/núcleo e Z_A e Z_B às cargas nucleares (HEHRE, 2003).

A complexidade imposta pelo hamiltoniano (equação 2.39) requer que simplificações sejam feitas para que a equação de Schroedinger tenha qualquer aplicação fora de sistemas hidrogenoides, mesmo que sejam soluções aproximadas. A grande diferença de massa entre núcleos e elétrons foi o centro da simplificação feita por Born-Oppenheimer. Como H possui termos que avaliam a atração entre as partículas, isso implica que sua movimentação é correlacionada. Quaisquer translações dos núcleos são muito mais lentas do que as dos elétrons, que por sua vez são capazes de se reajustar rapidamente como resposta. Essa lógica implica que é possível desacoplar a dependência do termo de energia cinética nuclear do movimento eletrônico e assim a energia potencial do núcleo passa a ser uma constante para uma dada geometria. (BORN, M.; OPPENHEIMER, R., 1927).

$$H_{\text{elétron}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{elétron}} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{\text{elétron}} \sum_{A=1}^{\text{núcleo}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{\text{elétron}} \sum_{j>i}^{\text{elétron}} \frac{1}{r_{ij}} \quad 2.40$$

$$H_{\text{elétron}} = T + E_{ee} + E_{ext}$$

Por fim, a simplificação torna possível a divisão do hamiltoniano em uma parte eletrônica (equação 2.40) e outra nuclear constante. Na equação simplificada, T representa a energia cinética dos elétrons, E_{ee} a energia potencial de repulsão eletrostática dos elétrons, e

E_{ext} a energia potencial de atração elétron/núcleo, conhecido como potencial externo. Assim, uma função de onda $\Psi_{r,R}$ operada por 2.40 descreve um sistema com seus N elétrons com coordenadas r na presença de núcleos com coordenadas R .

Mesmo simplificada, a equação de Schroedinger ainda não pode ser resolvida diretamente e sua solução requer um cálculo iterativo. Para tal, uma equação de onda inicial Ψ_0 é proposta e acoplada à equação 2.40 para que o cálculo do termo $E_0\Psi_0$ possa começar. No fim, a equação de onda real Ψ que descreve o sistema e seu autovalor energia E são encontrados.

A avaliação dos autovalores calculados ao longo das iterações precisa de um ponto de referência capaz de nortear de que maneira a curva de convergência se aproxima do resultado. O Princípio Variacional cumpre este papel em alguns métodos de resolução da equação 2.40. Ele afirma que qualquer autovalor E_0 resultado da utilização da autofunção Ψ_0 será sempre maior ou igual à energia mínima E que marca o fim dos cálculos. Logo, este princípio restringe a evolução dos cálculos a somente minimizar o termo $E_0\Psi_0$, nunca o maximizar. (TRZESNIAK, 2002; KOCH; HOLTHAUSEN, 2002)

A proposição de Ψ_0 requer algum critério, já que infinitas possibilidades para seu formato poderiam ser levadas em conta. Alguns métodos visam facilitar esta busca, entre eles o método DFT, do inglês, *density functional theory*. É uma teoria cujas origens se encontram nos trabalhos de Kohn (1964) e Levy (1979). Parte do princípio de que todas as propriedades de estado fundamentais de um sistema são funcionais da densidade de carga ρ (JONES, 2015). Esta propriedade expressa a probabilidade de se encontrar qualquer um dos N elétrons do sistema em um elemento de volume diferencial $d\vec{r}_1$ (KOCH; HOLTHAUSEN, 2002):

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad 2.41$$

O emprego desta variável se mostra vantajoso por simplificar o conjunto de coordenadas que compõe suas variáveis independentes. Enquanto Ψ requer a determinação da posição x , y e z de cada elétron do sistema e seus respectivos spins, ρ necessita que estas coordenadas sejam determinadas uma única vez e independe do número de elétrons

(TRZESNIAK, 2002). Caso integrada ao longo de todo o volume do sistema, fornece o número total de elétrons N :

$$N = \int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad 2.42$$

2.5.2 Primeiro e segundo teoremas da DFT

No trabalho de introdução da teoria do funcional de densidade de Kohn e Hohenberg (1964) eles notaram que, das parcelas que compõem a equação 2.40, os termos de energia cinética eletrônica T e potencial de repulsão elétron/elétron E_{ee} são independentes das configurações do sistema. A determinação de ρ está atrelada ao potencial externo E_{ext} e possibilita encontrar o hamiltoniano e sua autofunção Ψ e autovalor E . Essa constatação é o primeiro teorema da DFT.

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow E_{ext}(\vec{r}), N \rightarrow H \rightarrow \Psi \rightarrow E \quad 2.43$$

Isso possibilita expressar a energia total de um sistema real no estado fundamental como:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{ext}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad 2.44$$

Assim, a equação desta energia é escrita como um funcional da energia cinética dos elétrons $T(\rho)$, sua energia de interação eletrostática entre si $E_{ee}(\rho)$ e atração elétron/núcleo $E_{ext}(\rho)$. Contudo, a energia cinética de um sistema fictício de N elétrons, $T_s(\rho)$ não representa toda a extensão de $T(\rho)$ e uma parte residual $T_c(\rho)$ é gerada. A energia de repulsão $E_{ee}(\rho)$ vem da soma de duas parcelas: a energia de interação eletrostática de coulomb $J(\rho)$ e a energia de interação não clássica $E_{ncl}(\rho)$. Finalmente, a quarta parcela de 2.44, $E_{xc}(\rho)$, serve para aglomerar os termos desconhecidos do sistema, $T_c(\rho)$ e $E_{ncl}(\rho)$:

$$E_{xc}(\rho) = T_c(\rho) + E_{ncl}(\rho) \quad 2.45$$

O segundo teorema da DFT faz uso do princípio variacional para afirmar que E é determinada se e somente se a densidade testada ρ_0 for igual à densidade do estado fundamental ρ . Matematicamente:

$$E_0[\rho_0] \geq E[\rho] \quad 2.46$$

2.5.3 O potencial efetivo

Posteriormente, a atenção se voltou para a determinação dos dois primeiros termos da equação 2.44, T e E_{ee} . Kohn e Sham (1965) afirmaram que o determinante de Slater Θ_s de um sistema de N elétrons não interagentes possibilita o cálculo com exatidão de suas propriedades. Isso só é possível se o sistema fictício (com elétrons não interagentes) for descrito com a mesma densidade eletrônica que um sistema real (com elétrons interagentes).

$$\Theta_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \approx \Psi \quad 2.47$$

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad 2.48$$

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad 2.49$$

Na equação 2.47 os termos ϕ da matriz representam os orbitais de spin, nesse caso chamados orbitais Kohn-Sham. Sua determinação é dada pela equação 2.48, na qual \hat{f}^{KS} é o operador Kohn-Sham. Seu formato é exposto em seguida, na equação 2.49, e nela, o potencial efetivo $V_s(\vec{r})$ é responsável por traçar o ponto de convergência entre um sistema real e um fictício. Ele é capaz de fornecer uma densidade eletrônica real para um sistema fictício em seu estado fundamental.

O potencial efetivo V_s é um funcional da densidade eletrônica e é escrito de acordo com a equação 2.50. O potencial de troca correlação V_{xc} não possui forma definida e é aceito como sendo derivado da energia de troca correlação (equação 2.45).

$$V_s(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^{\text{núcleo}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad 4.50$$

2.5.4 A problemática do potencial externo e o surgimento os funcionais

A falta de definição a respeito da forma do potencial de troca correlação V_{xc} instigou o desenvolvimento de novas formas de aproximação para o seu cálculo. Cada técnica tem sua aplicabilidade limitada e é avaliada pela sua comparação com energias de correlação determinadas experimentalmente. Três grandes grupos de funcionais destacam-se atualmente, sendo eles os de aproximação local de densidade (do inglês, LDA), de aproximação do gradiente generalizado (do inglês, GGA) e os híbridos.

A aproximação local de densidade se baseia em um sistema hipotético composto por um gás de elétrons uniforme imerso em um meio positivamente carregado para que sua carga total seja neutra. Assume-se que o número de elétrons e o volume do sistema sejam próximos do infinito e assim a densidade eletrônica se mantém constante. Sistemas que encontram semelhança nesta descrição permitem a aplicabilidade deste funcional (MORGON; CUSTODIO, 1995).

A aproximação do gradiente generalizado difere da aproximação local de densidade quando assume que o sistema não é homogêneo em sua densidade eletrônica. Além de levar em conta a função densidade $\rho(\vec{r})$, também depende do gradiente da densidade de carga $\nabla\rho(\vec{r})$. Esta classe pode ser dividida em funcionais de troca e de correlação, que podem ainda ser combinados e formar um par troca/correlação. Como exemplo, a combinação entre os funcionais de troca de Becke (1992) e correlação de Perdew (1986) forma o funcional BP86.

Funcionais híbridos aproximam o sistema fictício de elétrons Khon-Shan de um sistema real através da equação 4.51. Nela, λ expressa o coeficiente de interação intereletrônica. Esta interação é tida como nula caso o seu valor seja 0 e exata caso seja 1. Em

um sistema fictício, a única parcela de E_{xc} que é possível determinar com exatidão é a de troca. A parte energética desconhecida restante, E_{xc}^{DFT} , é expressa pelas equações 4.52 e 4.53. Elas levam em conta a energia de troca de Hartree-Fock E_x^{HF} e aproximam-na de um valor esperado através do coeficiente $a = 1 - z$. O funcional B3LYP encontra-se nesse grupo, utiliza três parâmetros e combina funcionais B, LYP e de aproximação de densidade de spin local (do inglês, LSDA), como mostra a equação 4.54 (STEPHENS et al., 1994; BECKE, 1993).

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad 4.51$$

$$E_{xc} = E_x^{HF} + z(E_{xc}^{DFT} - E_x^{HF}) \quad 4.52$$

$$E_{xc} = (1 - a)E_{xc}^{DFT} + aE_x^{HF} \quad 4.53$$

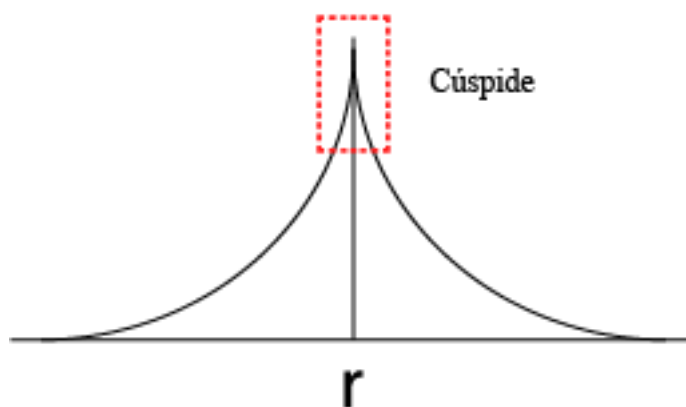
$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{LYP} \quad 4.45$$

2.5.5 Conjuntos de base

As equações que descrevem os orbitais atômicos de um sistema formam conjuntos de base. Como descrito na sessão de fundamentos, a equação de onda de Schrodinger só pode ser resolvida para sistemas de átomos hidrogenoides, situação na qual a probabilidade de se encontrar um elétron como função da distância do núcleo é ilustrada na figura 2.4. É possível observar que esta probabilidade aumenta exponencialmente à medida que se aproxima do núcleo, ponto no qual há um pico de probabilidade máxima em formato de agulha, chamado cúspide. Este perfil para a equação de onda do orbital caracteriza uma função de Slater e sua aplicação possui vantagens e desvantagens (MAGALHÃES, 2014).

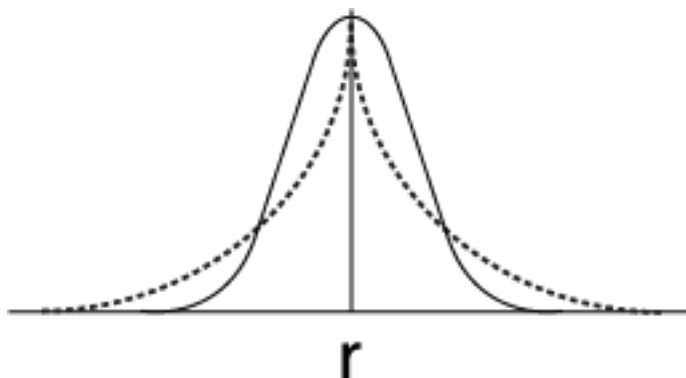
Orbitais do tipo Slater (STO) garantem alta precisão na representação dos orbitais de um átomo de hidrogênio, em um sistema mono ou di-atômico. Contudo, não são adequados para cálculos numéricos em sistemas de maior escala, já que introduzem complicações matemáticas que tornam sua convergência inviável.

Figura 2.4: Representação gráfica de uma função do tipo Slater para a probabilidade de se encontrar um elétron como função da distância ao núcleo atômico. Zona delimitada em vermelho representa a cúspide.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 2.5: Comparação entre a representação gráfica de uma STO, curva tracejada, e GTO, curva contínua.

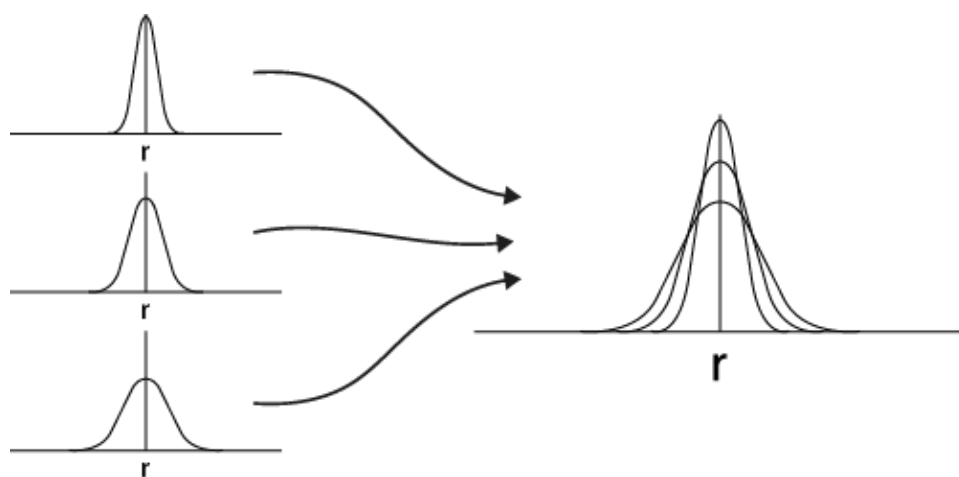


Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma alternativa à representação por STO advém de orbitais do tipo gaussiana (GTO). O gráfico de probabilidade como função da distância do núcleo dessas funções (figura 2.5) difere dos STO por não possuírem uma cúspide na origem. Isso faz com que sua capacidade de representar o átomo próximo ao núcleo seja consideravelmente reduzida. Além disso, GTO também pecam na representação do orbital à medida que este se distancia do núcleo, já que a probabilidade de se encontrar um elétron com esse distanciamento decai mais rapidamente do que na realidade (MAGALHÃES, 2014).

A possibilidade de realizar cálculos de sistemas maiores utilizando GTO individuais, chamadas primitivos, soluciona o problema matemático imposto pelos STO mas peca na precisão. Foi através da combinação entre diferentes GTO primitivos que o problema da precisão foi resolvido por Hehre, Stewart e Pople (1969). Eles conseguiram gerar um orbital que se aproximava suficientemente de um STO pela combinação de no mínimo três GTO primitivos, gerando assim um GTO contraído (CGF).

Figura 2.6: Combinação entre GTO primitivos, à esquerda, para formar um GTO contraído, à direita.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O CGF mínimo gerado foi nomeado STO-3G (figura 2.6) e este constitui um conjunto de base que possui apenas o mínimo de GTO necessários para configurar um CGF capaz de representar satisfatoriamente os orbitais atômicos ocupados. É possível, ainda, combinar CGF para aumentar a precisão da representação de cada orbital.

Grandes átomos possuem eletrosferas cujos elétrons de valência representam uma fração de todos os outros mais internos, do caroço. Como os orbitais mais externos possuem maior importância em interações químicas, é importante que sua descrição seja o mais verossímil possível, enquanto orbitais do caroço podem ter sua representação simplificada. Assim, um número maior de CGF é empregado para representar cada orbital da

valência e pode-se renunciar à precisão no caroço com menos CGF por orbital. Isso garante que a complexidade dos cálculos diminua e que sua velocidade de resolução seja otimizada.

A tendência de favorecimento de precisão a orbitais de valência pode ser observada nos conjuntos de base desenvolvidos por Pople et al., chamados *split valence*. Enquanto os orbitais do caroço são representados por um conjunto de base mínimo, a valência emprega dois ou mais CGF para descrever cada um. Os conjuntos de base 3-21G e 6-31G, por exemplo, são classificados como *double zeta*, já que seus orbitais de valência são descritos utilizando dois CGF. Já o conjunto de base 6-311G emprega três CGF, o que lhe classifica como *triple zeta*. As siglas que compõem seus nomes expressam diretamente o número de GTO utilizados para descrever o caroço e a valência da eletrosfera respectivamente. A base 3-21G emprega três GTO em cada orbital do caroço e vinte e um GTO em cada orbital da valência, sendo eles aglutinados em dois CGF. Já a base 6-311G emprega seis GTO para cada orbital do caroço e trezentos e onze GTO para cada orbital da valência, sendo eles aglutinados em três CGF (BRINKLEY; POPLE; HEHRE, 1980; DITCHFIELD; POPLE; HEHRE, 1971).

3 Metodologia

3.1 Introdução

A caracterização da γ – alumina foi composta pelo levantamento de modelos moleculares para cada uma das estruturas envolvidas, sendo elas os modelos de *cluster* e poro para a γ – alumina. Feito isso, os parâmetros de Lennard Jones para as interações entre o argônio e a γ – alumina foram levantados.

Antes que pudessem ser empregados nos cálculos de caracterização, as estruturas precisaram ser validadas para garantir resultados realistas. O modelo de *cluster* foi validado através da comparação do cálculo das energias de adsorção das moléculas com os valores da literatura. Já o modelo de poro da γ – alumina foi validado submetendo-o a uma simulação de adsorção de argônio na superfície com os parâmetros de Lennard Jones iniciais da literatura. A isoterma de adsorção obtida foi então comparada com os dados experimentais da isoterma de adsorção de argônio nas mesmas condições operacionais. Esse procedimento foi repetido alterando-se os parâmetros de Lennard Jones até que ambas as isotermas experimental e computacional convergissem. Um *kernel* de isotermas de adsorção para diferentes tamanhos de poro foi simulado e a caracterização foi feita através do cálculo da PSD. Por fim, as energias de adsorção do CO₂, metanol e DME foram determinadas através de cálculos quânticos.

3.2 Caracterização da γ -alumina

3.2.1 Estruturas

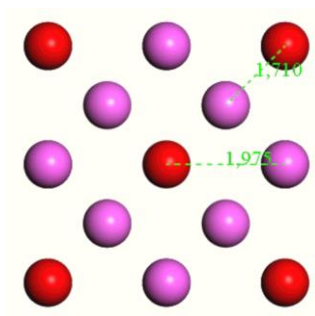
Toso (2013) elenca três passos para a determinação do tamanho de poros utilizando a simulação molecular. O primeiro passo propõe um modelo adequado para a estrutura que será caracterizada, o segundo a escolha da molécula sonda que será utilizada durante a caracterização e o terceiro define os diferentes tamanhos de poros que formarão o

kernel. Os dois últimos passos serão abordados na sessão 3.2.3. A metodologia para a confecção da estrutura é abordada a seguir.

3.2.1.1 γ – Alumina

O modelo de célula unitária proposto por Verwey (1935) foi utilizado (figura 3.1). A substância é descrita a nível estrutural molecular como tendo uma formação cristalina composta por cubos A e B dispostos de maneira regular em proporções iguais, semelhante à estrutura cristalina do cloreto de sódio. Cubos do tipo A são caracterizados pela presença de quatro íons oxigênio e quatro ou menos íons alumínio VI (sendo VI o número de coordenação). Cubos do tipo B são estruturados por quatro íons oxigênio e dois ou menos íons alumínio IV. Ao que diz respeito às proporções entre íons alumínio VI e IV, a estrutura contém 70% com a primeira coordenação e 30% com a segunda .

Figura 3.1: Célula unitária γ -alumina. Átomos de oxigênio em vermelho e átomos de alumínio em rosa.

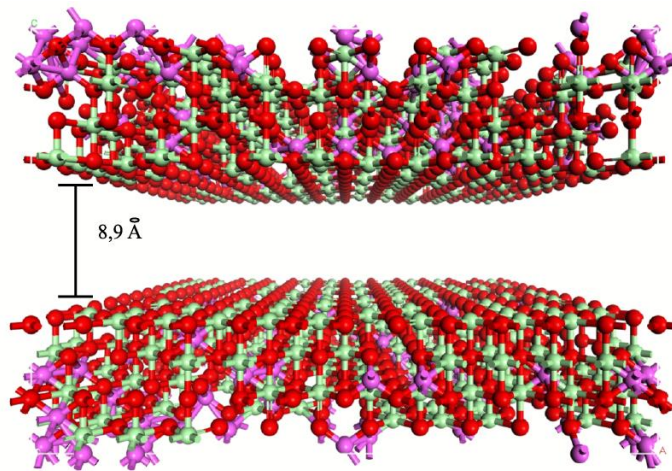


Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes de se trabalhar com os poros, a determinação de sua geometria requer que seu modelo tenha uma representação razoavelmente fiel à realidade e englobe todas as características de maior impacto durante a adsorção. Como estudado em Lucena (2010) ou ainda Azevedo (2010), o aprimoramento do modelo inicial do poro é feito progressivamente, através da comparação com a melhor aproximação possível feita antes da adição de

características estruturais complementares, como formato do poro (cilíndrico, quadrado, triangular, fenda), a heterogeneidade superficial ou ainda a interconexão entre poros.

Figura 3.2: Representação do poro de 8,9 Å. Átomos de oxigênio em vermelho, átomos de alumínio com número de coordenação IV em rosa, átomos de alumínio com número de coordenação VI em verde.



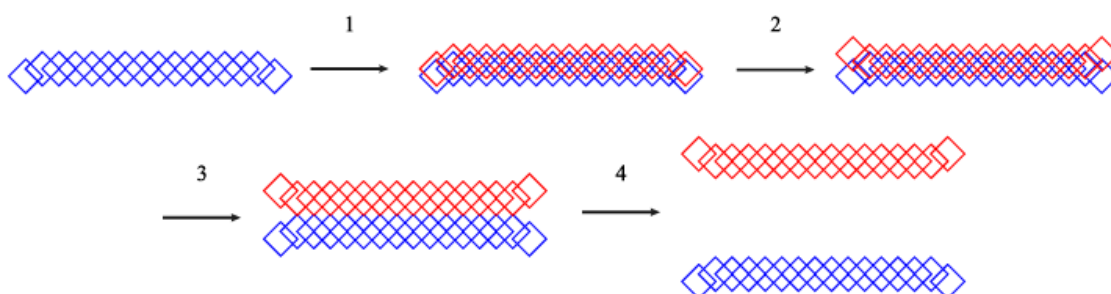
Fonte: Elaborado pelo autor.

Por mais que a γ – alumina apresente canais cilíndricos, é preciso levar em conta as limitações de precisão desta configuração quando empregada em um modelo computacional, já que ocorrem deformações substanciais da disposição dos átomos que compõem a superfície do poro, com sua transição para uma estrutura amorfa. Com isso à vista, o modelo de poro em fenda, ou mais comumente, do inglês *slit*, foi o empregado (figura 3.2), já que com esta disposição o problema da deformação é resolvido.

A primeira estrutura de γ – alumina confeccionada foi a placa. A célula unitária foi cortada na direção (1 0 0) e então foi multiplicada sobre si com alvo em uma placa com formato quadrado de dimensões 33,517 Å de lado e 6,924 Å de espessura. A proporção de cátions alumínio tetraédricos e octaédricos descrita por Verwey (1935) foi respeitada através da exclusão de átomos aleatórios. Este procedimento também garantiu que se alcançasse a ocupação dos mesmos cátions de 0,1 e 0,45 respectivamente e que se respeitasse a proporção da fórmula molecular da estrutura de Al_2O_3 . Cada um dos poros que fariam parte do *kernel* foram construídos com o auxílio do software Materials Studio 2019, desenvolvido

por Biovia. O procedimento de montagem começa com a duplicação da placa sobre si mesma. A cópia é então rotacionada em 180° em relação ao eixo perpendicular à normal da estrutura. Uma translação de 6.924 \AA , agora em direção normal à superfície, foi feita de maneira que os átomos mais externos da estrutura original e clonada ficassem perfeitamente sobrepostos. Uma translação igual ao tamanho do poro em questão finaliza o procedimento de construção (figura 3.3).

Figura 3.3: Etapas da confecção do modelo de poro. 1: Duplicação; 2: Rotação; 3: Sobreposição de superfícies; 4: Translação e ajuste de tamanho de poro.

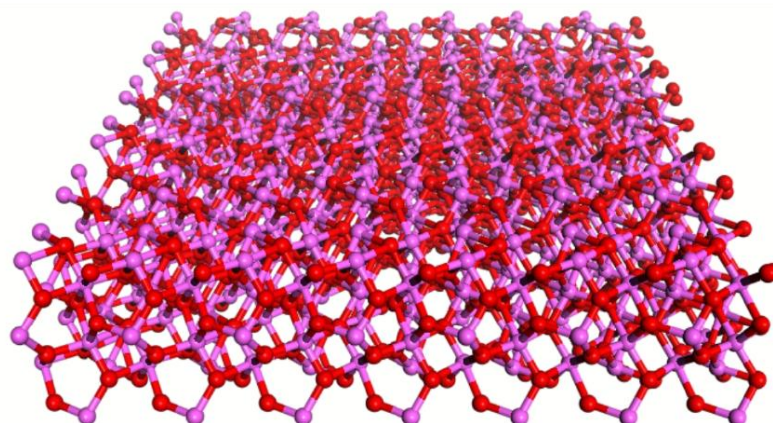


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.1.2 α - Alumina

Uma vez que o software já dispunha de um modelo de célula unitária para a α -alumina, não houve necessidade de se empregar modelos externos. Após importada, um corte da célula na direção $(1\ 0\ 0)$ foi feito, seguido de sua multiplicação com objetivo de gerar uma placa retangular de dimensões $33,3130 \text{ \AA}$ e $38,9730 \text{ \AA}$ de lado e $8,120 \text{ \AA}$ de espessura (figura 3.4). Como essa estrutura seria utilizada para cálculos de adsorção de superfície, um distanciamento de $70,0 \text{ \AA}$ entre duas dessas placas foi feito utilizando a mesma metodologia da confecção de poros descrita anteriormente.

Figura 3.4: Placa de α – alumina



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2 Obtenção dos parâmetros de Lennard Jones

As primeiras isotermas de adsorção simuladas determinaram o campo de força que seria utilizado posteriormente para os cálculos de caracterização da γ – alumina em sua PSD. Um procedimento iterativo foi realizado e uma estimativa inicial foi empregada utilizando parâmetros de Lennard Jones da literatura (RAVIKOVITCH, 1998). A isoterma simulada foi comparada com a isoterma de adsorção experimental de Matejová (2007) para o mesmo sistema físico em questão. O valor de ϵ_{sf}/k_B do campo de força inicial foi ajustado de maneira a diminuir ao máximo a diferença entre as isotermas estimada e experimental.

Para a determinação dos parâmetros de Lennard Jones do argônio, empregou-se o modelo de α – Alumina confeccionado sem distribuição de cargas. Não houve a necessidade de se levar em conta este parâmetro já que a molécula não possui interações eletrostáticas relevantes com a estrutura. Ao final, concluiu-se que as interações ϵ_{sf}/k_B sólido-fluido do campo de força deveriam ter a magnitude de 60% do documentado na literatura (RAVIKOVITCH, 1998) para o mesmo sistema.

3.2.3 Obtenção do Kernel de isotermas

Nesta etapa foram obtidos a maioria dos dados necessários para a caracterização da γ -alumina. Múltiplas isotermas de adsorção foram simuladas, uma para cada um dos poros confeccionados. Como mencionado na sessão 3.1, o primeiro passo foi a escolha da molécula sonda adequada para o procedimento. Normalmente (MARSH; RODRIGUEZ-REINOSO, 2006), se utilizam as moléculas de nitrogênio a 77K, cuja sensibilidade engloba micro e mesoporisidade; de dióxido de carbono a 273K, para microporosidades mais estreitas que o nitrogênio é capaz de detectar em virtude de restrições cinéticas à sua temperatura baixa; e argônio a 87K, para micro e mesoporosidades. Neste trabalho, em virtude de seu raios de Van der Waals e atividade difusiva, a sonda escolhida foi o argônio.

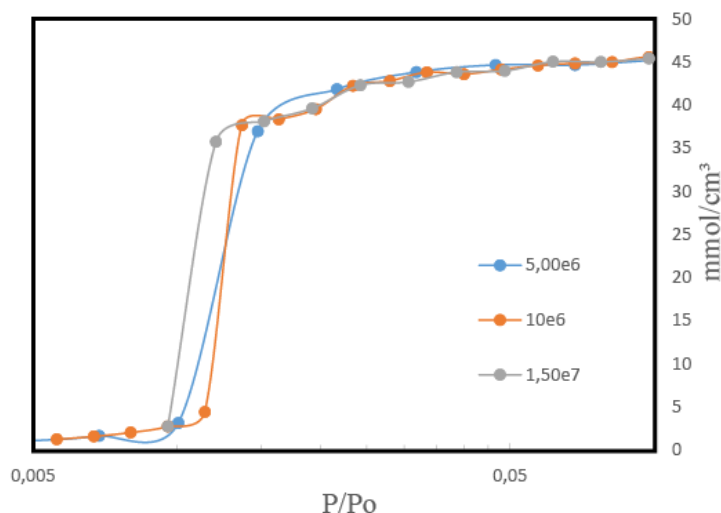
Definir o intervalo de tamanhos de poro a serem utilizados para a confecção do *kernel* antecipa o segundo passo descrito por Toso (2013). Foram utilizados os mesmos tamanhos em Å descritos em Pereira (2021): 7,0, 7,6, 8,2, 8,9, 12,5, 15,2, 18,5, 22,7, 27,9 e um poro de maior tamanho cuja isoterma ainda apresente variabilidade de dados em relação ao poro anterior. A este kernel também foi adicionado um poro de 10,2 Å, para averiguar os comportamentos de adsorção por toda a sua extensão. É importante ressaltar que estes tamanhos de poro indicam a distância centro a centro dos primeiros átomos de suas superfícies internas.

O segundo passo define o poro de maior tamanho do grupo escolhido. Este valor é conhecido como janela de confiabilidade, e define um tamanho responsável por representar toda a região na qual as isotermas tornem-se linearmente dependentes. Este valor indica o limite para a ocorrência de poros sem comportamentos de adsorção na superfície, já que dali para frente os adsorbatos não interagem mais com ambas as suas superfícies (DAVIES et al., 1999). Assim, o valor para o maior tamanho de poro foi 53 Å (PEREIRA, 2021).

Para o cálculo das isotermas de adsorção, o módulo *Sorption* do software foi empregado e o método metropolis, ou de Monte Carlo, foi utilizado para cada um dos cálculos. O intervalo de pressão ao qual o argônio foi submetido variou de um valor

diferencial de 0,0010 kPa à sua pressão de saturação a 87K, 98,2236 kPa (STEWART; JACOBSEN, 1989).

Figura 3.5: Diferenças na precisão das isotermas simuladas para diferentes passos de equilíbrio no poro de 8,9 Å.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além da temperatura e pressão, o método metropolis também requer que se defina a extensão de sua progressão de cálculo, ou, o número de passos de equilíbrio. O poro de 8,9 Å foi utilizado em simulações com 5e6, 10e6, 15e6 de passos para que se identificasse o ponto no qual a isoterma calculada não teria mais sua forma consideravelmente afetada pelo aumento do número de iterações (figura 3.6). A precisão ganha nos cálculos com 10e6 e 15e6 não compensa a perda no tempo ocasionada pelo aumento na demanda computacional, já que os resultados obtidos a partir dos 5e6 passos de equilíbrio se mostraram precisos o suficiente, em combinação com 5e6 passos de produção. Por fim, além do campo de força definido na sessão 3.4, os últimos parâmetros de cálculo definidos foram as distâncias de cutoff para interações eletrostáticas e de Van der Waals, ambas definidas como 16 Å.

3.2.4 Cálculo das PSD

Com o *kernel* de isotermas de argônio calculadas, a próxima etapa é utilizar estes valores, em conjunto com isotermas determinadas experimentalmente, para se encontrar a função distribuição de tamanho de poro da γ - alumina, caracterizando-a. Para tal, os dados obtidos pela porosimetria de adsorção de argônio nas mesmas condições operacionais foram utilizados nos cálculos. Estas propriedades são correlacionadas matematicamente pela equação integral de adsorção (DAVIES et al., 1999), com o formato:

$$N(P_i) = \int_0^{\infty} \rho(w, P_i) f(w) dw \quad i = 1 \dots n \quad 3.1$$

Nela, $N(P_i)$ [mmol/g] representa a isoterma de adsorção simulada na pressão P_i , a qual se deseja aproximar da determinada experimentalmente, $\rho(w, P_i)$ [mmol/cm³] expressa a densidade de adsorção simulada pertencente ao *kernel* em um poro de tamanho w e $f(w)$ [cm³/g Å] é a função distribuição de tamanho de poro. Como um *kernel* foi feito, a equação engloba todas as isotermas simuladas em cada poro, sendo o subscrito i responsável por identificá-las e a variável n o número total de poros.

O procedimento de cálculo visa aproximar ao máximo possível a isoterma simulada, determinada pela equação 3.1, da isoterma experimental através da manipulação da função $f(w)$. Para tal, o método de cálculo de erro dos mínimos quadrados não negativos foi utilizado, com o formato:

$$erro = \sum \left(N_{Exp}(P_i) - N_{Sim}(P_i) \right)^2 \quad 3.2$$

É preciso, contudo, que se amarre a liberdade de resolução dos cálculos computacionais através da inclusão de restrições adicionais à equação do erro residual. A intenção é garantir que os resultados obtidos sejam mais suaves e realistas, tendo em vista que materiais reais são mais inclinados a exibir uma distribuição contínua de tamanhos de poro centradas em poucos poros dominantes (DAVIES et al., 1999). Tal procedimento de restrição

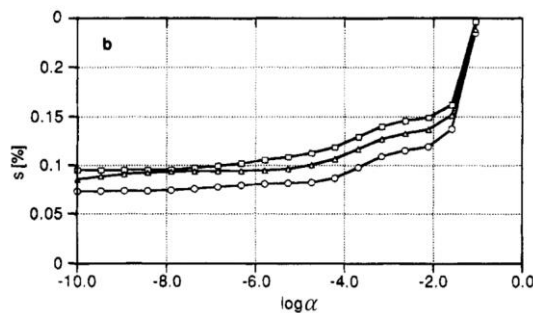
para suavização é introduzido e detalhado por Wilson (1992) como regularização. Com isso em mente, a equação do erro residual assume a forma:

$$erro = \sum_{i=1}^n (N_{Exp}(P_i) - N_{Sim}(P_i))^2 + \alpha \sum_{j=1}^m (f''(w_j^*))^2 \delta H_j \quad 3.3$$

O primeiro termo mede o quão distante a isoterma calculada está da isoterma experimental pela soma dos quadrados dos erros. A nova parcela da equação introduz o termo de suavização como função da segunda derivada de f , nesse caso, a função PSD definida na equação 1. Seu objetivo é medir o grau de suavidade de f através das somas das variações nas inclinações da função, matematicamente, as somas dos quadrados das derivadas segundas dos diferentes intervalos da PSD. O somatório é multiplicado pelo novo parâmetro α , um escalar positivo independente responsável por determinar a intensidade da suavização da PSD.

O coeficiente de suavização, α , introduz um *trade-off* para os diferentes extremos que seu valor pode assumir. Caso grande, maior importância é depositada em reproduzir uma PSD mais suave do que uma que reproduza precisamente os dados. Em contrapartida, caso pequeno, reproduzir dados com precisão leva maior ênfase do que resultados com grande suavidade.

Figura 3.6: Variação do erro médio quadrado para diferentes valores de α .



Fonte: Jagiellot (1994, com adaptações).

A determinação do valor ideal para o valor do coeficiente de suavização é descrita por Wilson (1992) como sendo subjetiva e diferentes valores de α , encontrados por

diferentes métodos, podem resultar em PSDs substancialmente diferentes. O método escolhido para tal foi o da curva em L (figura 3.7). Nesta abordagem, um gráfico do erro obtido para o ajuste dos dados usando diferentes coeficientes de suavização é plotado. No começo da curva, a variação do erro é frequentemente desprezível, contudo, uma súbita variação positiva na inclinação da curva indica o ponto crítico para o qual se adota o α em questão (JAGIELLOT, 1994), como pode ser observado na figura 3.7, para valores da abscissa a partir de aproximadamente -4.

A derivada segunda da função PSD no termo de suavização da equação 3 pode ser aproximada com o auxílio da fórmula de diferenças finitas:

$$f''(w_j^*) = \frac{\frac{f(w_{j+1}^*) - f(w_j^*)}{\frac{1}{2}\delta w_{j+1} + \frac{1}{2}\delta w_j} - \frac{f(w_j^*) - f(w_{j-1}^*)}{\frac{1}{2}\delta w_j + \frac{1}{2}\delta w_{j-1}}}{\frac{1}{2}\delta w_{j+1} + \frac{1}{2}\delta w_j} \quad 3.4$$

Alguns valores extras são necessários para a realização da aproximação.

Wilson (1992) define as grandezas como sendo:

$$f(w_0^*) = 0 \quad 3.5$$

$$\delta w_0 = \delta w_1 \quad 3.6$$

$$f(w_{m+1}^*) = 0 \quad 3.7$$

$$\delta w_{m+1} = \delta w_m \quad 3.8$$

Dada a devida atenção ao termo de suavização da equação do erro residual, o foco volta agora à equação integral de adsorção. Para as seguintes abordagens, sua escrita em forma matricial é conveniente por ser compacta e por facilitar a interpretação:

$$N = AWf \quad 3.9$$

$$N = (N(P_i))_{i=1\dots n} \quad 3.10$$

$$A = (\rho(w_j^*, P_i))_{i=1\dots n, j=1\dots m} \quad 3.11$$

$$W = \text{diag}(\delta w_j)_{j=1\dots m} \quad 3.12$$

$$f = (f(w_j^*))_{j=1\dots m} \quad 3.13$$

Assim, conhecendo-se os valores da matriz *kernel* A , o procedimento de cálculo busca determinar os valores para a matriz vetor PSD, f , que aproximem ao máximo possível os valores da matriz vetor isoterma simulada, N , dos valores da isoterma experimental N_{exp} .

Ao avaliar as implicações matemáticas desta composição, a expressão 9 induz à formação de um sistema linear com n equações e m incógnitas. De maneira a evitar que um sistema com infinitas soluções venha à tona, a restrição de que m é menor ou igual a n é obrigatória. Em outras palavras, o número de intervalos de quadratura dividindo a PSD precisa ser menor ou igual ao número de pontos compondo a isoterma experimental disponível.

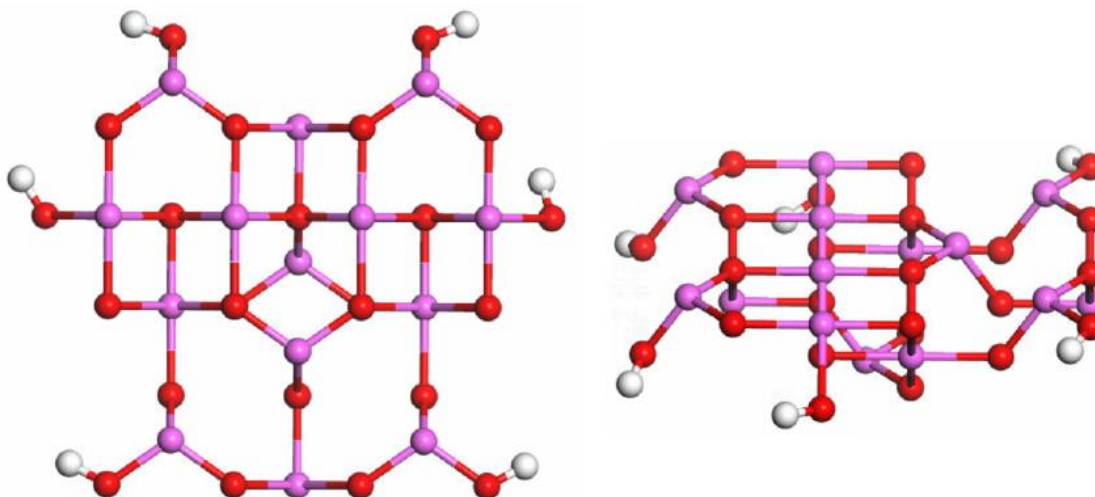
Os dados experimentais para a isoterma de adsorção foram obtidas através da porosimetria de adsorção do argônio para as mesmas condições operacionais simuladas, com 61 pontos de pressão experimental. O *kernel* realizado dispõe de 11 isotermas para diferentes valores de w , o que implica, assim, em uma família de 61 isóbaras de 11 pontos cada, o que irá compor a matriz *kernel* A . É importante ressaltar que nessa situação, o número de intervalos de quadratura, 10, é menor do que o número de pontos compondo a isoterma experimental, o que garante o cumprimento da exigência de que m é menor ou igual a n .

Com as matrizes devidamente definidas e aplicadas à equação 9, o modelo matemático é então submetido a uma rotina de cálculo computacional de maneira a reduzir ao mínimo possível o erro obtido através do cálculo da equação 3 e encontrar os melhores 11 pontos possíveis que compõe a matriz vetor PSD, f . O algoritmo de regressão linear com parâmetros não negativos disponível em MATLAB 7.0 (The MathWorks, Inc.) foi utilizado para a deconvolução do sistema de equações.

3.3 Determinação das energias de adsorção

3.3.1 Cluster de γ – alumina

Figura 3.7: Modelo de cluster para γ -alumina. Átomos de oxigênio, alumínio e hidrogênio representados por esferas de cor vermelha, rosa e branca respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A segunda estrutura de γ -alumina confeccionada foi o *cluster* (figura 3.8) que seria utilizado para os cálculos das energias de adsorção das moléculas envolvidas na reação de conversão de CO₂ a DME. A célula unitária utilizada na sessão 3.2.1.1 foi multiplicada cinco vezes em todas as direções cartesianas de maneira que a extensão de todos os seus átomos no espaço pudesse compreender a estrutura que seria feita de acordo com o modelo proposto por Prates (2017). Para expor uma proporção satisfatória de cátions alumínio em ambas as suas conformações octaédrica e tetraédrica, a estrutura foi cortada na direção (1 1 0). Por fim, átomos de alumínio e oxigênio foram removidos pontualmente até que a estrutura fosse reproduzida.

3.3.2 Simulações de adsorção utilizando Gaussian

Para que os adsorativos tivessem suas energias de adsorção calculadas, suas estruturas moleculares não simplificadas e o modelo de *cluster* da gama alumina foram utilizados em conjunto. Suas energias foram medidas em diferentes configurações: Uma com o sistema formado pelos adsorativos e o *cluster*, outra somente com o *cluster* e uma para cada adsorativo em sua conformação pós otimização. Este procedimento determinou a energia de adsorção de cada adsorbato indiretamente, seguindo a fórmula:

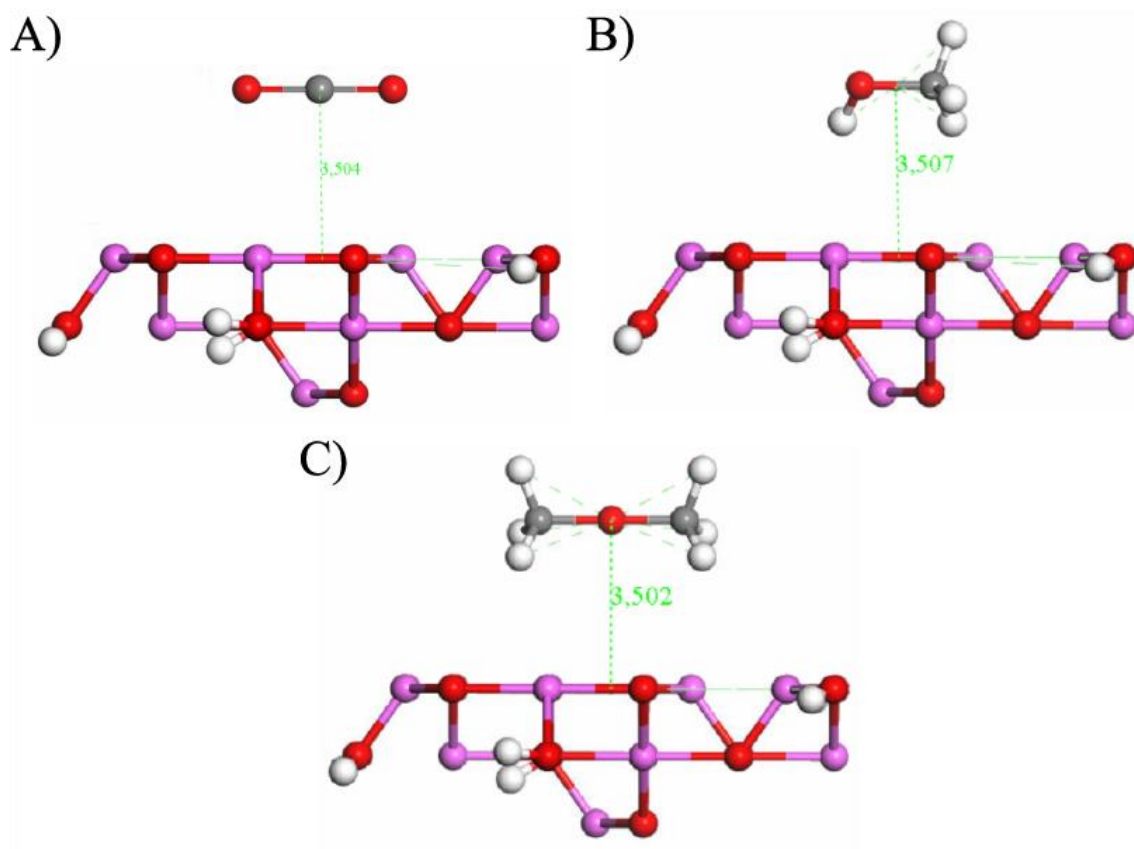
$$EA_{\text{Ads}} = E_{\text{Cl+Ads}} - (E_{\text{Cl}} + E_{\text{Ads}}) \quad 3.14$$

Nela, EA_{Ads} representa a energia de adsorção, $E_{\text{Cl+Ads}}$ a energia total do sistema *cluster* + adsorativo, e a parcela $E_{\text{Cl}} + E_{\text{Ads}}$ a soma das energias individuais das estruturas envolvidas, *cluster* e adsorativo respectivamente.

A determinação destes valores foi feita inteiramente utilizando cálculos quânticos pela teoria do funcional de densidade (do inglês, DFT). O sistema responsável por representar a adsorção foi feito pelo posicionamento dos adsorativos a 3,5 Å do centroide da superfície do cluster, como mostra a figura 3.9.

O cálculo da energia de adsorção, contudo, requer que o sistema esteja disposto em seu estado de menor energia, já que quando adsorvido, o sistema encontra-se em equilíbrio químico. Para observar a evolução do sistema de sua configuração inicial até esse estado energético, simulações de otimização geométrica foram realizadas. O funcional escolhido foi o híbrido B3LYP e o conjunto de base duplo zeta 6-31G(d). O método de cálculo utilizado emprega cálculos iterativos em ninho. Isso quer dizer que cada ponto de evolução do sistema até sua convergência sofre também iterações, chamadas ciclos SCF, que garantem, para aquela disposição, a menor energia.

Figura 3.8: Sistemas iniciais de adsorção em *cluster* de γ -alumina para A) CO₂; B) Metanol; C) DME.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para observar a evolução do sistema com maior velocidade, o número máximo de 2000 ciclos SCF foi empregado, com tolerância de convergência de $1e-6$ hartree. Como última consideração, as posições dos átomos constituintes do *cluster* foram fixadas. Isso foi feito para garantir que os adsorptivos interagissem com os sítios de adsorção presentes na estrutura inicial do *cluster* sem que houvesse sua deformação.

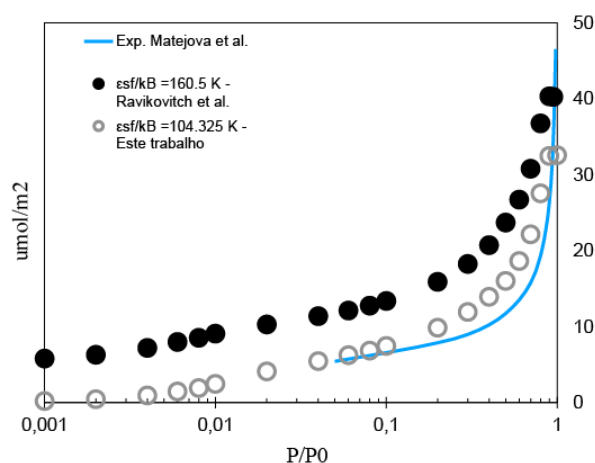
Atingido o estado de equilíbrio, as conformações obtidas tiveram suas energias medidas. Cálculos de medição energética foram realizadas com os mesmos parâmetros das otimizações de geometria feitas para a investigação da conformação do sistema no estado de equilíbrio.

4 Resultados

4.1 Caracterização da gama-alumina

4.1.1 Parâmetros de Lennard Jones

Figura 4.1: Isotermas de adsorção simuladas para diferentes valores de $\epsilon sf/kB$ em comparação com a isoterma experimental de Matejova et al.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 4.1 mostra o impacto que o processo de ajuste do parâmetro $\epsilon sf/kB$ teve. É possível observar que a primeira isoterma simulada ($\epsilon sf/kB = 160,5 K$) com os valores da literatura de Ravikovitch (1998) se distancia substancialmente do almejado, a isoterma experimental de Matejová (2007). Feita a otimização, a isoterma final empregou o valor de $\epsilon sf/kB = 104,325 K$, o qual representa 60% do valor utilizado inicialmente e gerou uma curva que se aproxima satisfatoriamente da desejada, com alta precisão a altas pressões e nos pontos iniciais, se distanciando levemente na zona de inflexão.

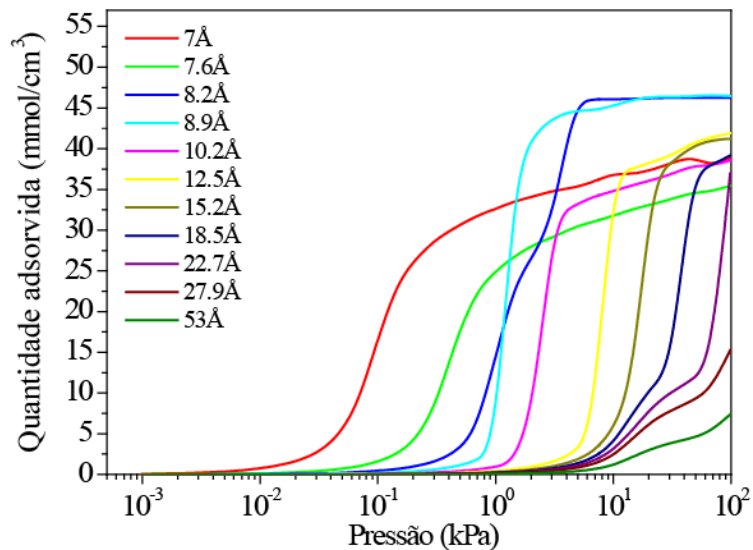
Tabela 2: Parâmetros de Lennard Jones para interações fluido/fluido e sólido/fluido utilizados.

| Interação | σ , Å | $\frac{\epsilon}{\kappa_B}$, (K) | Referência |
|--|--------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Ar – Ar | 3,358 | 111,9 | Ravikovitch, 2006 |
| Ar – O (Al ₂ O ₃) | 3,100 | 160,5 | Ravikovitch, 2006 |
| Ar – O (Al ₂ O ₃) | 3,100 | 104,3 | Estimado de Ravikovitch |

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Kernel de gama alumina

Figura 4.2: Kernel de isotermas de γ – alumina a 87K (atualizar com kernel novo)



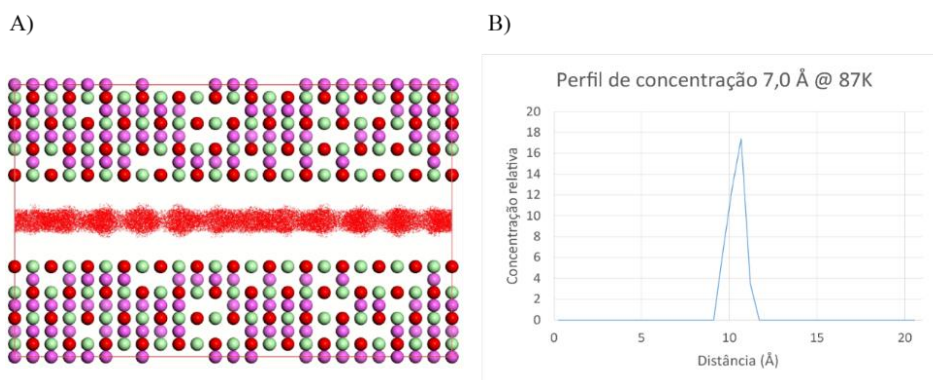
Fonte: Elaborado pelo autor.

O kernel obtido é plotado na figura 4.2. Ao comparar o observado para o poro de 7,0 Å com os trabalhos de adsorção de CO₂ e N₂ de Pereira (2021) e Gonçalves (em fase de pré-publicação) respectivamente, seu comportamento se assemelha por ser o poro a

começar o processo de adsorção nas menores pressões do experimento, nesse caso, aos $4,6 \times 10^{-3}$ kPa.

O mapa de densidade de ocupação revela uma preferência dos adsorbatos em visitar somente o centro do poro (figura 4.3A), o que é traduzido pelo perfil de concentração pela formação de uma única camada de adsorção (figura 4.3B). A quantidade máxima adsorvida, $38,8 \text{ mmol/cm}^3$, destaca-se por ser maior que os poros de maior tamanho, 7,6, 22,6, 27,9 e 53,0. Isso ocorre em virtude do tamanho de poro, o menor do kernel, que aumenta a razão mmol/cm^3 em comparação com os poros maiores e esse comportamento também é observado nas adsorções de N_2 .

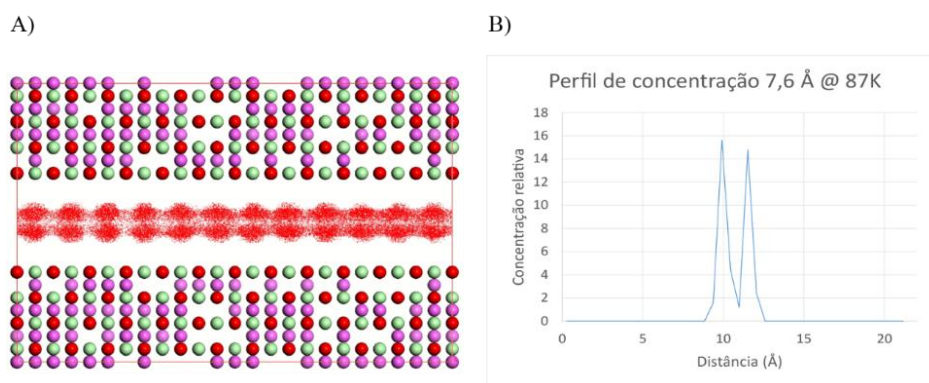
Figura 4.3: Poro de 7,0 na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O poro de 7,6 Å começa sua adsorção aos $4,6 \times 10^{-2}$ kPa, valor maior que o poro anterior. Sua quantidade adsorvida foi de $35,4 \text{ mmol/cm}^3$, menor que o poro anterior e condizente com o comportamento observado na adsorção de N_2 . O mapa de densidade de ocupação (figura 4.4A) revela o início da formação de uma dupla camada de adsorção, já que não há a separação total entre ambas, evidenciado com mais clareza pelo contato entre os dois picos no perfil de concentração (figura 4.4B). A grande eletronegatividade dos oxigênios da superfície do poro faz com que haja clara preferência pelos sítios de adsorção entre eles, alguns dos quais possuem alumínio octaédricos, o que ocasiona a formação de aglomerados nessas posições.

Figura 4.4: Poro de 7,6Å na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração.

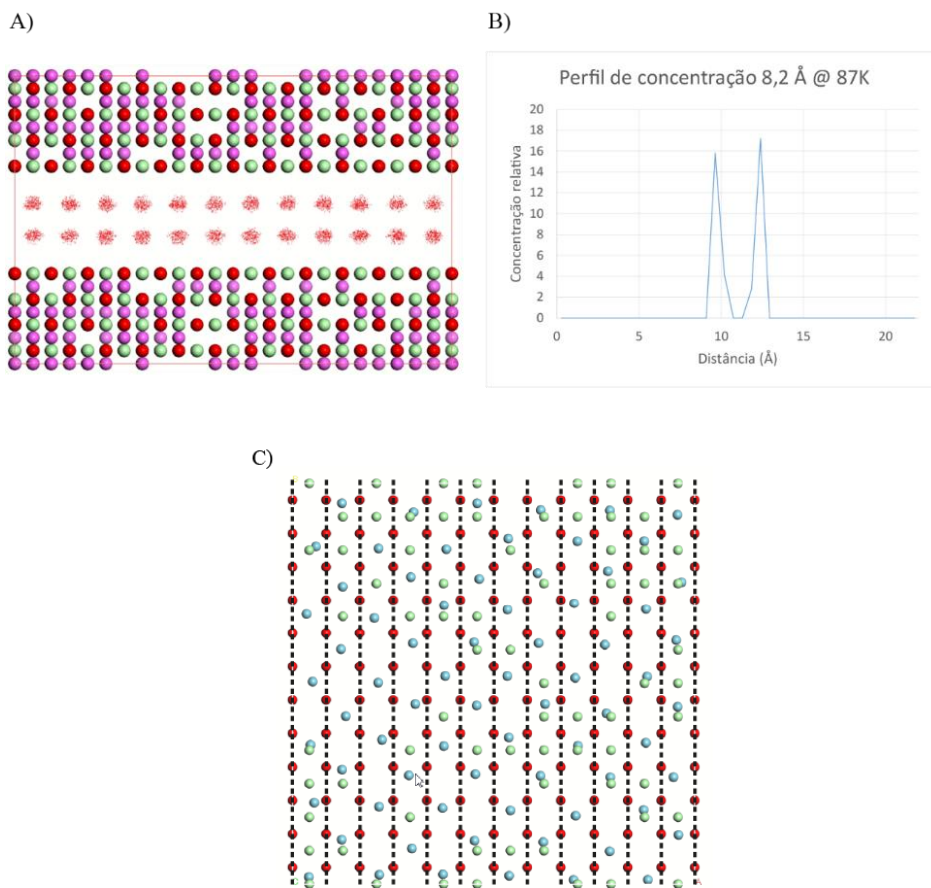


Fonte: Elaborado pelo autor.

Aos 8,2 Å, a adsorção começa em 0,2 kPa e a quantidade máxima adsorvida atinge os 46,2 mmol/cm³. Esse valor representa o segundo maior observado em todos os outros poros e destoa da tendência observada nas isotermas de adsorção de N₂ e CO₂, nas quais este poro atinge valores de adsorção inferiores à maioria dos outros devido à ausência de formação de múltiplas camadas. No kernel de N₂, este poro só supera o valor de adsorção do poro de 53,0 Å, enquanto no kernel de CO₂, a quantidade adsorvida encontra-se muito próxima ao observado para os dois poros anteriores, sendo os três os detentores das menores quantidades adsorvidas.

O mapa de densidade de ocupação (figura 4.5A) revela a formação de uma clara dupla camada de adsorção, com aglomerados de adsorventes precisamente posicionados entre os átomos de oxigênio. A figura 4.5C retrata uma vista superior do mesmo sistema, com o adsorbato precisamente posicionado entre as fileiras verticais (delimitadas pelas linhas pontilhadas) de oxigênios. Ao avaliar os quadrantes formados por quatro átomos de oxigênio, caso haja um átomo de alumínio disponível, adsorbatos se deslocam para as suas proximidades, ilustrando a interação atrativa entre eles. Esse comportamento para o tamanho de poro avaliado não é observado nos kernels de N₂ e CO₂ muito provavelmente em razão da esfericidade do argônio. A maior capacidade de empacotamento facilita a formação da dupla camada e o destaque deste poro pela grande capacidade de adsorção.

Figura 4.5: Poro de 8,2Å na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração. C) Vista superior do poro com esferas azuis representado moléculas de argônio, vermelhas átomos de oxigênio e verde átomos de alumínio.

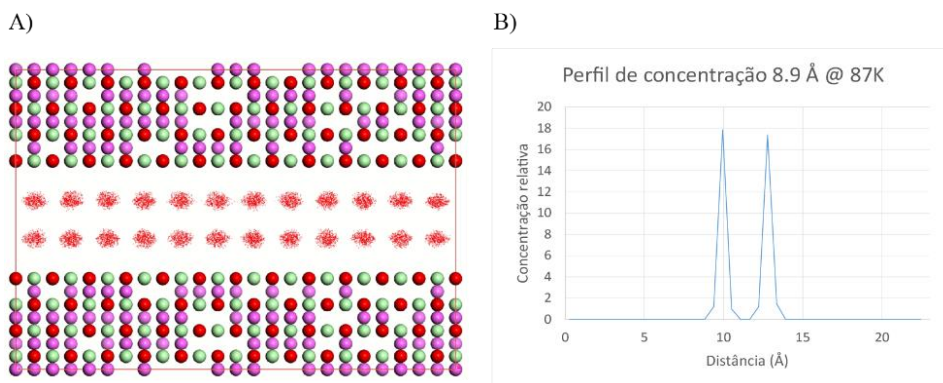


Fonte: Elaborado pelo autor.

O poro de 8,9 Å começa a adsorver aos 0,46 kPa e se assemelha ao poro anterior pelo alto valor de adsorção, atingindo 46,4 mmol/cm³. Este marca o máximo obtido para todos os poros deste kernel e essa tendência se assemelha ao observado no kernel de N₂, no qual este tamanho também possibilita a maior adsorção. Esse comportamento não é observado no kernel de CO₂, pela sua menor capacidade de empacotamento, e é justificado através da análise do mapa de densidade de ocupação (figura 4.6A). Com comportamento quase idêntico ao poro de 8,2 Å, formam-se duas camadas com clara preferência pelos sítios de adsorção entre os átomos de oxigênio, diferenciando somente pela quantidade máxima

ocupada em cada sítio. A definição das camadas é observada com clareza no perfil de concentração (figura 4.6B), com a ida de ambos os picos até o valor nulo.

Figura 4.6: Poro de 8,9Å na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração.

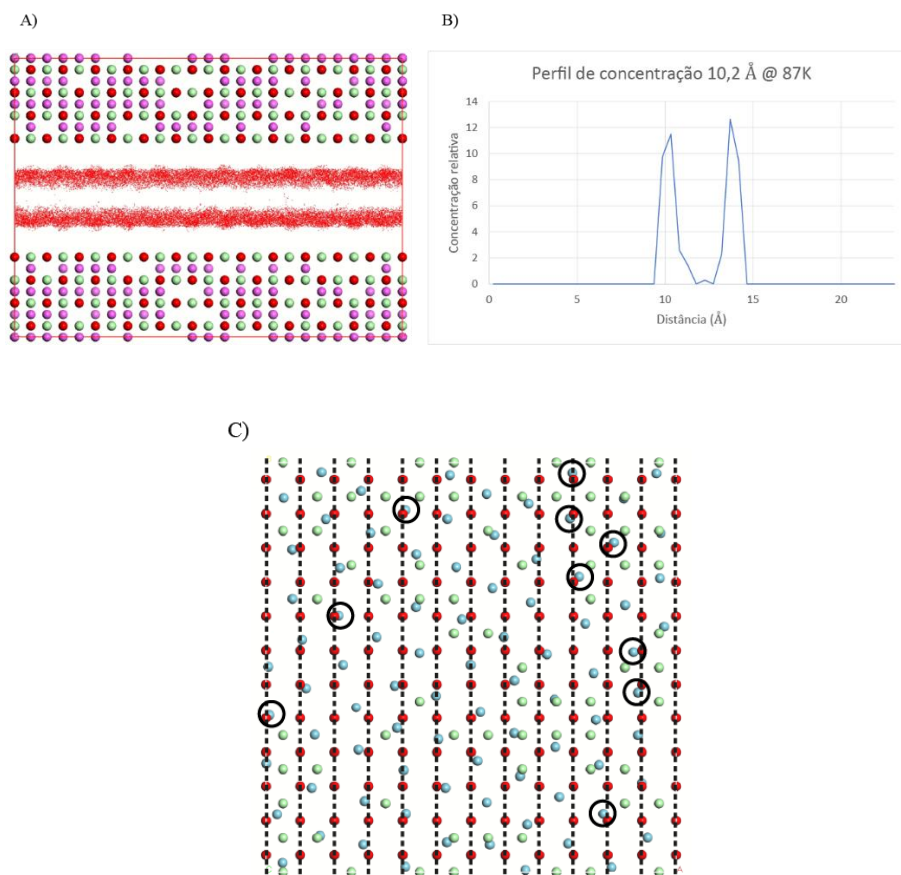


Fonte: Elaborado pelo autor.

Normalmente, as curvas das isotermas não se cruzam, e é isso que se observa para todas as outras nove deste kernel. Contudo, este poro apresenta adsorção que responde mais intensamente aos incrementos de pressão na faixa dos 0,01 a 0,15 de pressão relativa do que o poro anterior (figura 4.1). Este comportamento também é observado para os mesmos poros no kernel de N₂.

Aos 10,2 Å, a adsorção começa quando a pressão atinge os 0,16 kPa e atinge o terceiro maior valor deste kernel, atingindo 38,53 mmol/cm³. Neste poro, o comportamento de grande organização em preferência pelos sítios entre os oxigênios, observado nos dois anteriores, se perde. A figura 4.7A mostra a formação de, novamente, uma dupla camada de adsorção, mas uma maior dispersão nos sítios visitados pelo adsorbato. Ainda há grande definição nos limites de cada camada (figura 4.7B), contudo, a queda na energia de interação entre cada adsorbato e ambas as superfícies do poro faz com que a maior proximidade com átomos de oxigênio da superfície se torne viável. Isso é observado na figura 4.7C, com a maioria dos adsorbatos preferencialmente posicionados entre as fileiras de oxigênios, mas algumas ocorrências de sobreposições com oxigênios (circulado).

Figura 4.7: Poro de 10,2Å na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração.



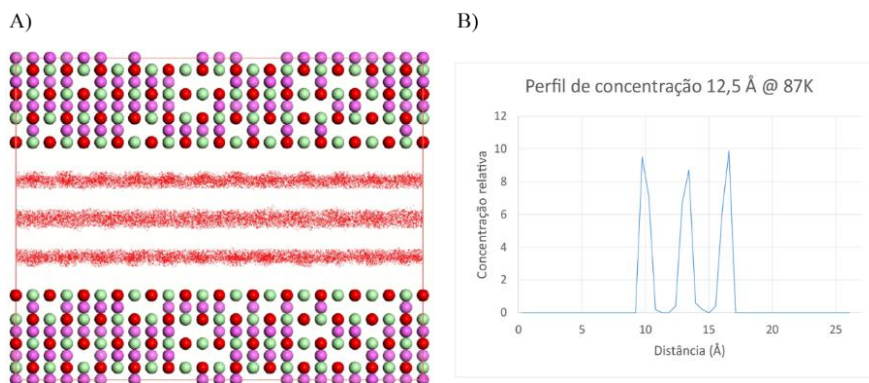
Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o tamanho chega aos 12,5 Å a adsorção começa aos 0,7 kPa e sua capacidade de adsorção atinge 41,9 mmol/cm³. Este valor é o terceiro maior, ainda que expressivamente menor que o observado anteriormente. Isso ocorre porque a partir deste tamanho, incrementos fazem com que as interações de Lennard-Jones entre os adsorventes e à superfície oposta ao sítio adsorvido começam a decair, ainda que ligeiramente.

O maior espaço também proporciona a formação de uma terceira camada (figura 4.8A), sendo todas com definição clara, como mostram os três picos do perfil de concentração (figura 4.8B) indo até o valor nulo. Também é possível notar que a restrição de adsorção somente entre oxigênios diminui perceptivelmente tanto na nova camada, que não

apresenta o perfil preferencial observado nos outros poros, quanto nas camadas mais próximas à superfície, com preferência quase imperceptível.

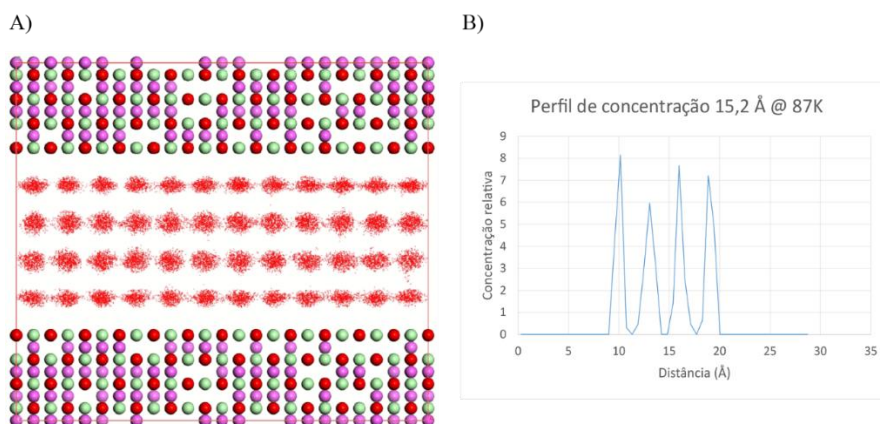
Figura 4.8: Poro de 12,5Å na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

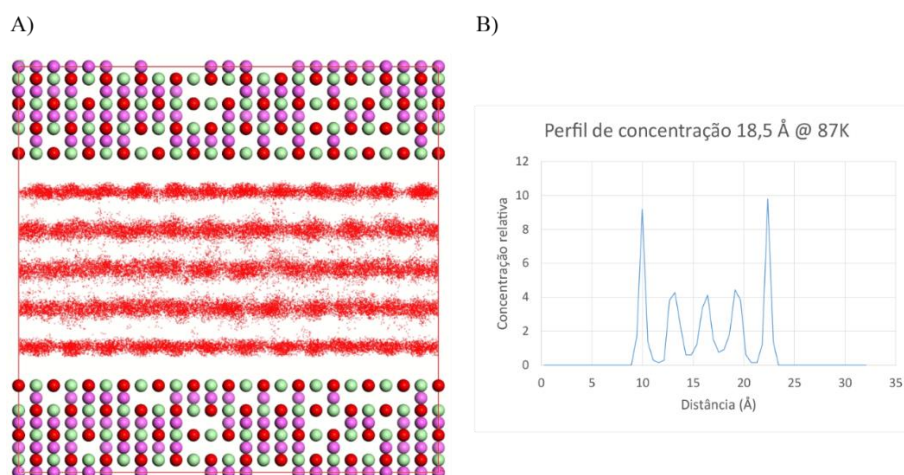
Aos 15,2 Å, a adsorção começa aos 0,9 kPa e o valor máximo adsorvido é de 41,2 mmol/cm³. Numericamente, uma diferença bem sutil em relação ao poro anterior, contudo sua ocupação difere através da formação de uma quarta camada (figura 4.9A). Com a maior aproximação dos picos de concentração relativa (figura 4.9B), este é o último poro com definição máxima entre camadas, já que ainda assim atingem o valor nulo em suas bases. Além disso, a preferência pelos sítios entre oxigênios retorna visivelmente em todas as camadas deste poro. A diferença de intensidade das interações de Lennard-Jones é perceptível pelo formato dos aglomerados de argônio nas primeiras e segundas camadas. A maior proximidade com os sítios de adsorção faz com que as camadas mais próximas formem aglomerados mais compactados no eixo y em comparação com o formato circular observado nas camadas sobrepostas a estas.

Figura 4.9: Poro de 15,2Å na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.10: Poro de 18,5Å na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração.

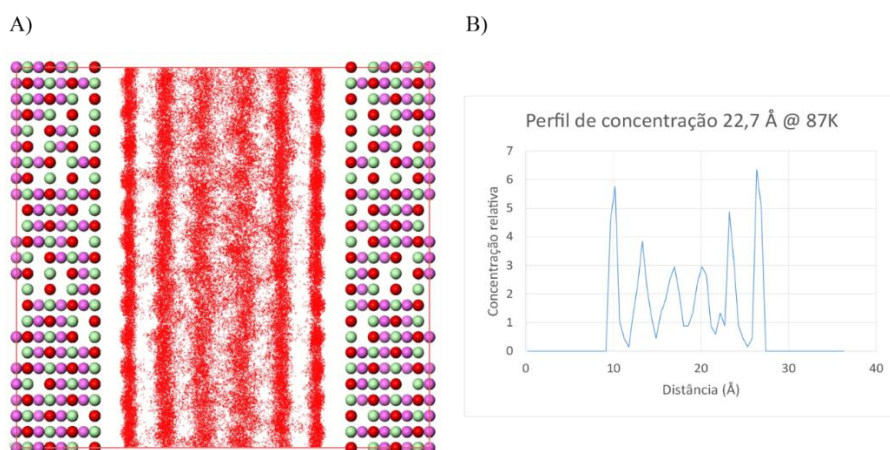


Fonte: Elaborado pelo autor.

O próximo poro, de 18,5 Å, adsorve a partir dos 0,9 kPa e é capaz de atingir a adsorção máxima de 39,2 mmol/cm³. Novamente, uma queda sutil, mas com diferenças substanciais na organização de adsorção. Agora se formam cinco camadas (figura 4.10A) e os aglomerados de argônio formados já não possuem a mesma definição observada anteriormente. Os picos de concentração relativa (figura 4.10B) já não atingem os valores

nulos em suas bases, e estão conectados em uma só linha, o que justifica a falta de definição. Ainda que haja uma sutil preferência pelos sítios entre oxigênios nas camadas mais próximas à superfície, este perfil se perde progressivamente como função da distância a ela, deixando de ser perceptível na quinta camada. A distância máxima entre as superfícies atinge magnitude que limita as interações de Lennard-Jones de conferirem a mesma organização anterior de camadas, com átomos de argônio adsorvendo fora destas.

Figura 4.11: Poro de 22,7Å na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração.



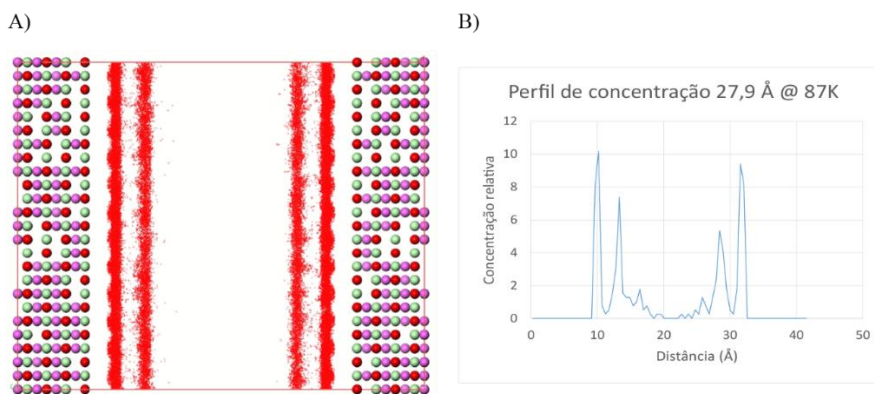
Fonte: Elaborado pelo autor.

A influência da distância máxima nas interações de Lennard-Jones é observada com a maior intensidade no poro de 22,7 Å. Esse tamanho permite a formação de uma sexta camada e é possível observar com clareza a discrepância na organização das camadas centrais e mais próximas à superfície (figura 4.11A). No centro, as camadas terciárias apresentam tamanha falta de definição que os limites de suas fronteiras não são tão claros, além de não haver qualquer resquício de preferência por sítios entre oxigênios. Em seguida, as camadas secundárias apresentam maior organização e seus limites não deixam qualquer dúvida quanto à localização, ainda que haja átomos de argônio entre elas e as camadas terciárias e primárias. Também é possível observar certa preferência por vários sítios entre oxigênios, mas não em toda a sua extensão. Ao observar os picos de concentração relativa (figura 4.11B), é possível concluir que quanto maior a indefinição entre camadas, mais distante do valor nulo estão os

vales entre elas. Adjacentes à superfície, as camadas primárias mantêm sua organização com precisão, com limites bem definidos e clara preferência por sítios entre oxigênios por toda a sua extensão. Este poro começa sua adsorção aos 1,4 kPa e atinge adsorção máxima de 36,9 mmol/cm³.

Ao atingir os 27,9 Å, a adsorção começa aos 1,4 kPa e o valor máximo adsorvido cai consideravelmente e atinge os 15,3 mmol/cm³. Isso acontece, pois neste tamanho as forças de Lennard-Jones no centro do poro já não são altas o suficiente ou se quer existem para viabilizar a formação de uma camada. Neste caso, o que ocorre é uma adsorção semelhante à superfície, já que as duas superfícies do poro não exercem mais influência simultânea sobre os adsorbatos. Por esse motivo, uma quantidade expressivamente menor de adsorbatos é detectada na saturação, não se formam mais as duas camadas centrais e a adsorção deixa vago um grande espaço central (figura 4.12A).

Figura 4.12: Poro de 27,9Å na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração.



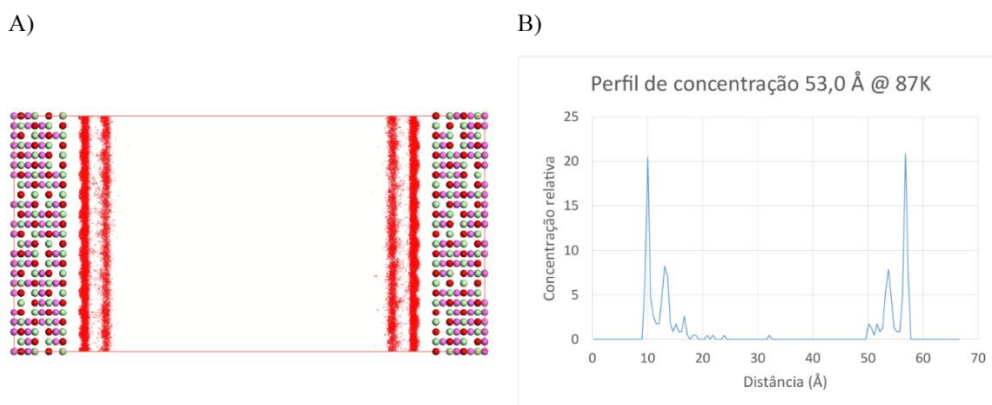
Fonte: Elaborado pelo autor.

O volume de poro maior e a menor adsorção absoluta implicam diretamente na razão mmol/cm³, o que justifica sua queda. As camadas adjacentes à superfície possuem grande definição quanto aos seus limites, como observa-se com a queda brusca dos seus picos no perfil de concentração (figura 4.12B). Outra análise inédita deste poro é que as superfícies externas destas camadas não seguem a tendência de preferência por sítios entre oxigênios, em vez disso, são uniformes em sua extensão. Suas superfícies internas mantêm a preferência por

estes sítios, contudo. As camadas secundárias possuem o mesmo perfil observado no poro anterior, com preferências por alguns sítios entre oxigênicos, mas não todos, além de possuírem menor definição quanto aos limites de onde começam e terminam. Os resquícios de picos adjacentes a elas não indicam camadas de adsorção, somente a propagação da sua indefinição (figura 4.12B).

Finalmente, o poro de 53,0 Å começa sua adsorção aos 3,1 kPa e atinge a máxima de 7,38 mmol/cm³. Novamente, a razão mmol/cm³ é afetada grandemente pela ausência de interação simultânea das camadas e o perfil de uma adsorção de superfície é observado (figura 4.13). O comportamento do poro anterior se repete e somente dois pares de camadas adsorvem. As mesmas constatações do poro de 27,9 Å também são observadas.

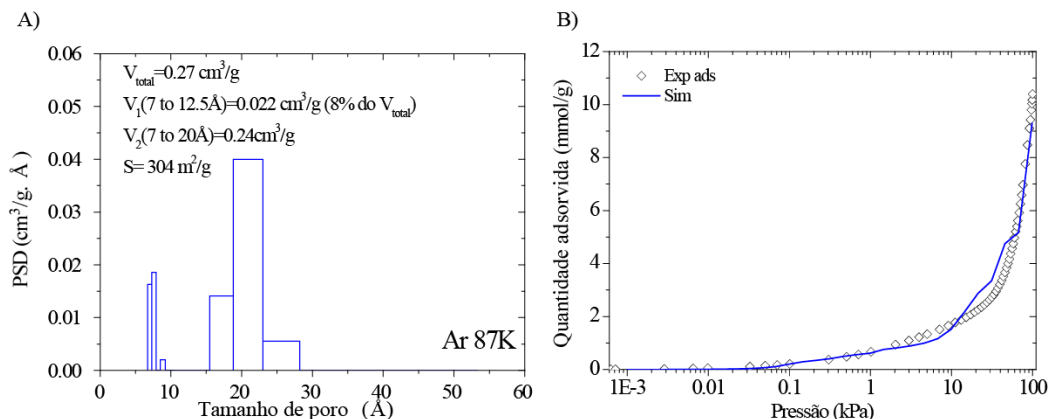
Figura 4.13: Poro de 53,0Å na pressão de saturação: A) Mapa de densidade de ocupação com argônio representado pela dispersão em vermelho. B) Perfil de concentração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3 Análise de distribuição de tamanho de poros

Figura 4.14: A) PSD da γ – alumina usando argônio a 87k B) Isotermas de argônio em γ – alumina experimental (pontos) e ajustada (linha contínua).



Fonte: Elaborado pelo autor.

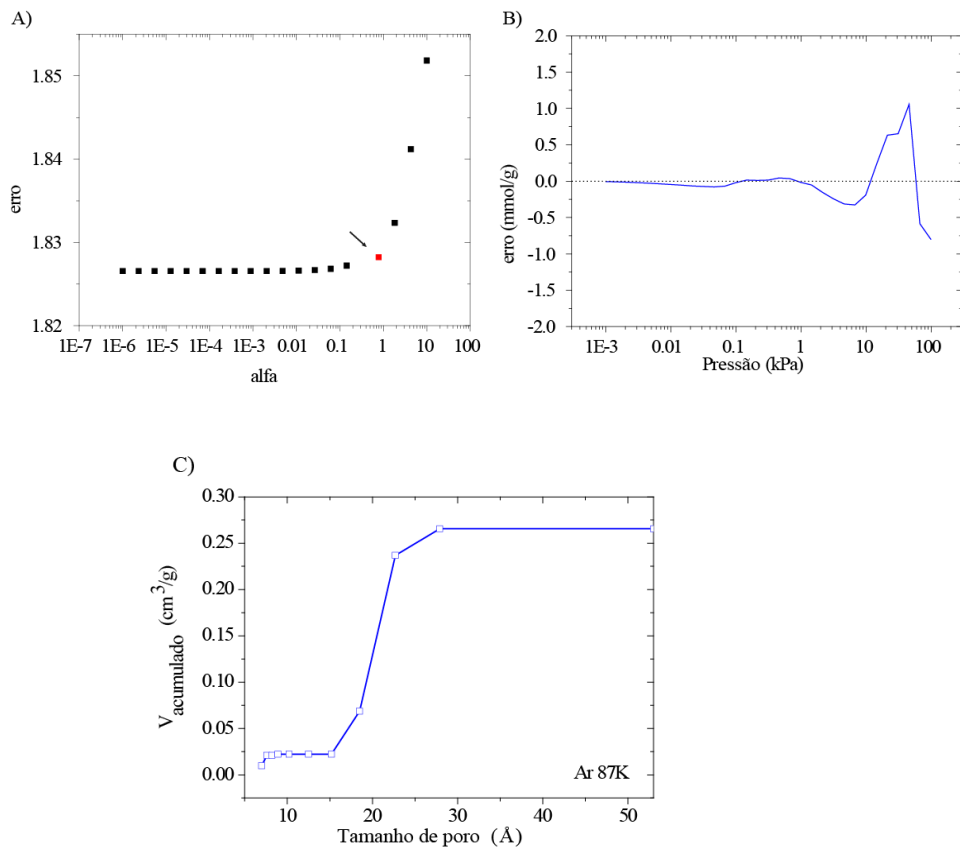
Ambas a curva obtida pela PSD e os dados experimentais são graficados na figura 4.14B. Nota-se que a curva se aproxima bastante do comportamento experimental, com erros maiores a maiores pressões, a partir dos 10 kPa, como mostra a figura 4.14B. Com erros não maiores que 1 (figura 4.15B), confirma-se que o modelo do poro em fenda, sua modelagem, o campo de força e o coeficiente de suavização α de 0,66 (figura 4.15A) utilizados foram adequados para este estudo.

A figura 4.14A retrata a identificação de microporos (de até $0,02 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{Å}$) com alta resolução entre os 7 e 9 Å, de maneira que este nível de precisão não é observado novamente na PSD. Na faixa de transição para a mesoporosidade, entre os 16 e 23 Å, também são identificados microporos, com incidência menor (entre os 16 e 18 Å), $0,015 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{Å}$, que os poros menores que 10 Å.

O valor combinado da microporosidade identificada até os 20,0 Å corresponde a 51% do volume total de poros de $0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$ (figura 4.15C). Além disso, todos os microporos identificados se encontram na zona de supermicroporosidade de acordo com a classificação IUPAC entre os 7 e 20 Å (ZDRAVKOV et al., 2007).

Na zona de mesoporosidade, há uma grande incidência ($0,04 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{Å}$), a maior da PSD, entre os 20 e 23 agstrons, e uma contribuição menor de poros entre os 23 e 27 Å ($0,005 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{Å}$). Em conjunto com os microporos, os mesoporos contribuem para a área superficial total de $304 \text{ m}^2/\text{g}$.

Figura 4.15: A) Método de curva em L para a variação do erro médio quadrado para diferentes valores de α . B) Erro entre a psd estimada e experimental. C) Volume acumulado de poros na PSD.

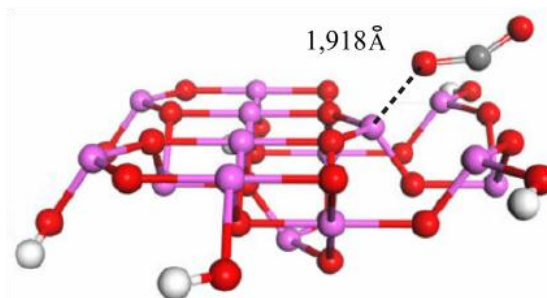


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Energias de adsorção

Para o CO₂, o sistema final de adsorção é representado na figura 4.16 e sua energia foi de -45,42 kcal/mol. Um de seus oxigênios foi o átomo que se aproximou mais do adsorvente, a uma distância de 1,918 Å do átomo de alumínio tetraédrico mais externo exatamente sobre o eixo de simetria da γ – alumina. É possível observar uma forte interação com seu sítio de adsorção, ao ponto de ocasionar sua torção em 150,3 graus em relação ao seu plano de simetria. Essa torção é ocasionada em virtude da forte repulsão entre os orbitais dos oxigênios imediatamente abaixo ao seu mais externo, como mostra a figura 4.17.

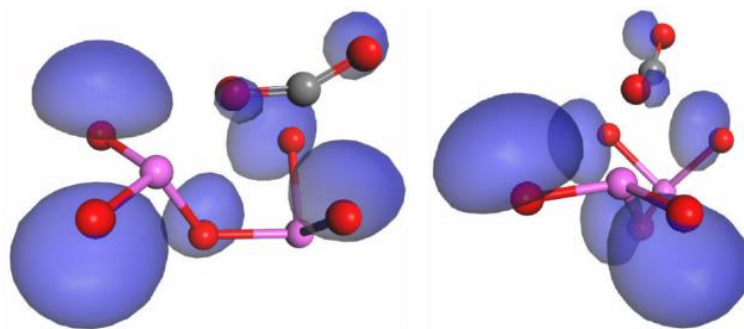
Figura 4.16: Sistema de adsorção final para o CO₂ em γ – alumina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outra constatação é a de que um perfil semelhante ao observado no kernel quanto às interações entre os oxigênios de seus sítios de adsorção e os adsorbatos é observado. A aproximação do oxigênio do CO₂ mais próximo à γ – alumina se dá maximizando sua distância dos outros oxigênios do sítio. Encontra-se em uma posição mediana entre os oxigênios mais externos do sítio, aproximando-se não mais do que 2,705 Å, enquanto uma distância bem menor em relação ao alumínio tetraédrico é observada, de 1,918 Å.

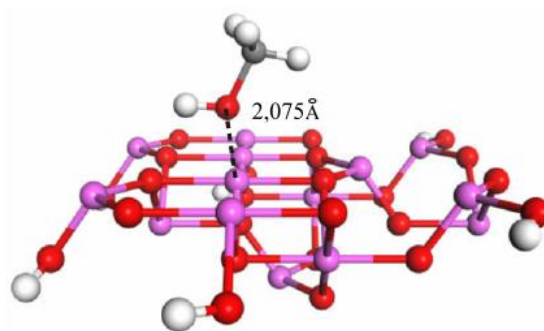
Figura 4.17: Representação da interação de orbitais HOMO do sítio de adsorção e CO₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O sistema de adsorção final do metanol é representado na figura 4.18 e sua energia foi de -42,14 kcal/mol. Neste sítio, diferente do observado anteriormente, o oxigênio aproxima-se mais de um par de alumínio octaédricos, a distâncias aproximadamente iguais, de 2,064 e 2,075 Å. Além disso, a molécula encontra-se exatamente sobre o eixo de simetria do adsorvente (figura 4.19), ponto semelhante ao observado no sistema do CO₂.

Figura 4.18: Sistema de adsorção final para o metanol em γ – alumina.

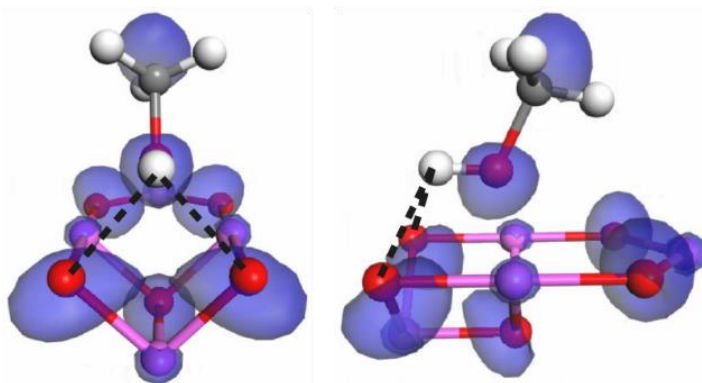


Fonte: Elaborado pelo autor.

O sítio é composto em seus extremos por quatro átomos de oxigênio e o posicionamento do adsorbato leva em conta dois fatores. Primeiramente, as repulsões entre os oxigênios do adsorvente e do adsorbato fazem com que se distanciem quase que igualmente, como observado no sistema do CO₂. Este distanciamento, contudo, não foi tão uniforme e a

molécula encontra-se deslocada levemente em direção ao alumínio tetraédrico deste sítio. Isso ocorre em virtude da forte interação atrativa entre seu hidrogênio e os oxigênios (figura 4.19).

Figura 4.19: Representação da interação de orbitais HOMO do sítio de adsorção e metanol.

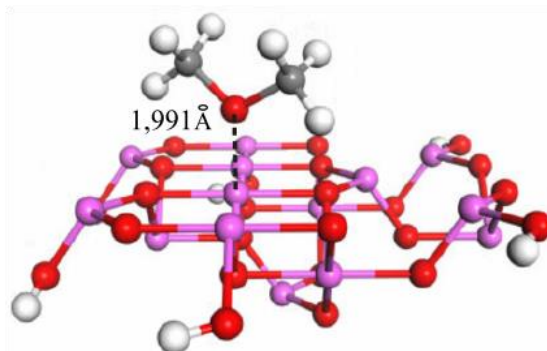


Fonte: Elaborado pelo autor.

O sistema de adsorção final do DME é representado na figura 4.20 e sua energia foi de -35,92 kcal/mol. O sítio de adsorção possui as mesmas características do sistema do metanol, mas a disposição final do adsorbato não apresenta a mesma simetria observada nas duas adsorções anteriores. Novamente, o oxigênio é o átomo que mais se aproxima da γ – alumina, a uma distância de 1,991 Å de um dos alumínio octaédricos do sítio. Seu oxigênio retém a tendência de distanciamento uniforme esperada, mas somente em relação aos oxigênios adjacentes ao alumínio octaédrico, distanciando-se do eixo de simetria do sítio.

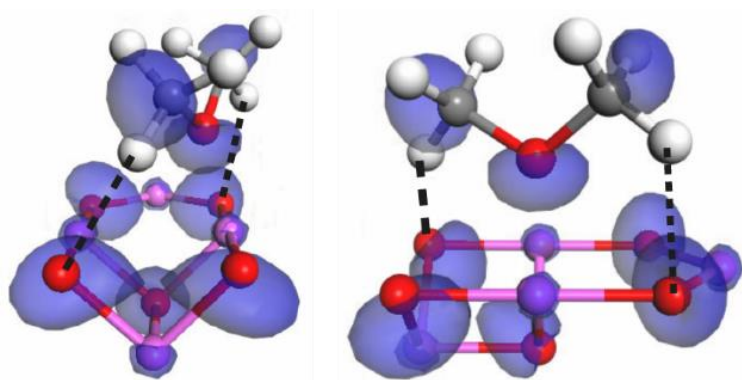
Ligações de hidrogênio fazem com que os hidrogênios de cada grupo metila do DME rotacionam-se de maneira que um de cada aproxime-se ao máximo dos oxigênios do sítio de adsorção (figura 4.21). Essas interações fazem com que a molécula se disponha de maneira cruzada sobre o sítio, sobrepondo-se à sua diagonal.

Figura 4.20: Sistema de adsorção final para o DME em γ – alumina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.21: Representação da interação de orbitais HOMO do sítio de adsorção e DME.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Desafios e próximos passos

Como mencionado anteriormente, o conjunto de base escolhido para a realização de todos os cálculos quânticos foi o duplo zeta 6-31G(d). Isso quer dizer que possui em seu conjunto, duas funções gaussianas contraídas, que emprega 6 orbitais do tipo gaussiana para representar os orbitais do núcleo e 31 orbitais do tipo gaussiana para representar os orbitais da camada de valência.

O número de GTO empregados para representar cada CGF e conjunto de orbitais atômicos está diretamente ligado à precisão dos valores calculados. CGFs são uma tentativa de representar o comportamento de cuspide observado nas proximidades do núcleo e de queda branda de probabilidade de se encontrar elétrons para distancias maiores dele através da combinação de GTO. Com isso em pauta, é preciso que se destaque o porquê deste trabalho não ter utilizado um conjunto de base triplo zeta, mais preciso e com mais GTO, 6-311G(d).

A escolha foi feita levando-se em conta o poder computacional dos equipamentos disponíveis para esta pesquisa. Caso empregado, o ganho de precisão pelo conjunto triplo zeta seria perceptível, todavia, cálculos se tornariam substancialmente mais longos, com tempos de processamento na ordem de semanas.

Assim, os valores de energias de adsorção obtidos neste trabalho podem ser utilizados como ponto de partida para novos cálculos que empreguem um conjunto de base triplo zeta, partindo do princípio a disponibilidade de equipamentos com poder computacional superior, como clusters de processadores. Estes resultados também expandem a possibilidade para que se continue a pesquisa na área da dinâmica reativa, para averiguar a performance da γ – alumina como catalisador em sistemas específicos.

5 Conclusão

As considerações feitas para a confecção da placa de alfa alumina se mostraram adequadas, já que a célula unitária, o modelo do poro em fenda e a molécula sonda escolhida tornaram possível a determinação de um campo de força que gerou resultados de adsorção na superfície do poro muito próximos aos observados experimentalmente. Esta constatação é observada através dos erros suficientemente baixos durante toda a curva da PSD de não mais que 1 em comparação com os cálculos experimentais.

A distribuição de tamanho de poros apontou a presença de 51% de microporosidade sobre o volume total de poros da amostra de 0,27 cm³/g, com incidências entre os 7 e 9 Å e entre os 17 e 20 Å. Vale ressaltar que todos os microporos encontram-se na zona de supermicroporosidade segunda a IUPAC. A zona de mesoporosidade identificada possui incidência nos intervalos de 20 e 23 Å e 23 e 27 Å, sendo esta última oito vezes menos frequente, 0,005 cm³/g, que a primeira. Combinada, a distribuição de tamanhos de poros é responsável pela área superficial da amostra de 304 m²/g.

O modelo de cluster empregado para γ – alumina não apresentou dificuldades de convergência durante os cálculos quânticos para os calores de adsorção, sendo estes -45,42 kcal/mol, -42,14 kcal/mol e -35,92 kcal/mol para o CO₂, metanol e DME respectivamente. A eletronegatividade do oxigênio fez com que fosse o átomo que mais se aproximasse do adsorvente em todos os três adsorbatos, com distâncias mínimas de 1,918, 2,075 e 1,991 Å.

Bibliografia

- ALAMI – YOUNSSI, A. et al. Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane Application to environmental process. **Journal of Membrane Science**, n. 102, p. 123 – 129, 1994.
- AZEVEDO, D.C.S. et al. Characterization of PSD of activated carbons by using slit and triangular. **Applied surface science**, v. 256, n. 17, p. 5191 – 5197, 2010.
- BARTO, J. et al. The gas phase autophobicity of alcohols adsorbed on alumina. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 22, n. 5, p. 491–501, 1966.
- BECERRA, A. M.; IRIARTE, M. E.; CASTRO-LUNA, A. E. Catalytic activity of a nickel on alumina catalyst in the CO₂ reforming of methane. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 79, n. 1, p. 119–125, 2003.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 3, p. 2155–2160, 1992.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648, 1993.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik.**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- BINKLEY, J. S.; POPLER, J. A.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 3, p. 939–947, 1980.
- CHEREMISINOFF, N.P. et al. Responsible care. 1 ed. **Elsevier**, 2008
- CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1–2, p. 298–312, 2003.
- CORTÉS. J.; VALENCIA, E.; TRONCOSO, G. Adsorption of argon on alumina and calculation of the adsorption potential. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, n. 6, p. 885–890, 1991.
- DA SILVA PEREIRA, A., PHILIPPOVSKY, L., GONÇALVES, R.V. *et al.* Performance of adsorption isotherms kernels of CO₂ models for γ -alumina characterization. **Adsorption**, 2021.
- DATTA, A. et al. Claus catalysis. 1. Adsorption of sulfur dioxide on the alumina catalyst studied by FTIR and EPR spectroscopy. **The journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 443 – 449, 1985.
- DAVIES, G. M.; SEATON, N. A.; VASSILIADIS, V. S. Calculation of pore size distributions of activated carbons from adsorption isotherms. **Langmuir**, v. 15, n. 23, p. 8235–8245, 1999.
- DE LARMINAT, P. Earth climate identification vs. anthropic global warming attribution. **Annual Reviews in Control**, v. 42, p. 114–125, 2016.

- DIGNE, M. et al. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid – basic properties of γ – alumin surfaces. **Journal of Catalysis**, n. 226, v. 1, p. 54 – 68, 2004.
- DEFAY, R.; PRIGOGINE, I. Surface Tension and Adsorption. Bristol: **Longman**, 1966.
- DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLER, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 2, p. 724, 1971.
- DORNER, R. W. et al. C2-C5+ olefin production from CO2 hydrogenation using ceria modified Fe/Mn/K catalysts. **Catalysis Communications**, v. 15, n. 1, p. 88–92, 2011.
- DUBININ, M.M. & RADUSHKEVICH, L.V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331-333, 1947.
- ELIASSI, A.; RANJBAR, M. Application of novel gamma alumina nano structure for preparation of dimethyl ether from methanol. **International Journal of Nanoscience Technology**, v. 10, n. 1, p. 13 – 26, 2014.
- EUROPEAN TECHNOLOGY AND INNOVATION PLATFORM. Dimethyl ether (DME) fact sheet. **ETIP**, 2021. Disponível em: <<https://www.etipbioenergy.eu/fact-sheets/dimethyl-ether-dme-fact-sheet>>. Acesso em: 10 mar. 2021.
- FIGUEROA-GERSTENMAIER, S. et al. Molecular model of gamma-alumina. Nitrogen adsorption and pore size distribution. **AIChE Symp. Series**, v. 97, n. 325, p. 317–320, 2001.
- FLEISCH, T. H. Dimethyl Ether: A Fuel for the 21st Century. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 107, 1998.
- FLEISCH, T. H.; BASU, A.; SILLS, R. A. Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 9, p. 94–107, 2012.
- GIBBS, J. W. Elementary principles in statistical mechanics. 1. ed. Nova Iorque: **Scribner's Sons**, 1902.
- GONÇALVES, D. V. et al. Coleção de isotermas de nitrogênio em γ – alumina. Em fase de pré-publicação.
- HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLER, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 51, n. 6, p. 2657–2664, 1969.
- HEHRE, W. J. A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. 1st ed. Irvine: **Wavefunction, Inc.**, 2003.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review Letters**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
- HORVATH, G. AND KAWAZOE, K. Method for calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 16, n. 12, p. 470, 1983.
- JAGIELLOT, J. Stable numerical solution of the adsorption integral equation using splines. **Langmuir**, n. 16, p. 2778–2785, 1994.

- JONES, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Reviews of modern Physics**, v. 87, n. 3, 2015.
- JOSHI, K. L. Development and Application of a ReaxFF Reactive Force Field For Hydrocarbon Cracking on an Aluminosilicate Zeolite Catalyst. **The Pennsylvania State University**, 2012.
- KHANMOHAMMADI, S.; TAHERI – NASSAJ, E.; FARROKHI – RAD, M. Synthesis of meso – porous gamma – alumina membrane: effect of yttria addition on the thermal stability. **Surfaces and Interfaces**, n. 21, 2020.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. 2nd ed. Weinheim: **Wiley-Vch**, 2002.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- LASTOSKIE, C.; GUBBINS, K. E.; QUIRKE, N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: A density functional theory approach. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 18, p. 4786–4796, 1993.
- LASTOSKIE, C. M.; GUBBINS, K. E. Characterization of porous materials using molecular theory and simulation. **Advances in Chemical Engineering**. [S.l: s.n.], 2001.
- LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 76, p. 6062–6065, 1979.
- LUCENA, S.M.P. et al. The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. **Carbon**, v. 48, n. 9, p. 2554 – 2565, 2010.
- MADDEN, W. G.; GLANDT, E. D. Distribution functions for fluids in random media. **Journal of Statistical Physics**, v. 51, n. 3–4, p. 537–558, 1988.
- MAGALHÃES, A. L. Gaussian-type orbitals versus slater-type orbitals: A comparison. **Journal of Chemical Education**, v. 91, n. 12, p. 2124–2127, 2014.
- MAHINROOSTA, M.; ALLAHVERDI, A. Production of nanostructured γ – alumina from aluminum foundry tailing for catalytic applications. **International Nano Letters**, v. 8, p. 255 – 261, 2018.
- MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activated carbon. [S.l.]: **Elsevier Science & Technology Books**, 2006. v. 32.
- MATEJOVÁ, L.; SOLCOVÁ, O.; SCHNEIDER, P. Standard (master) isotherms of alumina, magnesia, titania and controlled-pore glass. **Microporous and mesoporous materials**, v. 107, p. 227 – 232, 2007.
- MCGREEVY, R. L.; PUSZTAI, L. Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures. **Molecular Simulation**, v. 1, n. 6, p. 359–367, 1988.
- MCKONE, T. et al. California dimethyl ether multimedia evaluation: Tier I. **The University of California**, p. 164, 2015. Disponível em: <https://ww3.arb.ca.gov/fuels/multimedia/meetings/dmetierreport_feb2015.pdf>. Acesso em: 8 fev. 2021.

- MELLER, J. Molecular dynamics. **Encyclopedia of Life Sciences**, v. 929, p. 243–285, 2001.
- METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, v. 18, p. 44–55, 1995.
- NAIK, S. P. et al. Synthesis of DME from CO₂/H₂ gas mixture. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 362–368, 2011.
- NICHOLSON, D.; PARSONAGE, N. G. Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption. Londres: **Academic Press**, 1982.
- PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Adsorption and capillary condensation of fluids in cylindrical pores by monte carlo simulation in the gibbs ensemble. **Molecular Physics**, v. 62, n. 3, p. 701–719, 1987.
- PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physiscal Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.
- PRINS, R. On the structure of γ -Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, n. 392, p. 336 – 346, 2020.
- RAVIKOVITCH, P. I.; HALLER, G. L.; NEIMARK, A. V. Adsorption characterization of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 117, p. 77–84, 1998.
- STEPHENS, P. J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
- STEWART, R. B.; JACOBSEN, R. T. Thermodynamic Properties of Argon from the Triple Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 2, p. 639–798, 1989.
- THOMMES, M. et al. Physiosorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, V. 87, n. 9, p. 1051 - 1069, 2015
- TOSO, J.P. et al. Effect of the pore geometry in the characterization of the pore size distribution of activated carbons. **Adsorption**, v. 19, p. 601 – 609, 2013.
- TRZESNIAK, D. Modelagem Quântica De Inibidores Enzimáticos. Orientador: Sylvio Roberto Accioly Canuto. 2002. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- VAN KAMPEN, N. G. Stochastic Processes in Physics and Chemistry. 2. ed. Utreque: **Elsevier Science B.V.**, 1997.
- VERWEY, Z. **Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials**, n. 91, p. 65 – 69, 1935.
- VESBORG, P. C. K. et al. Transient behavior of Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 262, n. 1, p. 65–72, 2009.
- VIEIRA COELHO, A.C. et al. Specific surface area and structures of aluminas from fibrilar pseudoboehmite. **Revista Matéria**, n. 13, v. 2, p. 329 – 341, 2008.

YANG, R.T.; KIKKINIDES, E.S. New sorbents for olefin/paraffin separations by adsorption via π – complexation. **AIChE Journal**, v. 43, n. 3, p. 509 – 517, 1995.

Zdravkov, B. D. et al. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Central European Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 385–395, 2007.

ZHANG, L.; VAN TASSEL, P. R. Theory and simulation of adsorption in a templated porous material: Hard sphere systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 6, p. 3006–3013, 2000.