



UnB

Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁLCOOIS E GÁS DE SÍNTESE EM ÓXIDO DE
MAGNÉSIO, ÓXIDO DE ZINCO E ZEÓLITA H-ZSM-5

ALUNO: ROGÉRIO JOSÉ DA COSTA

ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO BATISTA LOPES MARTINS

COORIENTADOR: PROF. DR. ELTON ANDERSON SANTOS DE CASTRO

Brasília, DF

2018

ROGÉRIO JOSÉ DA COSTA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÁLCOOIS E GÁS DE SÍNTESE EM ÓXIDO DE
MAGNÉSIO, ÓXIDO DE ZINCO E ZEÓLITA H-ZSM-5

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade de Brasília, como parte
dos requisitos necessários à obtenção
do título de Doutor em Química

ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO BATISTA LOPES MARTINS

COORIENTADOR: PROF. DR. ELTON ANDERSON SANTOS DE CASTRO

BRASÍLIA, DF

2018

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Rogério José da Costa**, matrícula nº 14/0107649, intitulada "*Estudo da adsorção de álcoois e gás de síntese em óxido de magnésio, óxido de zinco e zeólita H-ZSM-5*", apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 10 de dezembro de 2018.

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Divino dos Santos
Membro Titular (UEG/Anápolis)

Prof. Dr. Ricardo Gargano
Membro Titular (IF/UnB)

Prof.^a Dra. Sílvia Cláudia Loureiro Dias
Membro Suplente (IQ/UnB)

DEDICATÓRIA

À minha amada esposa Marisa pela paciência, carinho e dedicação com a família, principalmente com nossa pequena Ana Cecília e, sobretudo, pelo incansável apoio prestado na elaboração deste trabalho.

“Entendo por razão, não a faculdade de raciocinar, que pode ser bem ou mal utilizada, mas o encadeamento das verdades que só pode produzir verdades, e uma verdade não pode ser contrária a outra”.

Gottfried Wilhelm Von Leibniz
(1646–1716) Cientista alemão

AGRADECIMENTOS

- A Deus pelas infinitas e infindáveis bênçãos em proporcionar condições favoráveis para que eu pudesse trilhar um pouco mais o caminho da ciência.
- Ao Prof. Dr. João Batista Lopes Martins pela aceitação em estar à frente deste trabalho como orientador, pela confiança, paciência, incentivo e cobrança por resultados relevantes. Sempre disposto e solícito, nunca mediu esforços em acompanhar a execução deste trabalho, contribuindo de forma imensurável para meu crescimento pessoal e profissional;
- Ao Prof. Dr. Elton Anderson Santos de Castro pela coorientação desta pesquisa, pelos ensinamentos primários em modelagem computacional, na elaboração e submissão de algoritmos, pelo compartilhamento de ideias, materiais didáticos e inúmeras sugestões para o aperfeiçoamento desta pesquisa.
- Aos membros da banca por aceitarem o convite de avaliação desta tese.
- À Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Química (IQ) e em especial a todos os colaboradores do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).
- À minha querida família, por enquanto composta pela minha esposa Marisa e a pequena Ana Cecília que, com suas graças e travessuras, tem trazido tantas alegrias e momentos de descontrações.
- Aos meus amados e exemplares pais: José e Vicença, que descansaram na paz de Deus no período em que estive trabalhando nesta pesquisa e, infelizmente, não puderam presenciar o término deste trabalho. Contudo, juntamente com meus amados e preciosos irmãos e irmãs, sempre me incentivaram na busca dos meus ideais.
- A todos meus amigos e parceiros de trabalho do Laboratório de Química Computacional (LQC) pelas contribuições compartilhadas e bate-papos intelectuais.
- Aos meus caríssimos companheiros e companheiras de luta: Weslany, Suzana, Carla, Tayanara, Priscila, Ana Raquel, Marcos, Breytner, Gustavo, Gabriel, Makson, Flávio e tantos outros que me acompanharam nesta batalha diária, em que tivemos a oportunidade de estreitar laços de amizade e solidariedade, dividindo momentos de alegrias e frustrações.

- Ao Corpo de Bombeiros Militar do Estado de Goiás (CBMGO), em especial ao Terceiro Batalhão de Bombeiros Militar (3ºBBM) da cidade de Anápolis/GO, do qual sou integrante a quase duas décadas. A amizade, o apoio e a cordialidade que estes nobres guerreiros tem demonstrado nestes últimos anos foram fundamentais para me sustentar nos momentos de desânimo e dificuldades. Minha eterna gratidão se estende desde o militar recém chegado na corporação até aquele que partiu para a reserva que, direta ou indiretamente, contribuíram para o alcance desta vitória.
- À Polícia Militar do Estado de Goiás (PMGO) pela oportunidade de ministrar aulas no Programa de Pós-Graduação “Lato Sensu” em Polícia e Segurança Pública que muito contribuiu para meu aprimoramento no exercício da licenciatura.

SUMÁRIO

1	Introdução	22
1.1	Objetivos	23
1.1.1	Objetivo Geral	23
1.1.2	Objetivos Específicos	23
2	Revisão Bibliográfica	24
2.1	Óxidos metálicos	24
2.2	Estrutura cristalina do óxido de magnésio	24
2.2.1	Aplicações do óxido de magnésio	25
2.3	Estrutura cristalina do óxido de zinco	26
2.3.1	Aplicação do óxido de zinco	28
2.4	Zeólitas	28
2.4.1	Estrutura das zeólitas	31
2.4.2	Aplicação da zeólita H-ZSM-5	33
2.5	Adsorção do gás de síntese em óxidos	34
2.6	Adsorção de álcoois em zeólitas	35
3	MÉTODOS TEÓRICOS	37
3.1	Química Computacional	37
3.2	Equação de Schrödinger	38
3.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	39
3.4	Aproximação de Hartree-Fock	41
3.5	Aproximação LCAO	42

3.6	Equações de Roothan-Hall	42
3.7	Mecânica Molecular	43
3.7.1	Campo de Força Universal	43
3.8	Métodos Semi-Empíricos	44
3.9	Teoria do Funcional de Densidade	44
3.10	Estratégia ONIOM	45
4	MODELAGEM	47
4.1	Modelagem e otimização de MgO	47
4.2	Modelagem e otimização de ZnO	51
4.3	Modelagem e otimização de H-ZSM-5	53
4.3.1	Contribuição da energia de distorção na energia de ligação em complexos H-ZSM-5/álcoois	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	Análises energéticas e estruturais de modelos de complexos MgO/gás de síntese usando ONIOM	58
5.1.1	Análises energéticas de modelos de complexos MgO/gás de síntese	59
5.1.2	Análises estruturais de modelos de complexos MgO/gás de síntese usando ONIOM	70
5.2	Análises energéticas e estruturais de modelos de complexos ZnO/gás de síntese e H-ZnO/gás de síntese usando ONIOM	73
5.2.1	Análises energéticas de modelos de complexos ZnO/gás de síntese e H-ZnO/gás de síntese usando ONIOM	74
5.2.2	Análises estruturais de modelos de complexos ZnO/gás de síntese e H- ZnO/gás de síntese usando ONIOM	76
5.3	Análises energéticas e estruturais de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM	81
5.3.1	Análises energéticas de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM(PM6:UFF)	81
5.3.2	Análises energéticas de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM(B3LYP:UFF)	86

5.3.3	Análises de entalpia em modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T usando ONIOM em diferentes combinação de teorias	91
5.3.4	Análises de energia de distorção de complexos H-ZSM-5/Álcool usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.	95
5.3.5	Análises estruturais de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.	96
5.3.6	Análises de RMSD em modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.	99
5.3.7	Efeitos da relação silício/alumínio na adsorção em complexos H-ZSM-5/álcoois	100
5.3.8	Análises de orbitais e mapa de potencial eletrostático em complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM(B3LYP:UFF)	102
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	110
A	Energias	130
B	Distâncias e ângulos.	136
C	Tabela de conversões de unidades.	139

LISTA DE FIGURAS

2.2.1	(a) Modelos de MgO construídos após replicação da célula unitária no espaço tridimensional. As cores amarela e vermelha representam átomos de Mg e O, respectivamente	25
2.3.1	(a) Representações esquemáticas por bolas e varetas de modelos de ZnO nas três estruturas cristalográficas. As cores azul e vermelha representam átomos de zinco e oxigênio, respectivamente	27
2.4.1.1	Ilustração esquemática de dois tetraedros do tipo TO ₂ . Cores: cinza representando átomos Si, vermelha O e rosa Al.	31
2.4.1.2	(a) Representação esquemática por varetas de modelos de: (a) TO ₂ , (b) pentasil (c) esqueleto de pentasil e (d) ZSM-5. As cores cinza e vermelha representam átomos de Si e O, respectivamente.	32
3.10.1	Modelo de complexo ZnO/CO ₂ em três camadas do ONIOM. A camada alta é representada por bolas e varetas, a camada média é representada por tubos e a camada baixa por linhas.	46
4.1.1	Modelo de MgO	47
4.1.2	Modelos de MgO construídos. As cores amarela e vermelha representam átomos de Mg e O, respectivamente.	48
4.1.3	Ilustrações de procedimento de otimização de modelo de MgO(3 x 2 x 2) por centros <i>np</i> . As cores amarela e vermelha representam átomos de Mg e O, respectivamente.	49

4.1.4	Ilustrações esquemáticas de procedimento de otimização na superfície (001) de modelo de MgO(3 x 2 x 2). As cores amarela e vermelha representam átomos de Mg e O, respectivamente.	50
4.1.5	Ilustrações das moléculas estudadas componentes do gás de síntese. As cores branca, cinza e vermelha representam átomos de H, C e O, respectivamente.	51
4.2.1	Hexágono ZnO	51
4.2.2	Modelos de óxido de zinco não saturado e saturado por átomos de hidrogênio. As cores azul, vermelha e branca representam átomos de Zn, O e H, respectivamente.	51
4.2.3	Modelos de óxido de zinco com hexágono em destaque. As cores azul e vermelha representam átomos de Zn e O, respectivamente.	52
4.3.1	(a) Representação esquemática do procedimento de modelagem da H-ZSM-5. As cores vermelha, rosa, cinza e branca representam átomos de O, Al, Si e H, respectivamente.	54
4.3.2	Ilustrações esquemáticas de procedimento de otimização em modelo de H-ZSM-5. As cores vermelha, rosa, cinza e branca representam átomos de O, Al, Si e H, respectivamente.	55
5.1.1	Modelo representativo do MgO selecionado para otimização. As cores amarela e vermelha representam átomos de Mg e O, respectivamente.	58
5.1.2	Superfície (001) vista do topo do modelo MgO(3 x 2 x 2) relaxada a partir de centros p utilizando método semi-empírico PM6.	59
5.1.1.1	Ilustrações com destaque para os centros p relaxados na superfície (001) do modelo de MgO(3 x 2 x 2) otimizado com PM6. As cores amarela e vermelha representam os átomos de Mg e O, respectivamente.	60
5.1.1.2	Gráfico de ΔE_1 pelo número de centros p na relaxação do modelo MgO(3 x 2 x 2) usando semi-empírico PM6.	62
5.1.1.3	Gráfico de ΔE_2 pelo número de centros p na relaxação do modelo MgO(3 x 2 x 2) usando método semi-empírico PM6.	63
5.1.1.4	Gráfico de ΔE_3 pelo número de centros p na relaxação do modelo MgO(3 x 2 x 2) usando método semi-empírico PM6.	64

5.1.1.5	Gráfico de EL pelo número de centros p relaxados em complexos MgO/gás de síntese usando método semi-empírico PM6.	66
5.1.1.6	Gráficos de ΔE_4 de modelos de complexos MgO(3 x 2 x 2)/gás de síntese usando método semi-empírico PM6.	67
5.1.1.7	Modelos de complexos MgO(3 x 2 x 2)/gás de síntese mostrando a superfície (001) com os gases próximos a 12p, em destaque na imagem (e), otimizados usando ONIOM(PM6:UFF). As cores amarela, vermelha, cinza e branca representam átomos de Mg, O, C e H, respectivamente.	69
5.1.2.1	Ilustrações da camada alta do ONIOM(PM6:UFF) de complexos MgO/gás de síntese, vista da lateral do modelo, em que foram usados os 12p centrais. As cores vermelha, amarela, cinza e branca representam os átomos de Mg, O, C e H, respectivamente.	71
5.2.1	Modelos de óxido de zinco no plano (10 $\bar{1}$ 0) (a) não-saturado por H e (b) saturado por H. As cores azul, vermelha e branca representam átomos de Zn, O e H, respectivamente.	73
5.2.2	Modelos de complexos (a) ZnO/CO ₂ e (b) H-ZnO/CO ₂ . As cores azul, vermelha e cinza representam átomos de Zn, O e C, respectivamente.	74
5.2.2.1	Ilustrações da camada alta de teoria de complexos ZnO/gás de síntese usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.	78
5.2.2.2	Ilustrações da camada alta de teoria de complexos H-ZnO/gás de síntese usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.	79
5.3.1.1	Gráfico da EL por nT relaxados usando ONIOM(PM6:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.	82
5.3.1.2	Gráfico de $\Delta EL_{(Relax)}$ em kcal.mol ⁻¹ ao longo do fechamento do anel de 10T usando ONIOM(PM6:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.	83
5.3.1.3	Gráfico da $\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol ⁻¹ em relação ao anel de 10T usando método ONIOM(PM6:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.	84

5.3.1.4	Gráficos de $\Delta EL_{(Adb)}$ por nT de complexos H-ZSM-5/álcoois em relação ao metanol usando ONIOM(PM6:UFF). As cores: verde, cinza e laranja representam os complexos com etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.	86
5.3.2.1	Gráfico da EL por nT relaxados usando ONIOM(B3LYP:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.	87
5.3.2.2	Gráfico de $\Delta EL_{(Relax)}$ em kcal.mol ⁻¹ ao longo do fechamento do anel de 10T usando ONIOM(B3LYP:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.	88
5.3.2.3	Gráfico da $\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol ⁻¹ em relação ao anel de 10T usando método ONIOM(B3LYP:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.	89
5.3.2.4	Gráficos de $\Delta EL_{(Adb)}$ por nT de complexos H-ZSM-5/álcoois em relação ao metanol usando ONIOM(B3LYP:UFF). As cores: verde, cinza e laranja representam os complexos com etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.	90
5.3.3.1	Gráfico de EL em kcal.mol ⁻¹ em modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T nas combinações ONIOM(PM6:UFF) e (B3LYP:UFF). As cores vermelha e verde representam os complexos calculados com (PM6:UFF) e (B3LYP:UFF), respectivamente.	91
5.3.3.2	Gráfico de ΔZPE em kcal.mol ⁻¹ de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T nas combinações ONIOM(PM6:UFF) e (B3LYP:UFF). As cores: vermelha e verde representam os complexos calculados com (PM6:UFF) e (B3LYP:UFF), respectivamente.	93
5.3.5.1	Ilustração por bolas e varetas da camada alta ONIOM do complexo H-ZSM-5(4T)/metanol. As cores vermelha, cinza escuro, cinza claro, rosa e branca representam átomos de O, Si, C, Al e H, respectivamente.	98
5.3.6.1	Gráfico de RMSD em ângstrom pelo tamanho da cadeia do álcool de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T nas combinações de métodos ONIOM(PM6:UFF) e ONIOM(B3LYP:UFF). As cores azul, vermelha, laranja e verde representam os valores de RMSD para adsorventes e adsorbatos calculados com (PM6:UFF) e (B3LYP:UFF), respectivamente.	100

5.3.7.1	Ilustração da camada alta de H-ZSM-5 (4T) em que o alumínio foi bisubstituído nas posições T1 e T7. As cores: vermelha, rosa, cinza escuro e branca representam os átomos de O, Al, Si e H, respectivamente.	101
5.3.7.2	Ilustração da camada alta de H-ZSM-5 (5T) em que o alumínio foi bisubstituído nas posições T1 e T7. As cores: vermelha, rosa, cinza escuro e branca representam os átomos de O, Al, Si e H, respectivamente.	101
5.3.8.1	Ilustrações de orbitais HOMO em complexo 4T usando ONIOM(B3LYP:UFF). Adsorvente, adsorbato e complexo são mostrados separadamente em (a), (b) e (c), respectivamente. As cores vermelha, rosa, cinza escuro, cinza claro e branca representam átomos de O, Al, Si, C e H, respectivamente.	103
5.3.8.2	Ilustrações de orbitais HOMO em complexo com 4T com ONIOM(B3LYP:UFF). Adsorbatos mostrados em (a), (b) (c) e (d), adsorvente em (e) e complexos em (f), (g), (h) e (i). As cores: vermelha, rosa, cinza escuro, cinza claro e branca representam átomos de O, Al, Si, C e H, respectivamente.	104
5.3.8.3	Ilustrações de orbitais HOMO em complexo com 5T com ONIOM(B3LYP:UFF). Adsorbatos mostrados em (a), (b) (c) e (d), adsorvente em (e) e complexos em (f), (g), (h) e (i). As cores: vermelha, rosa, cinza escuro, cinza claro e branca representam átomos de O, Al, Si, C e H, respectivamente.	105
5.3.8.4	Ilustrações de mapas de potencial eletrostático de modelo de complexos H-ZSM-5 com 4T usando ONIOM(B3LYP:UFF). Adsorbatos mostrados em (a), (b) (c) e (d), adsorvente em (e) e complexos em (f), (g), (h) e (i). As cores vermelha, rosa, cinza escuro, cinza claro e branca representam átomos de O, Al, Si, C e H, respectivamente.	107
5.3.8.5	Ilustrações de mapas de potencial eletrostático de modelo de complexos H-ZSM-5 com 5T usando ONIOM(B3LYP:UFF). Adsorbatos mostrados em (a), (b) (c) e (d), adsorvente em (e) e complexos em (f), (g), (h) e (i). As cores: vermelha, rosa, cinza escuro, cinza claro e branca representam átomos de O, Al, Si, C e H, respectivamente.	108

LISTA DE TABELAS

2.4.1	Lista de zeólitas naturais.	30
2.6.1	Álcoois utilizados neste estudo	36
5.1.1.1	Variação da energia total (kcal.mol^{-1}) de modelos de $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ otimizados a partir de centros p usando método semi-empírico PM6, com 324 átomos (162 Mg e 162 O).	61
5.1.1.2	Energia ligação (kcal.mol^{-1}) de modelos de $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ /gás de síntese otimizados usando método semi-empírico PM6.	65
5.1.1.3	Energia ligação (kcal.mol^{-1}) de modelos de $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ /gás de síntese usando ONIOM(PM6:UFF) em que os gases foram posicionados próximos a cada um dos 28 centros p da superfície totalmente relaxada do $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$	68
5.1.1.4	Energia de ligação (kcal.mol^{-1}) de modelos de complexos $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ /gás de síntese usando ONIOM em diferentes combinações de teorias onde 12 centros p estão na camada alta de teoria.	70
5.1.2.1	Distâncias e ângulos de complexos MgO /Gás de síntese em que foram usados 12p centrais na camada alta de teoria do ONIOM(PM6:UFF).	72
5.2.1.1	Energia de interação (kcal.mol^{-1}) de modelos de complexos ZnO /gás de síntese e H-ZnO /gás de síntese usando ONIOM.	74
5.2.2.1	Distâncias e ângulos de complexos ZnO /Gás de síntese em diferentes combinações ONIOM.	76
5.2.2.2	Distâncias e ângulos de complexos H-ZnO /Gás de síntese em diferentes combinações ONIOM.	77
5.3.1.1	EL de modelos de complexos H-ZSM-5 /álcoois usando ONIOM(PM6:UFF).	81

5.3.1.2	$\Delta EL_{(Relax)}$ em kcal.mol ⁻¹ ao longo do fechamento do anel de 10T usando ONIOM(PM6:UFF).	83
5.3.1.3	$\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol ⁻¹ ao longo do fechamento progressivo do anel de 10T em relação ao anel fechado usando método ONIOM(PM6:UFF).	84
5.3.1.4	$\Delta EL_{(Adb)}$ em kcal.mol ⁻¹ de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois em relação ao complexo com metanol usando ONIOM(PM6:UFF).	85
5.3.2.1	EL de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM(B3LYP:UFF).	87
5.3.2.2	$\Delta EL_{(Relax)}$ em kcal.mol ⁻¹ ao longo do fechamento do anel de 10T usando método ONIOM(B3LYP:UFF).	88
5.3.2.3	$\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol ⁻¹ ao longo do fechamento progressivo do anel de 10T em relação ao anel fechado usando método ONIOM(B3LYP:UFF).	89
5.3.2.4	$\Delta EL_{(Adb)}$ em kcal.mol ⁻¹ de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois em relação ao complexo com metanol usando ONIOM(B3LYP:UFF).	90
5.3.3.1	EL, ΔZPE , ΔH de modelos com 4T e 5T em diferentes combinações ONIOM.	92
5.3.3.2	EL (kcal.mol ⁻¹) no processo de adsorção e calor de adsorção (kcal.mol ⁻¹), incluindo correção térmica, de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T utilizando ONIOM	94
5.3.4.1	Contribuição da E_{ads} em % de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T usando ONIOM em diferentes combinações de teorias, mantendo UFF na camada baixa.	96
5.3.5.1	Distâncias e ângulos de complexos H-ZSM-5/álcoois em diferentes combinações ONIOM	97
5.3.6.1	RMSD de adsorventes e adsorbatos de modelos 4T e 5T nas quatro combinações do ONIOM.	99
5.3.7.1	EL (kcal.mol ⁻¹) de complexos 4T e 5T e distância (Å) $O_{Adv}H_{Adv}$ usando ONIOM(B3LYP:UFF).	102
A.1	Energia total (u.a) de modelos de complexos MgO/gás de síntese usando método semi-empírico PM6 em camada única do ONIOM.	130
A.2	Energia de ligação de complexos ZnO/gás de síntese utilizando ONIOM em diferentes combinações de teorias.	131

A.3	Energia de ligação de complexos H-ZnO/gás de síntese utilizando ONIOM em diferentes combinações de teorias.	131
A.4	Energia de ligação de complexos H-ZSM-5/Álcoois utilizando método ONIOM (PM6:UFF).	132
A.5	Energia de ligação de complexos H-ZSM-5/Álcoois utilizando método ONIOM (B3LYP:UFF).	133
A.6	Energia de distorção de complexos H-ZSM-5/Álcoois utilizando método ONIOM (PM6:UFF).	134
A.7	Energia de distorção de complexos H-ZSM-5/Álcoois utilizando método ONIOM (B3LYP:UFF).	135
A.8	Energia do ponto zero (ZPE) de complexos H-ZSM-5/Álcoois usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.	135
B.1	Distância (Angstrom) e ângulos ($^{\circ}$) de modelos de complexos MgO/gás de síntese usando ONIOM	136
B.2	Distância (Angstrom) e ângulos ($^{\circ}$) em complexos ZnO/gás de síntese usando ONIOM em diferentes combinações de teorias	137
B.3	Distância (Angstrom) e ângulos ($^{\circ}$) em complexos H-ZnO/gás de síntese usando ONIOM em diferentes combinações de teorias	138
C.1	Tabela de conversão de unidades.	139

Lista de abreviaturas e acrônimos

Adb Adsorbato

Adv Adsorvente

DFT Density Functional Theory

eV electron volt

HF Hartree-Fock

HOMO Highest occupied molecular orbital

H-ZSM-5 Zeólita ZSM-5 protonada

IZA-SC International Zeolite Association Structure Commission – Associação Internacional das Zeólitas

IR infrared spectroscopy

IMA International Mineralogical Association – Associação internacional de mineralogia

LCAO Linear combination of atomic orbitals

LUMO Lowest unoccupied molecular orbital

MFI Mobil Five – Identificação topológica para a ZSM-5 elaborada pela IZA-SC

MOFs Metallo-Organic Frameworks

Opt otimizado

RMSD Root Mean Square deviation

SAR Silica Alumina Ratio – Razão entre sílica e alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

SCF Self Consistent Field

SEM Scanning electron microscopy

STM Scanning tunneling microscopy

TDS Thermal desorption spectroscopy

TEM Transmission electron microscopy

TPD Temperature-programmed desorption

UC Union Carbide

UV Ultraviolet

XRD X-ray diffraction

zeo zeólita

ZPE Zero-Point energy

XES X-ray emission spectroscopy

ZSM-5 Zeolite Socony Mobil five – Tipo de zeólita sintetizada pela Mobil Oil Corporation

RESUMO

Diversas moléculas, presentes na atmosfera e em insumos ou produtos industriais, estão conectadas aos interesses ambiental e energético. Dentre eles, gases como o hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, água e metano estão envolvidos no gás de síntese assim como no gás d'água, ou mesmo na produção de hidrogênio, importante matriz energética. Por outro lado, álcoois podem ser uma via importante de produção industrial de gasolina, além de outras conversões importantes, como isomerizações e desidratação. Estes processos são catalisados em zeólitas, enquanto que os primeiros são catalisados em superfícies de óxidos. O estudo teórico destes sistemas pode ser feito através de métodos periódicos e através de aglomerados. O uso de aglomerados é uma técnica bastante utilizada para tratamento de sistemas como zeólitas e óxidos. Entretanto, requer diversos cuidados, principalmente relacionados ao entorno periódico do sistema estudado. Uma das formas de resolver a simulação destes sólidos por aglomerados é embeber a parte de interesse através do método híbrido ONIOM. Este método tem a capacidade de trabalhar camadas distintas de teoria no mesmo sistema, diminuindo o impacto computacional, trazendo diversas informações de relevância química destes sistemas. É importante a definição das fronteiras neste método, a sua partição, além do nível teórico a ser usado. Desta forma, este trabalho traz a avaliação em diferentes sistemas de adsorção de moléculas pequenas, H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e H_2O , além de moléculas de maior número de átomos, como metanol, etanol, propanol e butanol, como adsorbato. Foram selecionados os métodos de funcional de densidade, com os funcionais B3LYP, M06-2X, ω B97X-D, na camada alta, para o sistema modelo. Também foi avaliado na camada alta o método semi-empírico PM6. Na camada baixa, foram avaliados o semi-empírico PM6 e o campo de força UFF. Foram avaliadas a energia de adsorção e a geometria do adsorbato. Tanto para os óxidos, quanto para a zeólita, foi alcançada a relaxação da superfície de interesse, utilizando sempre uma mesma abordagem, ou seja, otimizando a superfície por etapas, expandindo a região de interesse para trazer uma melhor representação do ambiente onde foi estudado o adsorbato. O método PM6 ao ser utilizado para todo o sistema mostrou uma superestimação da energia de adsorção, melhorando o comportamento com o uso do método ONIOM. No caso da zeólita, foi possível alcançar um maior leque de sistemas e métodos utilizados, devido ao melhor comportamento do sistema, devido ao caráter covalente no adsorvente. Ao total, os estudos apresentam um protocolo consolidado para o estudo de adsorção em sólidos e zeólitas. Permitindo no futuro, tratar os mecanismos envolvidos.

Palavras-chave: Óxido, zeólita, Adsorção, catálise heterogênea, cálculos computacionais.

ABSTRACT

Several molecules, present in the atmosphere and in industrial inputs and products, are of interest to the environmental and energetic impacts. Among the gases, such as hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, water and methane, they are involved in the synthesis gas as well as in the water gas shift process, or even in the production of hydrogen, an important part of energy matrix. On the other hand, alcohols can be an important gasoline production industry, in addition to other important ones such as isomerization and dehydration process. These processes are catalyzed on zeolites, while the former are catalyzed on oxide surfaces. The theoretical study of the systems can be done through periodic methods and through clusters. The use of cluster is a technique widely used for the treatment of systems such as zeolites and oxides. However, it must be taken into account the periodic environment of the system studied. The ways to solve a surface by using clusters is carried out through the ONIOM hybrid method. This method has the main goal of working different levels of accuracy in the same system, reducing the computational impact, bringing important knowledge of the studied system. It is important to define the boundary conditions for this level, the partitioning, in addition to the theoretical level to use for each layer. Thus, this work brings an evaluation of different adsorption systems of small molecules, i.e., H₂, CO, CO₂, CH₄ and H₂O, as well as molecules with higher number of atoms, such as methanol, ethanol, propanol and butanol, as adsorbates. DFT methods, with B3LYP, M06-2X, ω B97X-D functionals, were selected for the higher layer for the model system. The semi-empirical PM6 was also used for the high and low layers, and UFF for the low layer. The adsorption energy and adsorbate geometry were evaluated. For both the oxides and the zeolites, the relaxation of the surface of interest was achieved, always using the same procedure, either by optimizing a surface by stages, expanding a region of interest to bring a better representation of the environment where the adsorbate was studied. The PM6 method is used for the complete system, and the results are overestimated for the adsorption energy, however the use of the ONIOM method has enhanced the theoretical accuracy. In the case of zeolite, it was possible to access a greater number of systems and methods used, due to the behavior of the system and to the covalent character in the adsorbent. In total, the studies have a consolidated protocol for the study of adsorption in solids and zeolites. Allowing in the future, treat the mechanisms involved.

Keywords: Oxide, zeolite, Adsorption, heterogeneous catalysis, computational calculations.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A evolução da sociedade moderna depende da disponibilidade de recursos energéticos e da multiplicidade de insumos químicos. Ao longo dos anos as reservas fósseis têm fornecido energia e uma considerável quantidade de matérias-primas indispensáveis para a manutenção da vida humana. [1] No entanto, a crise do petróleo na segunda metade do século vinte, bem como efeitos associados à poluição têm impulsionado a busca por matérias-primas a partir de fontes renováveis. [2]

Alternativas menos degradáveis para o planeta podem vir de fontes renováveis de energia como, por exemplo, o etanol. O etileno obtido da quebra do vapor de petróleo pode ser produzido pela conversão do etanol em catalisadores seletivos. Condições climáticas favoráveis e extensa faixa de solo apropriado para o plantio da cana para produção de álcool faz do Brasil um dos maiores produtores mundiais de etanol, sendo atrativo para a produção de energia e matérias-primas derivadas desta fonte renovável. [3–6]

Impulsionadas pela possibilidade de descobertas, aprimoramento de tecnologias, manutenção do meio ambiente e aprofundamento na compreensão dos mecanismos reacionais, as pesquisas com materiais em diferentes fases de agregação tem despertado a atenção em diversas áreas das ciências. [7–10]

A separação de gases presentes na mistura do ar atmosférico como o hidrogênio (H_2), oxigênio (O_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2), monóxido de nitrogênio (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2), água (H_2O), amônia (NH_3), metano (CH_4) entre outros, são amplamente realizadas em catalisadores a base de óxidos metálicos, tais como o óxido de magnésio (MgO), óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de estanho (SnO_2). [11–18]

Compostos, em sua maioria, por átomos de alumínio, silício e oxigênio, os aluminossilicatos, aos quais pertencem as zeólitas são outras das estruturas catalíticas bastante utilizadas em processos industriais. Muito porosas e podendo acomodar nas cavidades diferentes íons, tais como sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), estas estruturas conseguem promover a desidratação de álcoois para obtenção de diversos tipos de hidrocarbonetos e derivados de petróleo. Centenas de zeólitas, naturais ou sintéticas, são conhecidas e catalogadas na literatura. [7, 19]

Para a compreensão da reatividade de moléculas de gases em superfícies sólidas é necessário

o estudo mais aprofundado de todos os três sistemas envolvidos, ou seja, o adsorbato (molécula de gás), o adsorvente (superfície) e o complexo (adsorbato e adsorvente), com atenção direcionada as regiões, conhecidas como sítios ativos, em que as interações são mais frequentes. Em estudos de modelagem computacional, análises de geometrias associadas a inúmeras informações são fundamentais para acompanhar o passo-a-passo de cada etapa. [5, 20–24]

A identificação e separação de moléculas são de extrema importância, em termos de produção, bem como da prevenção de doenças e danos ao meio ambiente. Em procedimentos hospitalares, por exemplo, o gás oxigênio é fundamental para a melhoria dos pacientes. Por outro lado, o monóxido de carbono pode ser extremamente prejudicial ao corpo humano, assim como a elevada quantidade de dióxido de carbono pode trazer sérios danos ao meio ambiente. [25, 26]

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Realizar estudos teóricos relativos a aplicação do método ONIOM em análise de adsorção em superfícies de MgO, ZnO e cavidade de zeólita H-ZSM-5, envolvidos em catálise heterogênea com álcoois e gás de síntese, contribuindo para o conhecimento destes substratos e do processo de catálise em nível de estrutura eletrônica.

1.1.2 Objetivos Específicos

Realizar cálculos mecânico-quânticos avaliando o método ONIOM modelos de aglomerados de MgO, ZnO e H-ZSM-5 e seus respectivos adsorbatos com métodos, semi-empírico e *ab initio*;

- Estudar as reações dos gases H₂, CO, CO₂, H₂O e CH₄ nas superfícies de MgO e ZnO;
- Estudar as reações dos álcoois metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol em um poro específico da H-ZSM-5;
- Analisar informações sobre as interações substrato/adsorbato;
- Comparar os resultados teóricos deste trabalho com outros teóricos e experimentais, descrevendo tendências e previsões;
- Propor mecanismos reacionais envolvendo os sítios ativos e a seletividade dos adsorbatos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos são compostos que desempenham um papel importante em diversos campos da indústria e da ciência incluindo grande parte da química inorgânica, da física da matéria condensada, engenharias mecânica e elétrica e áreas da biologia envolvendo a manutenção e preservação do meio ambiente. [27–29]

Suas estruturas são formadas por óxidos de metais alcalino-terrosos e metais de transição em diferentes arranjos. Apresentam, em geral, elevada estabilidade química e física, além de características que vão desde materiais isolantes, representados pelos óxidos de alumínio e de magnésio (Al_2O_3 , MgO), semicondutores, tais como os óxidos de titânio e de zinco (TiO_2 , ZnO), supercondutores, como por exemplo, o titanássio de estrôncio (SrTiO_3) ou piezoelétricas, como o titanato de bário (BaTiO_3). [27] Embora tenham metais na composição, os óxidos metálicos exibem menor condutividade elétrica e térmica em comparação com materiais puramente metálicos.

Propriedades oxidativas variáveis e coordenação dos átomos nas superfícies dos óxidos metálicos garantem ampla aplicabilidade destes materiais em processos catalíticos, no uso de sensores de gases, na produção de componentes para computadores, baterias, celulares, lâmpadas, pigmentos, materiais cerâmicos, pedras preciosas entre outras diversas finalidades.

A compreensão destas estruturas e suas principais propriedades são importantes para o avanço nas pesquisas e desenvolvimento de novos materiais.

2.2 Estrutura cristalina do óxido de magnésio

A face cristalográfica mais estável do óxido de magnésio está no plano com índice de Miller (100), uma vez que planos superiores terminam em degraus nas superfícies. [18]

A estrutura cristalina é do tipo cúbica, ou *rocksalt*, semelhante a estrutura do cloreto de sódio (NaCl), em que as ligações químicas apresentam caráter metálico mais acentuado do que covalente. Apresenta baixa complexidade geométrica, podendo ser simbolizada por MO em que M são os cátions Mg^{2+} e o O os ânions O^{2-} presentes no cristal. [18]

A rede cristalina do MgO é formada a partir de uma das quatorze redes de Bravais, em um arranjo cúbico de face centrada (CFC), do inglês *Cubic Face Centered*, com número de coordenação seis devido ao número de vizinho ligados a cada íon da rede.

A Figura 2.2.1 (a) exemplifica o modelo de célula unitária do MgO em que observa-se um dos cátions (Mg^{2+}) ocupando o centro do cubo, enquanto o restante dos outros cátions estão posicionados no centro de cada uma das doze arestas do cubo. Por sua vez, os ânions (O^{2-}) ocupam todos os vértices e também o centro de cada uma das seis faces do cubo. Esta geometria mostrada na Figura 2.2.1 (a) contém vinte e sete átomos, sendo treze de Mg e quatorze de O que, replicada no espaço tridimensional e alternando o átomo central do cubo entre Mg e O, gera modelos maiores e estequiometricamente balanceados em unidades de MgO quatorze por quatorze.

A partir da célula unitária de MgO construiu-se todos os modelos utilizados nesta pesquisa, como por exemplo o ilustrado pela Figura 2.2.1 (b) formado pela junção de três células unitárias de MgO em X, duas em Y e duas em Z.

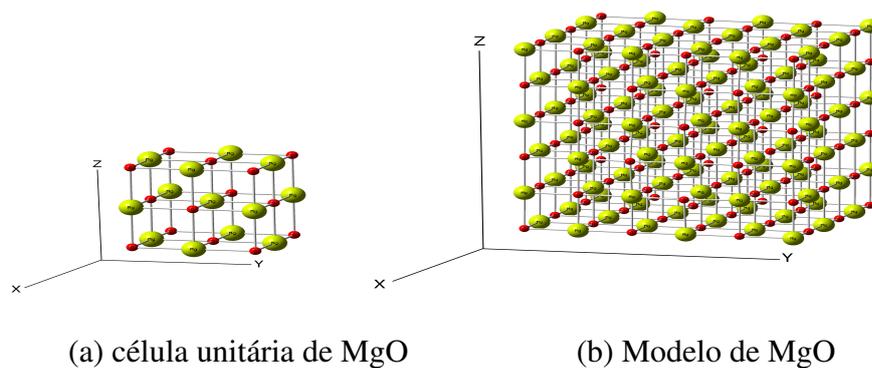


Figura 2.2.1: (a) Modelos de MgO construídos após replicação da célula unitária no espaço tridimensional. As cores amarela e vermelha representam átomos de Mg e O, respectivamente

2.2.1 Aplicações do óxido de magnésio

O óxido de magnésio pode ser produzido pelo contato do metal com o oxigênio do ar atmosférico, por tratamentos térmicos ou como resultado da reação química de diferentes reagentes, por exemplo, do cloreto de magnésio ($MgCl_2$) com o óxido de cálcio (CaO), conforme Equação 2.2.1.1.



Catalisadores a base de óxidos metálicos são amplamente aplicados pelas indústrias químicas que envolvem diversas reações como na oxidação seletiva, sínteses de intermediários químicos, na produção de derivados de petróleo, materiais usados em edificações, retirada de poluentes do meio ambiente entre outras. [29, 30]

A queima de combustíveis como carvão, derivados do petróleo e gás natural libera energia para diversas operações urbanas e rurais como locomoção de veículos, aquecimento em residências, geração de energia elétrica entre outros, trazendo inúmeras vantagens para a manutenção da vida, contudo a queima libera uma quantidade elevada de poluentes na atmosfera como, por exemplo CO, CO₂, NO e SO₂ comprometendo a qualidade de vida e contribuindo para o aquecimento do planeta. [31–33]

Óxidos metálicos constituem uma classe de materiais inorgânicos com promissoras propriedades para a retirada de poluentes antropogênicos da natureza como NO_x, SO_x, H₂S, NH₃, compostos orgânicos voláteis como benzeno e tolueno entre outros, atuando como catalisadores heterogêneos. Estas estruturas exibem uma ampla aplicabilidade em reações de quimissorção devido a presença de sítios reacionais nas superfícies com diferentes estados de valência. [34–36]

São conhecidas uma ampla variedade de reações de catálise heterogênea na superfície do MgO, tais como as reações com moléculas de H₂O, CO₂, CO, NO entre outras. [10, 14, 36, 37]

O MgO também tem sido utilizado em processos que envolvem a química ambiental como adsorvente do dióxido de enxofre (SO₂), na conversão do metano (CH₄), álcool, remoção de dióxido de nitrogênio (NO₂), além de uma gama de aplicações em química fina e valorização da biomassa. [38]

2.3 Estrutura cristalina do óxido de zinco

O óxido de zinco é um composto semicondutor binário do grupo II–VI, tipo *n*, com caráter de ligação entre iônica e covalente. Sua estrutura cristaliza-se nas formas *wurtzita*, *blenda de zinco* e *rocksalt* como ilustradas nas Figura 2.3.1 (a), (b) e (c). No entanto, a forma *wurtzita* prevalece como a mais estável. [11, 39]

A estrutura do ZnO na rede unitária da *wurtzita* e da *blenda de zinco* (Figuras 2.3.1 (b) e (c)) tem os átomos centrais de zinco e de oxigênio coordenados tetraedricamente em configuração do tipo sp³ com os quatro ligantes apresentando caráter covalente nas ligações químicas. O caráter iônico vem dos orbitais 4s dos cátions Zn²⁺ e dos orbitais 2p dos ânions O²⁻. [40, 41] Diferentemente destas duas conformações, a *rocksalt*, apresenta o átomo central ligado a seis elementos, semelhantemente a estrutura cúbica do MgO, com centros tetraédricos e hexaédricos se alternando ao longo da rede cristalina.

Os planos hexagonais mais comuns para o ZnO são as superfícies polares terminadas em zinco [0001] ou as superfícies terminadas em oxigênio [000 $\bar{1}$]. A superfície polar do ZnO [0001] expõe zinco com número de coordenação três e oxigênio quatro. O ânion do oxigênio está localizado imediatamente abaixo, com coordenação quatro semelhante a do interior do cristal. Sendo assim, a superfície expondo cátions zinco, de coordenação três, não saturada, é responsável pela adsorção dissociativa de um ácido de Brønsted, enquanto que a superfície

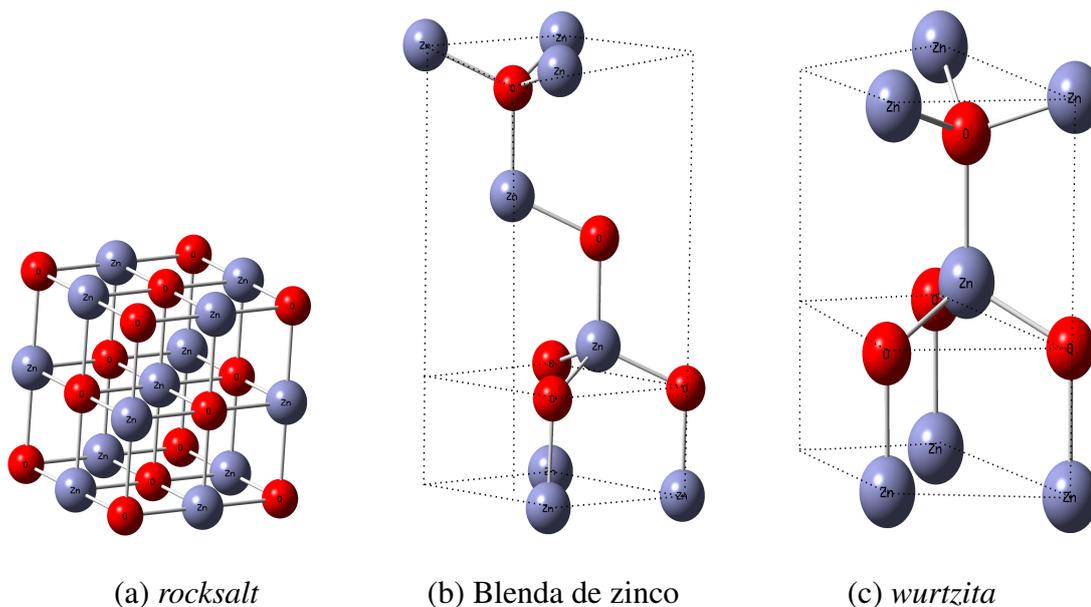


Figura 2.3.1: (a) Representações esquemáticas por bolas e varetas de modelos de ZnO nas três estruturas cristalográficas. As cores azul e vermelha representam átomos de zinco e oxigênio, respectivamente

polar terminada em oxigênio $[000\bar{1}]$ é essencialmente inerte. [42] Cada ânion de oxigênio desta superfície tem coordenação três, portanto tem uma coordenação vacante, comparada com a do oxigênio do interior do cristal, de coordenação quatro. A camada de zinco, saturado com coordenação quatro, está imediatamente abaixo e, portanto, estericamente bloqueado pelos ânions da superfície. Desta forma, esta superfície não pode atuar na química ácido-base, pois faltam os sítios de coordenação fundamentais. [12]

Outra superfície é a apolar $[10\bar{1}0]$, cuja assimetria mostra alternância de átomos de oxigênio e zinco nas extremidades. ZnO do tipo $[10\bar{1}0]$ é a forma mais estável em comparação com as outras formas, apresentando significativa diferença de reatividade para a adsorção dissociativa de moléculas. Na reação com o metanol (CH_3OH), por exemplo e em adsorções de ácidos de Brønsted, a superfície polar do oxigênio não exibe nenhuma atividade para a dissociação catalítica destas espécies devido a coordenação vacante. [23]

Um fator interessante no estudo com o ZnO, é a sua superfície não interconvertível devido a não ser centrossimétrico, uma vez que a superfície polar do Zn não pode ser transformada na superfície polar do oxigênio. Desta forma, o ZnO pode ser utilizado como um material para testar os requisitos de sítios. [12, 15]

A construção dos modelos estudados nesta pesquisa partiu do empilhamento de camadas de hexagonos ligados entre si na geometria da *wurtzita*, no plano $[10\bar{1}0]$.

2.3.1 Aplicação do óxido de zinco

A versatilidade do ZnO tem ampla aplicabilidades e considerável desempenho na produção de materiais e dispositivos variados. Devido ao baixo custo, alta sensibilidade, resistência mecânica, térmica e rápida resposta, as aplicações do ZnO envolvem a vulcanização da borracha [43], produção de materiais cerâmicos com elevada capacidade e condutividade térmica [44], estabilizador de polímeros como polietileno, polipropileno, poliésteres insaturados e poliestirenos, [45,46] fabricação de transistores [47], nanofios com propriedades luminescentes [48], varistores [49–52] .

Nanopartículas de óxido de zinco tem alta capacidade de refletir e dispersar a radiação ultra violeta conferindo extensa aplicação na indústria de cosméticos e protetores solares. [53] Moléculas de água foram fisissorvidas em superfícies de ZnO pré-tratados à 298 K. [54]

A adsorção e desorção de moléculas de CO e CO₂ podem ser obtidas em superfícies estequiométricas de ZnO (10 $\bar{1}$ 0). [55] A decomposição de metanol em superfícies polar de ZnO (000 $\bar{1}$) por temperatura programada de decomposição pode ocorrer em uma via em que é decomposto em metano a 150°C e em outra é oxidado a 380°C em CO, CO₂, H₂ e H₂O. [56]

Como catalisadores e sensores seletivos de gases a produção de metanol pode ser obtida em superfícies de ZnO, [57–59] bem como a separação de gases da atmosfera, como H₂, O₂, CO, CO₂, H₂O, N₂, NH₃, NO₂, CH₃OH. [23, 60]

2.4 Zeólitas

Óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxido de silício (SiO₂) são sintetizados em diferentes estruturas polimorfas. O Al₂O₃ tem coordenação octaédrica e possui vários estados metaestáveis. Já o SiO₂, muito abundante no planeta, é matéria-prima para a fabricação do vidro e tem o silício coordenado tetraedricamente. A mistura de alumina e sílica, como são chamados estes dois óxidos, forma o grupo dos aluminossilicatos, materiais amplamente utilizados em processos químicos e de engenharias. A ocorrência natural destes sólidos ácidos pode estar associada a determinadas condições geológicas resultantes de depósitos de sedimentos metamórficos, causados por atividades vulcânicas ou marinhas, ou reacionais, tais como acidez, basicidade e salinidade extrema do ambiente. [61]

Há dois mil anos, utilizou-se materiais a base de aluminossilicatos nas construções romanas. [62]. Mais recentemente, combustíveis e derivados de petróleo são obtidos com maior rapidez e eficiência em reações de catálises heterogêneas do tipo gás/sólido e líquido/sólido em superfícies de zeólitas, uma classe dos aluminossilicatos, comumente conhecidas por “peneiras cristalinas”, por serem constituídas essencialmente por numerosos poros cujos diâmetros e extensa área superficial, garantem a seletividade de diversas moléculas. [63–68]

A descoberta das zeólitas tem seu registro no ano de 1756 pelo mineralogista sueco Barão

Axel Fredrik Cronstedt (1722–1765) que ao aquecer um mineral microporoso não identificado percebeu que o material fundia com emissão de chama intumescente, daí o termo “zeólita”, que em grego quer dizer pedra fervente. Esta observação deu início a uma série de outras descobertas. Os dados da Associação Internacional das Zeólitas (*International zeolites association - IZA*) tem registrado cerca de cinquenta zeólitas naturais que, em geral, encontram-se próximas da superfície terrestre. [38, 68, 69]

Motivados pela crescente exploração das reservas naturais, pesquisadores no final do século dezanove sintetizaram as primeiras zeólitas em condições termodinâmicas semelhantes as que foram formadas na natureza. Após a década de 1940 conseguiram obter o mesmo êxito em condições relativamente mais brandas de temperatura (inferiores a 150°C) e pressão. [70, 71]

Neste seguimento tecnológico, indústrias norte americanas como a Linde, UCC, Mobil e a Exxon tiveram destaque. Em 1972 cientistas da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram a 120°C a ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil - five*) com aplicações diretas no refino do petróleo, purificação de gases e craqueamento. O grupo das zeólitas sintéticas vem crescendo e soma mais de cento e setenta tipos diferentes de estruturas, segundo os dados da Associação Internacional das Zeólitas (*IZA*). [6, 72, 73]

Átomos de silício e alumínio nos aluminossilicatos quando substituídos por outros elementos químicos formam novas estruturas com características semelhantes a dos aluminossilicatos, como é o caso dos aluminofosfatos (AlPO_4), formados por unidades de PO_4^{-5} e AlO_4^{-3} em uma razão de um para um, através da substituição de íons Si^{4+} por P^{5+} .

O aumento no número de novas estruturas levou a elaboração de uma forma de classificação e organização das zeólitas, contribuindo para a coleta de informações físico-químicas. A classificação é baseada na conectividade dos tetraedros do tipo TO_2 , sendo que diferentes tipos de zeólitas podem ser encontradas no mesmo grupo. Por exemplo, estão no grupo da gismondina (GIS) as zeólitas: amicita, garronita, gobbinsita, conforme pode ser comprovado na Tabela 2.4.1, assim como no grupo MFI tem-se a ZSM-5 e a mutinaita. [74]

Tabela 2.4.1: Lista de zeólitas naturais.

Nome	Ano	Fórmula idealizada	Código
Amicite	1979	$K_4Na_4[Al_8Si_8O_{32}].10H_2O$	GIS
Ammonioleucite	1986	$NH_4[AlSi_2O_6]$	ANA
Analcime	1797	$Na[AlSi_2O_6]$	ANA
Barrerite	1975	$Na_2[Al_2Si_7O_{18}].6H_2O$	STI
Bellbergite	1993	$Me_2Sr_2Ca_2Me_4[Al_{18}Si_{18}O_{72}].3H_2O$	EAB
Bikitaite	1957	$Li[AlSi_2O_6].H_2O$	BIK
Boggsite	1989	$Ca_2Na_3[Al_{19}Si_{77}O_{192}].7H_2O$	BOG
Brewsterite	1822	$(Sr,Ba)_2[Al_4Si_{12}O_{32}].10H_2O$	BRE
Chabazite	1792	$(Ca_{0,5},Na,K)_4[Al_4Si_4O_{24}].12H_2O$	CHA
Chiavennite	1983	$CaMn[Be_2Si_5O_{13}(OH)_2].2H_2O$	CHI
Clinoptilolite	1923	$(Me^I,Me^II_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}].20H_2O$	HEU
Dachiardite	1906	$(Ca_{0,5},Na,K)_{4-5}[Al_{4-5}Si_{20-19}O_{48}].13H_2O$	DAC
Edingtonite	1825	$Ba[Al_2Si_2O_{10}].4H_2O$	EDI
Epistilbite	1826	$(Ca,Na_2)[Al_2Si_4O_{12}].4H_2O$	EPI
Erionite	1896	$K_2(Na,Ca_{0,5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}].30H_2O$	ERI
Faujasite	1842	$(Na,Ca_{0,5},Mg_{0,5},K)_x[Al_xSi_{12-x}O_{24}].16H_2O$	FAU
Ferrierite	1918	$(K,Na,Mg_{0,5},Ca_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}].18H_2O$	FER
Garronite	1962	$NaCa_{2,5}[Al_6Si_{10}O_{32}].14H_2O$	GIS
Gaultite	1994	$Na_4[Zn_2Si_7O_{18}].5H_2O$	VSV
Gismondine	1817	$Ca[Al_2Si_2O_8].4,5H_2O$	GIS
Gmelinite	1825	$(Na_2,Ca,K_2)_4[Al_8Si_{16}O_{48}].22H_2O$	GME
Gobbinsite	1982	$Na_5[Al_5Si_{11}O_{32}].12H_2O$	GIS
Gonnardite	1896	$(Na,Ca)_{6-8}[(Al,Si)_{20}O_{40}].12H_2O$	NAT
Goosecreekite	1980	$Ca[Al_2Si_6O_{16}].5H_2O$	GOO
Gottardiite	1996	$Na_3Mg_3Ca_5[Al_{19}Si_{117}O_{272}].93H_2O$	NES
Harmotome	1801	$(Ba_{0,5},Ca_{0,5},K,Na)_5[Al_5Si_{11}O_{32}].12H_2O$	PHI
Heulandite	1822	$(Me^II_{0,5},Me^I)_9[Al_9Si_{27}O_{72}].24H_2O$	HEU
Hsianghualite	1958	$Li_2Ca_3[Be_3Si_3O_{12}].F_2$	ANA
Laumontite	1805	$Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}].18H_2O$	LAU
Leucite	1791	$K[AlSi_2O_6]$	ANA
Levyne	1825	$(Ca_{0,5},Na,K)_6[Al_6Si_{12}O_{36}].17H_2O$	LEV
Lovdarite	1973	$K_4Na_{12}[Be_8Si_{28}O_{72}].18H_2O$	LOV
Maricopaite	1988	$Pb_7Ca_2[Al_{12}Si_{36}(O,OH)_{100}].32(H_2O,OH)$	MOR
Mazzite	1974	$Mg_{2,5}K_2Ca_{1,5}[Al_{10}Si_{26}O_{72}].30H_2O$	MAZ
Merlinoite	1977	$K_5Ca_2[Al_9Si_{23}O_{64}].22H_2O$	MER
Mesolite	1813	$Na_{16}Ca_{16}[Al_{48}Si_{72}O_{240}].64H_2O$	NAT
Montesommaite	1990	$K_9[Al_9Si_{23}O_{64}].10H_2O$	MON
Mordenite	1864	$(Na_2,Ca,K_2)_4[Al_8Si_{40}O_{96}].28H_2O$	MOR
Mutinaite	1997	$Na_3Ca_4[Al_{11}Si_{85}O_{192}].60H_2O$	MFI
Natrolite	1803	$Na_2[Al_2Si_3O_{10}].2H_2O$	NAT
Offretite	1890	$CaKMg[Al_5Si_{13}O_{36}].16H_2O$	OFF
Pahasapaite	1987	$(Me^II_{5,5},Me^I)Li_8[Be_{24}P_{24}O_{96}].38H_2O$	RHO
Phillipsite	1825	$(K,Na,Ca_{0,5},Ba_{0,5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}].12H_2O$	PHI
Stilbite	1801	$(Ca_{0,5},Na,K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}].28H_2O$	STI

Fonte Ref. [75]

2.4.1 Estrutura das zeólitas

As zeólitas são formadas a partir de uma rede contínua de tetraedros do tipo TO_2 , em que T representa átomos de silício (Si) ou de alumínio (Al). [65] Embora Si e Al sejam os elementos químicos mais encontrados nas zeólitas, outros átomos, tais como fósforo (P), germânio (Ge), gálio (Ga), ferro (Fe), boro (B), berílio (Be), cromo (Cr), vanádio (V), zinco (Zn), zircônio (Zr), cobalto (Co) e manganês (Mn) também podem ser átomos T, sobretudo se estiverem tetraedricamente coordenados e na observância da eletroneutralidade como resultante da compensação ou não das cargas dos cátions. [76]

Considerando T como sendo Si ou Al, a estrutura básica de uma zeólita parte destes centros tetraédricos ligados a quatro átomos de oxigênio que, por sua vez, interligam esses centros tetraédricos, daí a origem do termo TO_2 para representar as espécies de silicatos (SiO_2^{2-}) e aluminatos (AlO_2^{3-}) interligado por oxigênio. A Figura 2.4.1.1 ilustra dois destes centros T representando o silicato (à esquerda) e o aluminato (à direita), ambos interligados por um átomo de oxigênio.

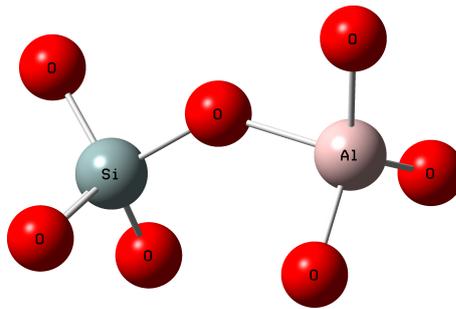


Figura 2.4.1.1: Ilustração esquemática de dois tetraedros do tipo TO_2 . Cores: cinza representando átomos Si, vermelha O e rosa Al.

Outros detalhes estruturais de uma zeólita, cujos átomos T estejam representando átomos de Si ou Al, podem ser obtidos a partir da fórmula empírica representada pela Equação 2.4.1.1. [77]

$$zeo = M_{x/n}^{m+} [(SiO_2)_x (AlO_2^-)_y] z (H_2O) \quad (2.4.1.1)$$

Em que zeo representa toda a zeólita formada, M o cátion metálico com cargas m^+ , as variáveis x , y , e n são números inteiros e z o conteúdo de água presente nos espaços vazios dos póros das zeólitas. O silicato puro (SiO_2) não contém carga, desde que a hibridização do átomo de silício seja tetraédrica. Já a carga negativa está localizada no átomo de alumínio trivalente (Al^{3+}) do aluminato (AlO_2^-) que, por sua vez, é compensada pela fração x/n de cátions de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos aprisionados na rede como, por exemplo, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Ba^{2+} . [65, 78, 79]

A alta concentração de alumínio nas zeólitas deixa a estrutura polarizada e com caráter ácido, onde tal característica pode ser utilizada em reações de troca iônica, catálises em múlti-

plas aplicações nos setores petrolíferos de refino, purificação e craqueamento do óleo combustível. No entanto, a elevada concentração de alumínio pode trazer desvantagens, pois zeólitas ricas em alumínio cristalizam-se preferencialmente em pH mais alto, enquanto pH mais baixo favorece zeólitas ricas em silício. [80]

A ZSM-5 tem simetria do tipo D_{2d} formada basicamente por estruturas compostas por oito pentágonos interligados pelas arestas, chamadas pentasil (Figura 2.4.1.2 a) em que as junções destas “gaiolas”, dado que o pentasil é associado, é feita pelos átomos de oxigênio, de maneira que são formadas espécies de “correntes” (Figura 2.4.1.2 b) que vão espiralando em operações de simetria de reflexão e inversão deixando canais de variados diâmetros (Figuras 2.4.1.2 c).

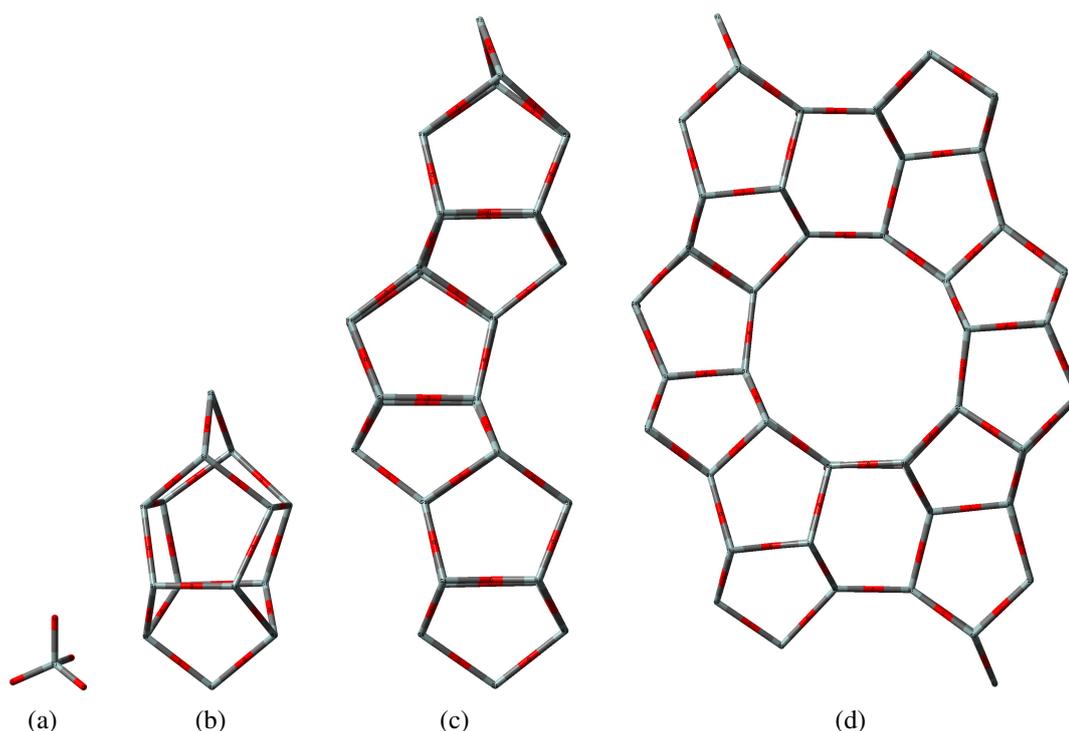


Figura 2.4.1.2: (a) Representação esquemática por varetas de modelos de: (a) TO_2 , (b) pentasil (c) esqueleto de pentasil e (d) ZSM-5. As cores cinza e vermelha representam átomos de Si e O, respectivamente.

Os diâmetros dos poros das zeólitas servem de parâmetro para organizar e identificar grupos. Zeólitas com poros de diâmetros menores do que 2 Å são chamadas microporosas, poros entre 2 e 50 Å caracterizam as zeólitas de mesoporosas e acima desses valores de macroporosas. [68,81,82]. Diâmetros em torno de 10 Å tem maior probabilidade de haver interações químicas. [7, 19, 83]

A geometria da ZSM-5 é ortorrômbica com parâmetros de rede: a - 20.07 Å, b - 19.92 Å e c - 13.42 Å, expressada pela fórmula empírica $\text{AlSi}_9\text{O}_{192}$. [82]. A acidez de Brønsted, ou seja, o próton presente na ZSM-5 depende da compensação da carga negativa, localizada no alumínio, vinda de cátions metálicos aprisionados na rede da água presente nos poros, o que justifica a

representação da zeólita por H-ZSM-5.

2.4.2 Aplicação da zeólita H-ZSM-5

A exploração maciça das reservas petrolíferas nas últimas décadas tem fornecido, ao longo dos anos, uma considerável quantidade de produtos, os quais são indispensáveis para a atual sociedade moderna, contudo, fatores como a crise do petróleo na segunda metade do século vinte e sua possibilidade de escassez na natureza, aliados aos efeitos ambientais negativos causados pelo seu uso intenso em inúmeras atividades, impulsionou a busca por matérias-primas renováveis e menos danosas ao meio ambiente. [84, 85]

Na indústria petroquímica as zeólitas são muito utilizadas no processo de craqueamento de olefinas, redução da emissão de NO_x de veículos automotores, na remoção de poluentes orgânicos tóxicos, agente secante para a retirada de água, na separação de gás nitrogênio para uso em laboratórios de química, como descontaminante de substâncias radioativas em catástrofes como o ocorrido em Chernobyl, em sensores seletivos de gases diversos, entre tantas outras aplicações. [5, 66, 86]

Processos químicos industriais catalisados por zeólitas incluem a conversão de metanol em gasolina (MTG), isomerização, alquilação, desidratação de álcoois e outros processos, em que a H-ZSM-5 tem-se mostrado bastante promissora. [6–9, 19–21, 61, 69, 78, 87–92]

Através da reação do metanol em H-ZSM-5 produz-se gasolina com elevado índice de octanagem. Olefinas leves e o dimetil-éter (DME), como intermediários químicos, são muito utilizados na produção de biodiesel, gás propulsor de aerossóis e compostos oxigenados. [93] Etanol, 1-propanol e 1-butanol também são desidratados sobre zeólitas para produção de etileno, propileno e buteno. [21, 80, 94]

Dentre os combustíveis renováveis mais produzidos e comercializados no mundo, o etanol é o mais conhecido. Sua aplicação estende-se para diversos setores da sociedade, sobretudo no automotivo, comportando como principal combustível substituto da gasolina. Na década de 1970, o aumento na produção deste biocombustível foi impulsionado pela crise mundial do petróleo que forçou o governo brasileiro a adotar medidas de incentivo tanto na produção como no aprimoramento de tecnologias para veículos automotores movidos à álcool. [95–97]

Propriedades como baixa densidade, elevada volatilidade, solubilidade em água e baixo rendimento na combustão de motores automotivos são os principais motivos da dificuldade em substituir parcial ou totalmente a gasolina por etanol. Por outro lado, a alta demanda tende a promover a elevação nos preços do produto fazendo com que a produção de etanol, bem como de outros biocombustíveis, passe a ser uma alternativa interessante para o setor energético que depende do petróleo e seus derivados. [5, 7, 98]

As zeólitas tem ampla aplicabilidade nas adsorções seletivas, uma vez que o diâmetro e a polaridade dos poros influenciam na entrada das moléculas e nas trocas iônicas. [64, 99].

Além da microporosidade, existe a presença de regiões ativas atuando como sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, os quais ficam localizados em pontos específicos nas cavidades dos poros. [100–102]

O etileno, extraído do craqueamento do petróleo, pode ser obtido da conversão catalítica do etanol, uma fonte renovável de energia, em superfícies de H-ZSM-5. Semelhantemente, o biodiesel, muito produzido no Brasil, é uma outra fonte renovável de energia que pode ser obtido a partir do etanol em superfície de H-ZSM-5, sustentando a importância que a biomassa representa para a produção de combustíveis e derivados de petróleo. [69, 70, 103]

As inovações científicas contribuíram para o aprimoramento de técnicas de sínteses, aumentando o número de aplicações das zeólitas em diversas áreas da indústria e sociedade em geral. São aplicadas, por exemplo, na construção civil, no meio ambiente como limpeza de cátions de metais tóxicos, tais como Pb^{2+} e Cd^{2+} , na agricultura como enriquecimento de K^+ e NH_4^+ , na medicina em procedimentos cirúrgicos, máquinas de diálise e separação de oxigênio puro para pacientes com históricos de problemas pulmonares, na indústria farmacêutica, na produção de detergentes, alimentos, dispositivos ópticos e eletrônicos. [20, 87]

Algumas zeólitas como a clinoptilolita (CLI), chabazita (CHA), mordenita (MOR), erionita (ERI), ferrierita (FER), phillipsita (PHI) e a ZSM-5 apresentam elevado potencial industrial para separação e purificação de gases como H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e o C_2H_6 . [104–106]

As geometrias e outras informações complementares auxiliam nas mais variadas análises, na compreensão dos mecanismos reacionais envolvidos, bem como no desejado controle dos produtos formados contribuindo para o entendimento da química de superfícies.

2.5 Adsorção do gás de síntese em óxidos

A escassez do petróleo durante a segunda guerra mundial incentivou o uso do gás de síntese em veículos e maquinários a base da queima da madeira. H_2 , CO , CO_2 e H_2O são as espécies químicas produzidas a partir da biomassa e o ar atmosférico. [107]

O gás H_2 é uma importante peça no cenário de catálise, neste caso, a superfície de MgO apresenta-se como um bom modelo para maiores conhecimentos nesta área. Além também dos estudos revelando a possibilidade de estocagem de hidrogênio. A adsorção de H_2 em MgO depende largamente da estrutura da superfície, podendo ir de adsorção física a adsorção química, segundo estudos experimentais e teóricos. [108–113] Foi encontrada por Wu e colaboradores que a $\Delta E_{ads}(H_2) \cong 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$, por método periódico de ondas planas DFT, com adsorção do hidrogênio acima do centro de Mg. Estudos em MgO dopado, apresentam $\Delta E_{ads}(H_2) \cong 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

A adsorção de CO em superfícies de óxidos tem vários atrativos catalíticos, como na oxidação, ou na síntese de metanol, ou na formação de gás de água. [114] No trabalho teórico, com cluster DFT, de Xu e colaboradores, são resumidas as energias de adsorção experimentais de CO

em MgO, que pode chegar a $\Delta E_{ads}(\text{CO}) \cong 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ em superfície limpa de MgO [001]. Cálculos CCSD(T) obtiveram uma energia de adsorção de $\Delta E_{ads}(\text{CO}) \cong 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. [115] Neste caso, a adsorção de CO mostrou-se superestimada, pelo método PM6. Provavelmente devido à alta polarização do método.

Devido ao interesse ambiental de captura/abstração e ativação, o CO_2 foi estudado em MgO, com diferentes metodologias DFT e periódicas, apresentando energia de adsorção entre 5-16 kcal.mol^{-1} . [116–118] Estudos experimentais indicam que o CO_2 é adsorvido fracamente (adsorção física) na superfície de MgO, mas que pode ser aumentada com os defeitos na superfície. [119]

2.6 Adsorção de álcoois em zeólitas

Metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol são produtos inflamáveis, bastante miscíveis, conforme mostra a Tabela 2.6.1, devido a forte ligação de hidrogênio entre o álcool e a água, muito utilizados industrialmente como matéria-prima na fabricação de inúmeros produtos [120]

O metanol é produzido através de fontes fósseis como o gás natural e carvão mineral ou por reações envolvendo uma mistura de gases ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$). [121]. É usado como combustível em veículos de corrida e matéria prima para a síntese de vários produtos químicos como solvente, plástico, removedores, anti-congelante de radiador de automóvel. [122] Na área farmacêutica, é utilizado na produção de vitaminas e hormônios, contudo, devido a elevada toxicidade deve-se ter o máximo de cuidado durante seu manuseio, uma vez que, a ingestão deste produto atinge o Sistema Nervoso Central (SNC) de animais e seres humanos, podendo levar a morte, além de ser um contaminante para o meio ambiente. [123].

O etanol é um dos álcoois mais promissores com ampla aplicabilidade na sociedade. Produzido da cana-de-açúcar é uma fonte renovável de energia com balanço energético positivo, uma vez que o crescimento da planta consome mais carbono da atmosfera do que o etanol quando consumido como combustível. [95]

O Propanol, por sua vez, faz-se atrativo para aplicações em células de combustível e energias portáteis por exibir voltagem substancialmente elevada. [124]

O butanol tem potencial de superar as desvantagens deixadas pelos álcoois de menores cadeias de carbono por apresentar propriedades consideráveis como, por exemplo, alto poder de aquecimento, sobretudo contribuindo para a diminuição do consumo de combustível, baixa volatilidade, temperatura mais baixa do motor em funcionamento, elevada viscosidade e boa solubilidade em combustíveis como o diesel e a gasolina. O que o torna bastante competitivo na aplicação em combustão interna de motores. [125]

Tabela 2.6.1: Álcoois utilizados neste estudo

Informação	Adsorbato			
	MetOH	EtOH	1-PropOH	1-ButOH
Nomes	metanol álcool metílico metilol carbinol	etanol álcool etílico álcool anidro metilcarbinol	1-propanol álcool propílico propan-1-ol etilcarbinol	1-butanol n-butanol álcool butírico propilcarbinol
Abreviação	MetOH	EtOH	PropOH	ButOH
Fórmula química	CH ₄ O	C ₂ H ₆ O	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₁₀ O
massa molar (g)	32,041	46,068	60,095	74,121
Massa percentual (%)	C (37,484) H (12,582) O (49,932)	C (52,142) H (13,127) O (34,729)	C (59,958) H (13,417) O (26,263)	C (64,816) H (13,598) O (21,585)
Isômeros		dimetil éter	álcool isopropílico	éter dietil álcool isobutil 2-butanol
Ponto de fusão (K)	175,55	159,05	147,05	183,35
Ponto de ebulição (K)	337,75 337,65 339,15	351,35 351,65 351,15	370,35 370,95 370,15	391,15 390,85 389,15
Densidade (g/cm ³)	0,791 a 293,15 K	0,7893 a 293,15 K	0,7997 a 298,15 K	0,8098 a 293,15 K
Solubilidade	sólúvel	muito solúvel	solúvel	pouco solúvel

Fonte Ref [126]

CAPÍTULO 3

MÉTODOS TEÓRICOS

3.1 Química Computacional

A química teórica computacional faz uso de modelagens e simulações computacionais de sistemas químicos reais partindo da construção de modelos representativos que, submetidos a tentativas de resoluções de equações complexas utilizando variados métodos matemáticos, podem fornecer inúmeras informações do sistema modelo.

O trabalho teórico contribui para o avanço tecnológico, em razão de auxiliar o experimental na explicação mais aprofundada dos mecanismos envolvidos, contribuindo para uma rota de menor custo, além de contribuir para o desenvolvimento de propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas.

Os métodos de cálculos computacionais são denominados como clássicos e quânticos, separados em dois grupos: semi-empíricos e *ab initio*. O primeiro trata o sistema com menor confiança em relação ao segundo por partir de parâmetros experimentais, fazer uso de simplificações e aproximações em resoluções matemáticas e não contabilizar interações eletrônicas. Em contrapartida, o *ab initio*, como o próprio nome sugere, parte do “princípio”, ou seja, leva em consideração todas as possibilidades de combinações nucleares e eletrônicas, além de buscar as resoluções matemáticas sem muitas aproximações.

Para sistemas moleculares relativamente grandes como as proteínas, métodos semi-empíricos tornam-se mais atrativo, sobretudo pela quantidade de variáveis existentes nesses sistemas. Para moléculas de gases nos quais o número de elétrons é reduzido, avaliar a estrutura a nível atômico, utilizando-se de métodos quânticos, faz-se mais vantajoso.

A possibilidade de estudar sistemas moderadamente grandes como sólidos e macromoléculas com maior precisão e baixo custo computacional tornou-se possível com o método ONIOM (*Our own N-layered integrated molecular orbital and Molecular Mechanics*), um método híbrido que possibilita acoplar diferentes níveis teóricos ao mesmo sistema garantindo bons resultados.

3.2 Equação de Schrödinger

De uma forma geral, podemos dizer que a mecânica quântica explica a matéria como formada por elétrons e núcleos que interagem por meio de forças de atração e repulsão. As energias envolvidas podem ser calculadas a partir da resolução da Equação de Schrödinger, elaborada em 1925 por Erwin Schrödinger e, paralelamente, por Werner Heisenberg. Schrödinger utilizou de equações de diferenciais parcial enquanto Heisenberg de matrizes, contudo, ambas são equivalentes. [127, 128]

A Equação de Schrödinger tem por base o comportamento ondulatório da matéria, fundamental para todos os métodos quânticos. Contudo, aproximações e simplificações são necessárias, pois a Equação de Schrödinger somente tem resolução exata para sistemas de até dois corpos. [129] Para tratar sistemas polieletrônicos, podemos recorrer à equação de Schrödinger independente do tempo e sem correções relativísticas, dada por:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.2.1)$$

A Equação 3.2.1 tem o termo \hat{H} representando o operador Hamiltoniano, ou simplesmente Hamiltoniano, e o termo E como o autovalor da energia total do sistema, associado à autofunção molecular representada por Ψ , onde \vec{r} representa as coordenadas eletrônicas e \vec{R} as coordenadas nucleares. Assumindo que a autofunção Ψ é ortonormal para um sistema de partículas dependentes das coordenadas cartesianas, tem-se que:

$$\int \int \int \Psi_i \Psi_j dx dy dz = \delta_{ij} \quad \{\delta_{ij} = 1, \text{ se } i = j; \delta_{ij} = 0, \text{ se } i \neq j \quad (3.2.2)$$

Esta condição é chamada de ortonormalidade. Um conjunto de integrais múltiplas no espaço cartesiano é igual a 1 para $i = j$ e se $i \neq j$, o valor é 0, as integrais são nulas e a função é dita ortogonal. Essa situação é representada pelo símbolo δ_{ij} , denominado delta de Krönecker.

Para simplificar as notações, na Equação 3.2.2 as integrais múltiplas podem ser substituídas por única integral aplicada sobre um elemento de volume tridimensional representado por dr :

$$\int \Psi_i \Psi_j dr = \delta_{ij} \quad (3.2.3)$$

O termo \hat{H} da Equação 3.2.1, que representa o Hamiltoniano, pode ser expandido na forma da Equação 3.2.4, na qual os dois primeiros termos representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, o terceiro termo a interação atrativa entre elétrons e núcleos e os dois últimos termos da equação são as energias repulsivas entre N elétrons e M núcleos, respectivamente. [130]

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (3.2.4)$$

Na Equação 3.2.4, \hbar é a simplificação de $(\frac{h}{2\pi})$ em que h é a constante de Plank, m a massa de elétrons e M_A a massa dos núcleos, Z_A número atômico do átomo A , Z_B é o número atômico do átomo B , R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B , ∇_i^2 e ∇_A^2 são os operadores Laplacianos em relação às coordenadas cartesianas de elétrons e núcleos, respectivamente, expandidos na forma da Equação 3.2.5. [131]

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (3.2.5)$$

Como o operador Hamiltoniano \hat{H} é escrito como partes de energia cinética e potencial, outra forma mais condensada de representar a Equação 3.2.4 pode ser feita através das Equações (3.2.6 a-f) descritas em unidades atômicas. [132]

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (3.2.6a)$$

$$\hat{T}_N = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (3.2.6b)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (3.2.6c)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.2.6d)$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}} \quad (3.2.6e)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2.6f)$$

Onde N é o número de elétrons e M é o número de núcleos do sistema molecular. Os termos: \hat{T}_N é o operador energia cinética nuclear, \hat{T}_e é o operador energia cinética eletrônica, \hat{V}_{NN} o operador energia potencial repulsiva entre núcleos, \hat{V}_{eN} o operador energia potencial atrativa entre o elétron e o núcleo, \hat{V}_{ee} o operador energia potencial repulsiva entre elétrons.

3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Para situações complexas envolvendo diversos corpos em que a resolução analítica da Equação de Schrödinger não é factível, recorrer ao uso de aproximações e simplificações nas resolu-

ções matemáticas para chegar a resultados próximos do experimental tornou-se possível graças Max Born (1882-1970) e Julius Robert Oppenheimer (1904-1967) que em 1927, ou seja, logo após a publicação do trabalho de Schrödinger, deram uma considerável contribuição para solucionar parcialmente esse problema. [133]

A aproximação de Born-Oppenheimer, como é conhecida, trata-se de um argumento lógico para tentar solucionar parte do problema ao impor a condição de fixação dos núcleos, levando em conta sua massa ser muito maior que a dos elétrons (cerca de 1836 vezes). Portanto, assumindo que os núcleos deslocam-se bem mais lentamente que os elétrons e adaptam-se instantaneamente a diferentes configurações no campo de núcleos fixos, qualquer deslocamento nuclear causa efeito quase que instantâneo sobre os elétrons. [134]

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste basicamente em resolver o operador Hamiltoniano da Equação 3.2.1 separando-o em duas partes, sendo uma de caráter eletrônico e a outra de caráter nuclear, ou seja, reescrevendo a Equação 3.2.4 na forma da Equação 3.3.1. Neste caso Born e Oppenheimer mostraram em 1927, um erro pequeno na energia eletrônica para qualquer distância internuclear se os núcleos estiverem estacionários.

$$\hat{H}_T(R, r) = \hat{T}_N(R) + \hat{H}_e(R, r) \quad (3.3.1)$$

em que \hat{T}_N representa o operador da energia cinética aplicado na coordenada nuclear R e \hat{H}_e é o Hamiltoniano eletrônico.

Reescrevendo a Equação 3.3.1 na forma da Equação 3.3.2 para o Hamiltoniano eletrônico (\hat{H}_e), tem-se a autofunção eletrônica (Ψ_e), também conhecida como adiabática, que descreve o movimento dos elétrons em função da parametrização das coordenadas nucleares em que o termo E_e representa o autovalor da energia potencial para i estados.

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3.3.2)$$

Essa aproximação permite a resolução do Hamiltoniano, porém ainda persistindo a dificuldade para o tratamento com sistemas polieletrônicos, uma vez que infinitos autovalores e autofunções adiabáticas são associados a estados eletrônicos. [135]

Considerando que as autofunções eletrônicas adiabáticas são ortonormais por serem autofunções de um operador Hermitiano, ao expandir a autofunção molecular total, partindo das autofunções eletrônicas adiabáticas de forma que estejam independentes e sem que misturem-se sob as coordenadas nucleares, a Equação 3.3.3 mostra $\Phi_T(r, R)$ representando a autofunção molecular total.

$$\Phi_T(r, R) = \sum_{i=1}^{\infty} \chi_i^n(R) \Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (3.3.3)$$

3.4 Aproximação de Hartree-Fock

Uma autofunção do i -ésimo elétron de um sistema composto por N elétrons pode ser obtida pela seguinte equação:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.4.1)$$

Na Equação 3.4.1 o primeiro termo (a esquerda da igualdade) representa a energia cinética eletrônica e o segundo termo representa a energia potencial, considerada como a resultante da repulsão eletrônica de todos os outros elétrons pela distribuição simétrica esférica e estática das cargas. Do lado direito da igualdade, o termo ϵ_i representa a energia do elétron i . Encontrar a energia potencial de um destes elétrons sem o conhecimento prévio das autofunções dos demais elétrons não é tratável, uma vez que estão interagindo entre si.

Um sistema composto por mais de um elétron pode ter uma autofunção aproximada e obtida a energia no estado fundamental para cada um dos elétrons utilizando o método, iniciado em 1927 por D. R. Hartree e melhorado em seguida por V. Fock, denominado método de Hartree-Fock.

Essa ferramenta matemática mostra a possibilidade de separação das autofunções de cada um dos elétrons para um sistema de N elétrons como um produto, chamado produto de Hartree conforme mostrado na Equação 3.4.2.

$$\psi(r) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\dots = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (3.4.2)$$

Neste método encontramos a autofunção dos elétrons adotando uma carga nuclear efetiva e então usamos esta função para calcular as energias de todos os elétrons. Ao introduzirmos o valor na Equação 3.2.4 encontramos a autofunção aproximada do primeiro elétron que, em seguida, pode ser repetido para o segundo elétron e assim sucessivamente para o restante por repetidas vezes se necessário até que não haja grandes alterações nas energias e nas autofunções dentro de um certo critério pré-determinado. Este ciclo é conhecido como ciclo de campo auto-consistente ou ciclo de SCF do inglês *Self-Consistent Field*. [136]

Segundo o princípio de Pauli mais de dois elétrons não ocupam o mesmo orbital atômico e embora o produto de Hartree (Equação 3.4.2) não leva em conta a anti-simetria da autofunção. A melhoria do método de Hartree deu-se em 1930 por V. Fock, ao usar orbitais de rotação totalmente antissimétricos sem distinção eletrônica. Esta nova abordagem modificou o método, que passou a ser chamado de método Hartree-Fock de campo auto-consistente ou (*Hartree Fock-Self Consistent Field*), abreviado por HF-SCF. [136–138]

O método HF-SCF tem por base expandir a autofunção eletrônica em um conjunto de funções para obtenção de uma função antissimétrica. Escrever uma autofunção como soma de

todas as possíveis permutações mudando os sinais de mais e menos pode ser feito por meio de determinantes. [139, 140]

Um sistema composto por dois elétrons ocupando spin-orbitais $\Psi_a^\alpha(1)$ e $\Psi_a^\beta(2)$ pode ser escrito na forma da Equação (3.4.3):

$$\Psi = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\dots - \psi_a^\alpha(2)\psi_a^\beta(1)\dots \quad (3.4.3)$$

em que $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ termo de normalização desta soma pode ser representado pelo determinante de Slater como mostrado na Equação 3.4.4.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{pmatrix} \psi_a^\alpha(1) & \psi_a^\beta(1) & \dots & \psi_Z^\beta(1) \\ \psi_a^\alpha(2) & \psi_a^\beta(2) & \dots & \psi_Z^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_a^\alpha(N_e) & \psi_a^\beta(N_e) & \dots & \psi_Z^\beta(N_e) \end{pmatrix} \quad (3.4.4)$$

A normalização da autofunção da Equação 3.4.4 é dada pelo fator $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ onde a autofunção muda de sinal quando duas colunas ou duas linhas são trocadas.

3.5 Aproximação LCAO

As equações de Hartree-Fock são equações diferenciais acopladas envolvendo cada uma das coordenadas de um único elétron que podem ser resolvidas numericamente para moléculas, os orbitais são expressos como combinações lineares de um conjunto de funções de bases conhecido como LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). [138, 141] As autofunções construídas nesta combinação tem a precisão associada aos mais baixos autovalores de energia.

Para a construção de autofunções faz-se uso de conjuntos de autofunções, convenientemente apropriadas conhecidas como “conjunto de bases” segundo a Equação 3.5.1.

$$\Phi = \sum_{i=1}^N a_i \phi_i \quad (3.5.1)$$

Nesta combinação, representada pela Equação 3.5.1, Φ é a autofunção molecular construída pela somatória de autofunções atômica ϕ_i onde cada uma das autofunções atômicas são associadas a algum a_i coeficiente de expansão como a contribuições dos orbitais atômicos na construção do orbital molecular.

3.6 Equações de Roothan-Hall

O método *LCAO* quando aplicado em conjunto com a equação de Schrödinger eletrônica levam a outras equações conhecidas como equações de Roothaan-Hall representada pela Equação

3.6.1, uma equação matricial não-linear, pois $F(C)$ depende de C :

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.6.1)$$

em que F representa a matriz de Fock, semelhantemente ao Hamiltoniano da Equação de Schrödinger, dependente dos coeficientes representados por C e representantes das interações eletrônicas, S e ε são a matriz de sobreposição da função de base e de energias dos orbitais, respectivamente. [132, 142] Por $F(C)$ não ser linear, emprega-se o método SCF para resolver a Equação 3.6.1.

3.7 Mecânica Molecular

O método clássico da mecânica molecular é bastante utilizado para estudar sistemas relativamente grandes e de elevada complexidade como proteínas e outras moléculas orgânicas sendo amplamente aplicada no tratamento de sistemas biológicos e outros materiais em que dados experimentais são utilizados como ponto de partida de outros cálculos. [143–145]

Os cálculos em mecânica molecular buscam a minimização da energia potencial, ou mínimo global, com base no modelo do oscilador harmônico, representado por molas com distância de ligação, baseadas em dados experimentais ou teóricos, em que todos os átomos do sistema são considerados como partículas tendo raio de van der Waals e interligadas por forças elásticas cujos movimentos nucleares e eletrônicos são tratados separadamente sob a representação da aproximação de Born-Oppenheimer com as coordenadas nucleares formando um campo de força clássico. [146]

3.7.1 Campo de Força Universal

O método de campo de força universal, *Universal Force Field* (UFF), desenvolvido por Goddard e colaboradores no início da década de 1990, é um dos métodos mais simples e práticos da mecânica molecular tendo como característica principal a parametrização de todos os elementos da tabela periódica. [147–152] Sua ampla aplicabilidade inclui procedimentos de otimizações de geometria, cálculos de frequências, busca por estados de transição, sobretudo em sistemas relativamente grandes como proteínas grandes moléculas, contudo seus resultados não garantem muita precisão por utiliza-se de aproximações empíricas, além de ser uma parametrização geral.

3.8 Métodos Semi-Empíricos

Métodos semi-empíricos utilizam-se de aproximações e parâmetros a partir da parametrização de integrais atômicas e informações disponíveis em banco de dados experimentais, como calor de formação, potencial de ionização e momento de dipolo, sendo bastante atrativos, uma vez que geram bons e exigem baixo custo computacional no tratamento de sistemas relativamente grandes.

São exemplos de métodos semi-empíricos o AM1 (*Austin Model 1*), MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), PM3 (*Parametric method 3*), PM6 (*Parametric Method 6*). [153–155]

Os métodos NDDO derivados, como o MNDO, AM1, PM3, PM6 e PM7, são todos oriundos da aproximação ZDO (*Zero differential overlap*), utilizados na proposta de Pople em 1951, que incluem três níveis: Completo (CNDO), Intermediário (INDO) e o NDDO. [153, 154, 156–160]

A parametrização dos métodos semi-empíricos vêm se aprimorando nos últimos anos, avançando nos parâmetros de otimização de estruturas. O método MNDO, no início, foi muito bem aceito, mas na área da bioquímica deixava a desejar na questão da ligação de hidrogênio.

O AM1 buscou contribuir para a melhoria com a adição de uma função gaussiana de estabilização à interação entre núcleos na ligação de hidrogênio. Outras melhorias no método de otimização de parâmetros foram surgindo até chegar ao PM3, englobando a parametrização de todos os elementos do grupo principal. [159] Os métodos PM6 e PM7 são parametrizações recentes em que se buscou uma melhor correlação com resultados DFT e experimentais.

3.9 Teoria do Funcional de Densidade

Funcionais de Densidade, utilizam termos híbridos, no qual o método de Hartree-Fock (HF) faz parte. A teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory - DFT*) é baseada na densidade eletrônica possibilitando o conhecimento das propriedades de sistemas multi-eletrônicos em função de 3 variáveis apenas, Equação 3.9.1, usando para isso um funcional, ou seja, uma função de outra função mostrando que a energia no estado fundamental pode ser determinada unicamente pela densidade eletrônica e independentemente do número de elétrons envolvidos. [161]

$$\rho(r) = f(x, y, z) \quad (3.9.1)$$

Desta forma, a DFT tem sido muito utilizada em cálculos quânticos por exigir menor custos computacionais quando comparada aos métodos baseados na autofunção, tais como o MP2 e o Pós-Hartree-Fock, além da vantagem de produzir resultados muito próximos dos experimentais.

A densidade eletrônica é calculada pelo quadrado da autofunção para um sistema de N

elétrons como N vezes a integral do quadrado das autofunções sobre as coordenadas de spin de todos os elétrons e variáveis espaciais com exceção de uma delas, conforme ilustra a Equação 3.9.2. [128]

$$\rho(r) = N \int \dots \int |(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N)|^2 dS_1 d\chi_2 \dots, \dots, d\chi_N \quad (3.9.2)$$

em que $\rho(r)$ é a densidade de probabilidade eletrônica de encontrar qualquer um dos N elétrons no volume dr com spin arbitrário. A autofunção descreve as posições arbitrárias e spin dos outros $N - 1$ elétrons, contudo se os elétrons são indistinguíveis, a probabilidade de encontrar qualquer um deles nesta posição é N vezes a probabilidade de encontrar apenas um em particular.

No teorema de Hohenberg e Kohn, a energia pode ser calculada exatamente a partir da densidade eletrônica do estado fundamental como um funcional da densidade usando método variacional envolvendo somente a densidade. A energia eletrônica do estado fundamental (E), segundo Kohn-Sham, parte da soma das energias cinética (E_T), atração elétron-núcleo (E_V), de Coulomb (E_J) e a energia de troca/correlação (E_{XC}), dependentes da densidade eletrônica total, com exceção da energia cinética, conforme a Equação 3.9.3.

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (3.9.3)$$

3.10 Estratégia ONIOM

Cálculos quânticos utilizados na simulação computacional de reações químicas envolvendo variados tipos de modelos necessitam de tempo computacional e estrutura física disponível, como processadores e memórias para a perfeita execução dos algoritmos submetidos. Estes dois fatores, tempo computacional e estrutura física disponível, que comumente identificamos por “custo computacional” tendem a elevar-se rapidamente à medida em aumentamos o tamanho ou a complexidade da estrutura analisada e/ou o rigor matemático do método aplicado na execução dos cálculos.

Uma alternativa viável para calcular estruturas com número elevado de átomos sem exigir alto custo computacional é denominada ONIOM (*Our own N-layered integrated molecular orbital and Molecular Mechanics*), um método híbrido que permite calcular a estrutura utilizando até três diferentes métodos matemáticos.

Uma estrutura calculada utilizando ONIOM pode ser entendida em analogia ao formato de uma “cebola”, ou seja, o método permite particionar o modelo em até três “camadas”, cada qual associada a um determinado método computacional que, por sua vez, são identificadas em ordem crescente de complexidade do método escolhido. Desta forma, as camadas recebem o nome de alta, média e baixa com direcionamento da camada alta para a parte em que deseja-

se obter os resultados mais refinados. Geralmente a camada alta tende a ser a menor parte do modelo em função do nível de complexidade do método aplicado e do custo computacional. [128, 162].

A Figura 3.10.1 ilustra um modelo de complexo ZnO/CO₂ para ser calculado utilizando o método ONIOM com as três camadas identificadas. Na camada alta, a molécula de CO₂, afastada da superfície do ZnO, está identificada por bolas e varetas, na camada média, representada por bastões, tem-se o hexágono central da superfície do ZnO e na camada baixa, representada por linhas, tem-se o restante do ZnO.

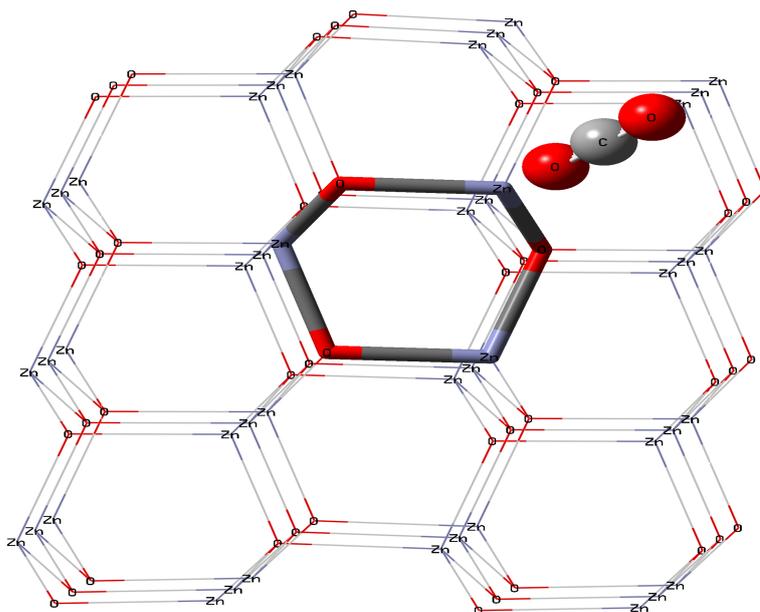


Figura 3.10.1: Modelo de complexo ZnO/CO₂ em três camadas do ONIOM. A camada alta é representada por bolas e varetas, a camada média é representada por tubos e a camada baixa por linhas.

CAPÍTULO 4

MODELAGEM

Geometrias de modelos de MgO, ZnO, H-ZSM-5, gás de síntese e álcoois foram obtidas através do programa de modelagem computacional *Materials Studio* que possui vasto banco de dados cristalográficos de uma diversidade de estruturas. As coordenadas descritas pelo programa foram submetidas a cálculos computacionais utilizando diferentes métodos mecânico-quânticos. Todos os cálculos mecânico-quânticos foram realizados com o pacote de química computacional Gaussian09. [163]

4.1 Modelagem e otimização de MgO

Modelos de MgO foram construídos na geometria do plano mais estável (100) tendo a célula unitária, ilustrada pela Figura 4.1.1, como referencial para identificar e descrever informações estruturais de cada modelo construído. A diversidade de modelos construídos, como mostrado na sequência de imagens da Figura 4.1.2, possibilitou testar e selecionar diferentes superfícies para estudar a adsorção de gás de síntese.

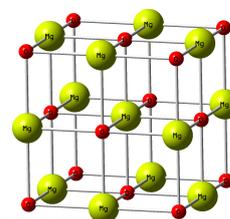


Figura 4.1.1:
Modelo de MgO

Na sequência de imagens da Figura 4.1.2 tem-se em (a) a célula unitária como o primeiro modelo construído, nomeado por MgO(1 x 1 x 1), e a partir a replicação da célula unitária nas três direções do plano cartesiano, diversos outros modelos foram construídos e nomeados. Por exemplos: em (b) tem-se um modelo mais alongado denominado MgO(1 x 2 x 1) com uma unidade de célula unitária em X, duas em Y e uma em Z. Na imagem mostrada em (c) tem-se um modelo com maior área superficial, nomeado por MgO(2 x 3 x 1), formado pela junção de duas unidades de célula unitária em X, três em Y e uma em Z. Já em (d) o modelo construído é mais alto com duas unidades de célula unitária nas três direções do plano cartesiano, ou seja, duas em X, duas em Y e duas em Z, nomeado de MgO(2 x 2 x 2). Por outro lado em (d) tem-se um modelo formado pela junção de três unidades de célula unitária em X, duas em Y e duas em Z, nomeado como MgO(3 x 2 x 2), o qual foi o modelo selecionado para estudar a adsorção dos componentes do gás de síntese.

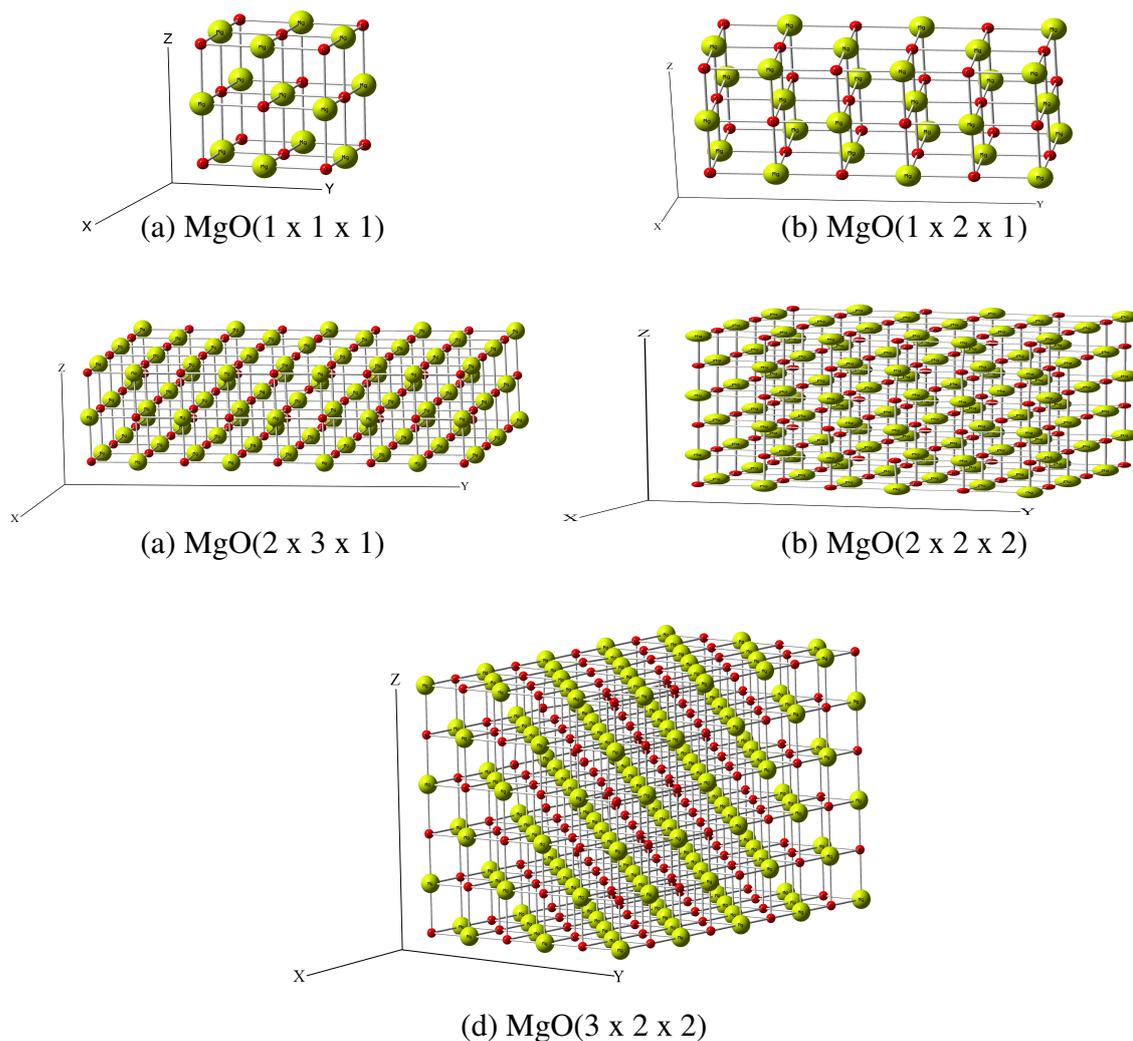
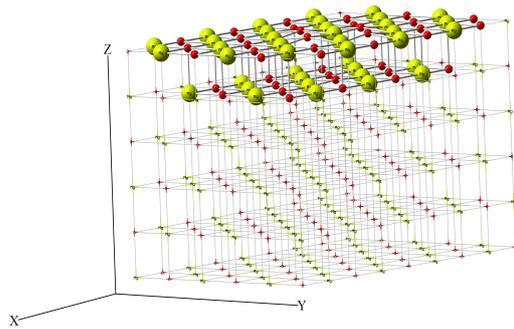


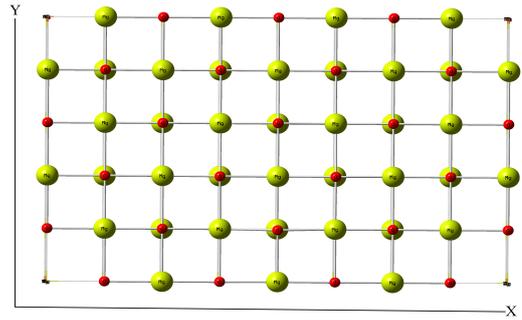
Figura 4.1.2: Modelos de MgO construídos. As cores amarela e vermelha representam átomos de Mg e O, respectivamente.

No procedimento de otimização, geometrias dos modelos de MgO(3 x 2 x 2) foram relaxadas através da relaxação parcial e progressiva de centros penta-coordenados, abreviados por centros np , onde p é representado por átomos de Mg ou O, partindo-se do centro da superfície para as extremidades na face vista do topo do modelo (eixo Z), denominada superfície (001), conforme ilustrados nas sequências de imagens dispostas na Figura 4.1.3 de (a) a (h). Nas imagens (a) e (b) tem-se a superfície (001) destacada e vista da lateral e do topo do modelo MgO(3 x 2 x 2), respectivamente, logo abaixo em (c) e (d) dois pentaedros com centros alternados entre átomos de magnésio e oxigênio podem ser vistos isolados e na superfície (001) com vistas do topo (e-f) e laterais (g-h), respectivamente.

Partindo do centro para as extremidades da superfície (001) foram necessários vinte e oito etapas em que vinte e oito centros pentacoordenados por átomos de magnésio ou oxigênio foram relaxados progressivamente até a total relaxação da superfície (001). A Figura 4.1.4 de (a) a (i) ilustra doze sequências destas etapas.



(a) vista lateral da superfície (001)



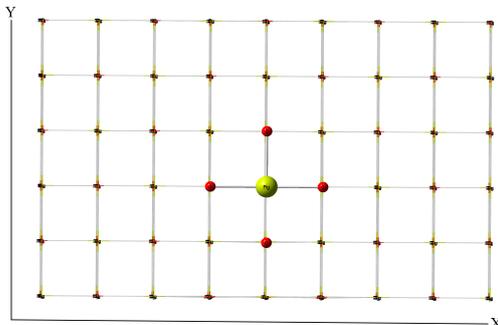
(b) vista do topo da superfície (001)



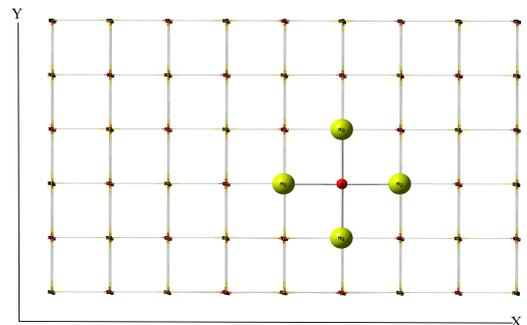
(c) centro 1p com Mg



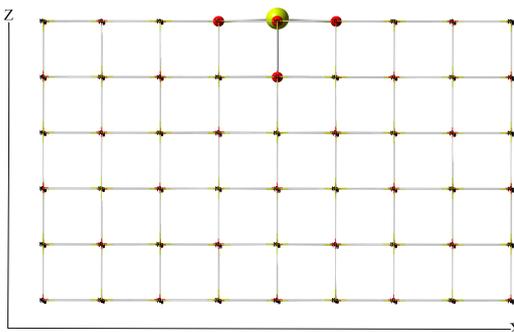
(d) centro 1p com O



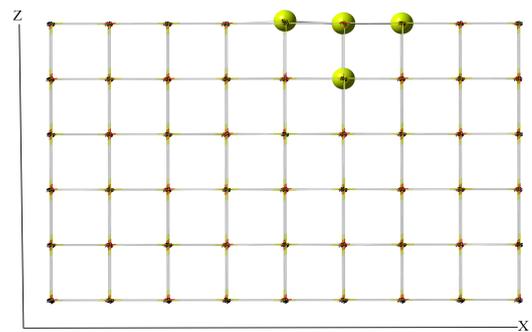
(e) centro 1p com Mg visto do topo



(f) centro 1p com O visto do topo



(g) centro 1p com Mg visto da lateral



(h) centro 1p com O visto da lateral

Figura 4.1.3: Ilustrações de procedimento de otimização de modelo de $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ por centros np . As cores amarela e vermelha representam átomos de Mg e O, respectivamente.

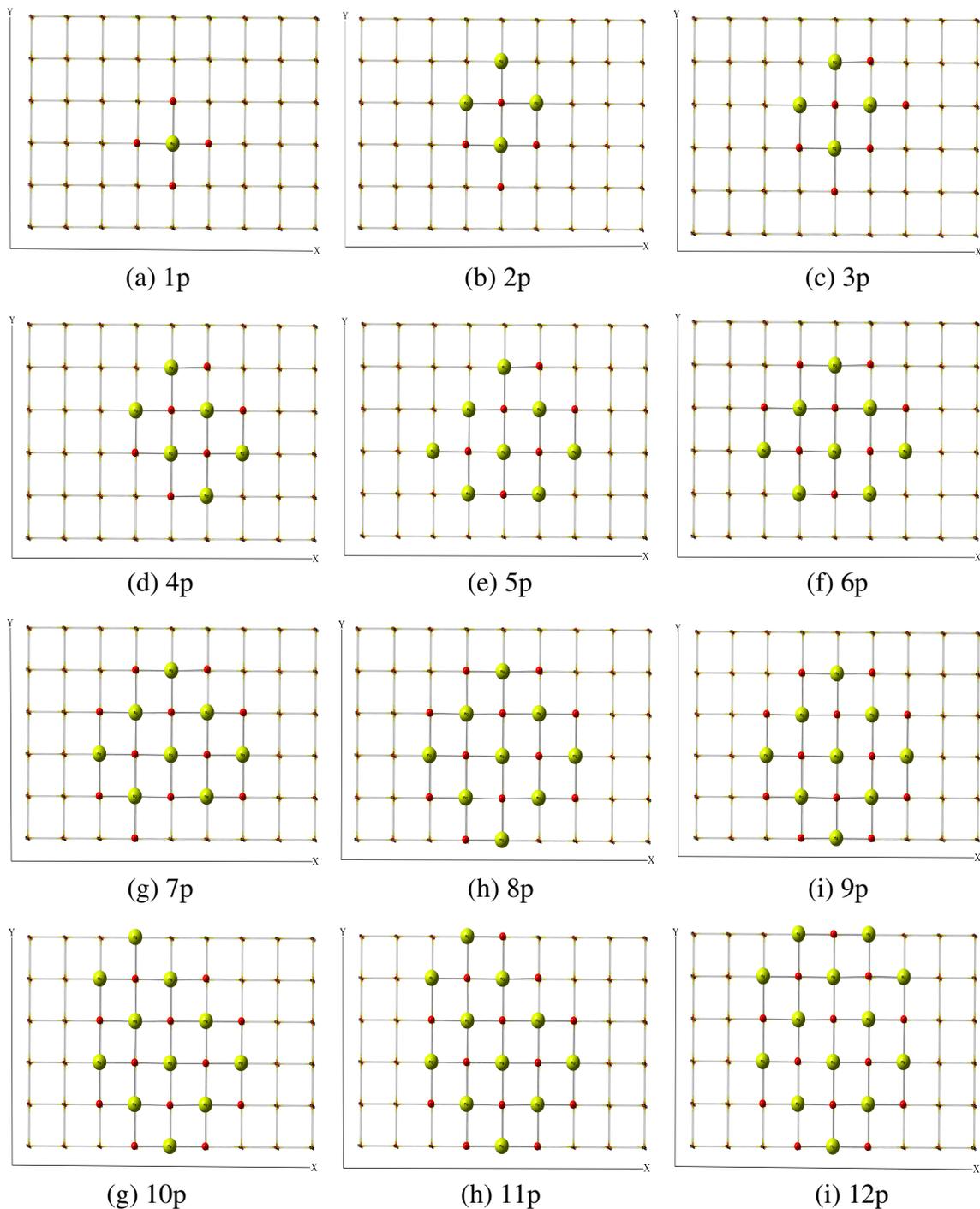


Figura 4.1.4: Ilustrações esquemáticas de procedimento de otimização na superfície (001) de modelo de MgO(3 x 2 x 2). As cores amarela e vermelha representam átomos de Mg e O, respectivamente.

Após a relaxação de toda superfície (001), modelos de gás de síntese (Figura 4.1.5) pré-otimizados isoladamente dos adsorventes foram posicionados próximos aos centros np relaxados para nova relaxação.

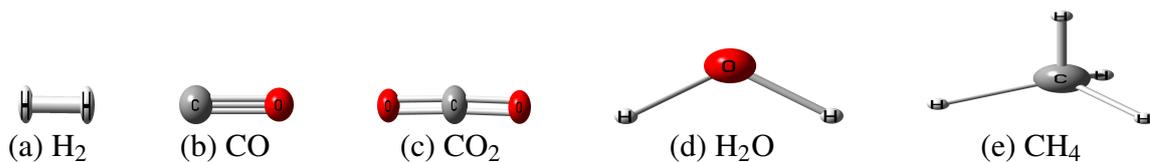


Figura 4.1.5: Ilustrações das moléculas estudadas componentes do gás de síntese. As cores branca, cinza e vermelha representam átomos de H, C e O, respectivamente.

4.2 Modelagem e otimização de ZnO

Modelos de óxido de zinco foram gerados na geometria da *wurtzita* no plano hexagonal $[10\bar{1}0]$, considerado o mais estável entre outros planos, onde as estruturas são compostas por unidades de hexágonos (Figura 4.2.1) que interligam-se formando camadas que se sobrepõem. Uma vez que o corte no plano $[10\bar{1}0]$ expõe pares Zn e O em quantidades diferentes nas duas extremidades do modelo, ou seja, do lado esquerdo do modelo tem-se dois pares ZnO e do lado direito um par.

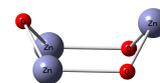


Figura 4.2.1: Hexágono ZnO

O caráter apolar pode ser explicado pela presença de terminações formadas apenas por um tipo de átomo, ou seja, oxigênio ou zinco. Para evitar efeitos de valências livres nas extremidades formadas predominantemente por Zn ou O, incluiu-se átomos de H nas borda superiores construiu-se um segundo modelo de ZnO representado por H-ZNO. Modelos não saturados (ZnO) e saturados (H-ZnO) estão ilustrado na Figura 4.2.2.

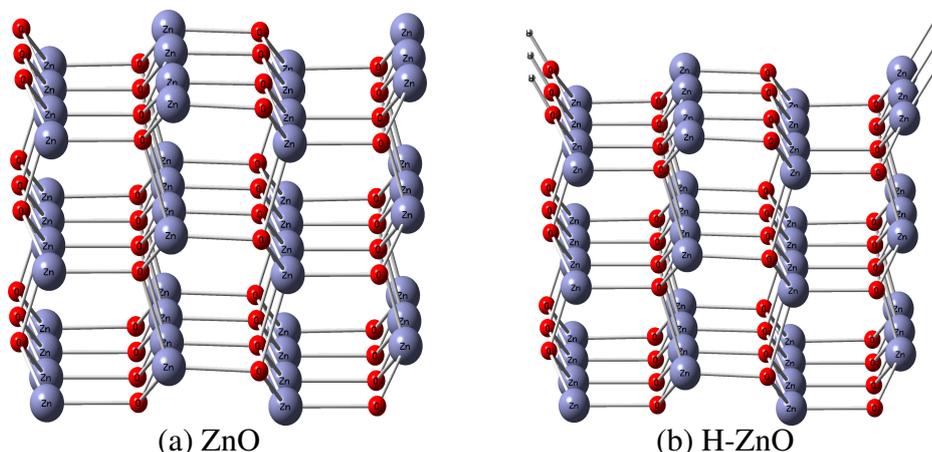
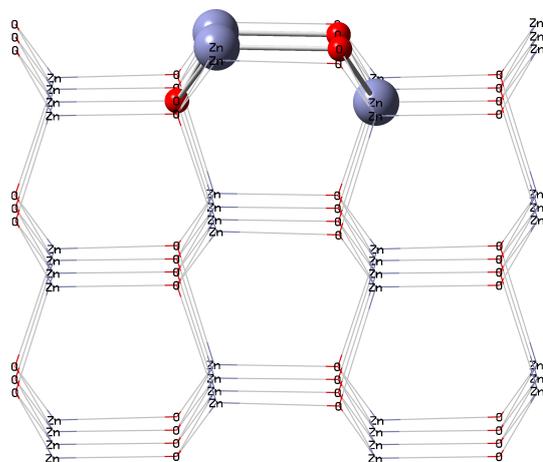


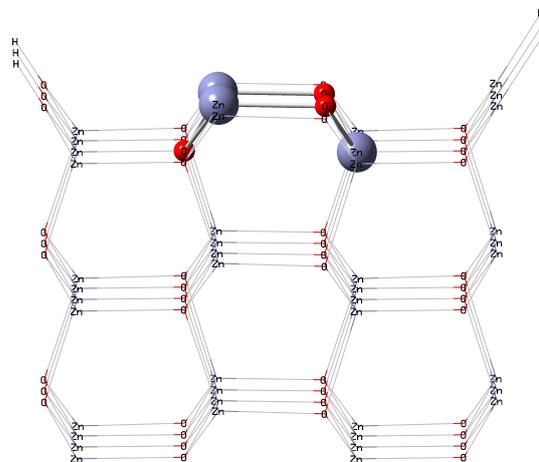
Figura 4.2.2: Modelos de óxido de zinco não saturado e saturado por átomos de hidrogênio. As cores azul, vermelha e branca representam átomos de Zn, O e H, respectivamente.

Geometrias de modelos pré-construídos de ZnO não-saturados e saturados por H foram otimizadas através da relaxação do hexágono localizado ao centro da superfície, conforme vista de cima na Figura 4.2.3. Semelhantemente ao processo de otimização de modelos de MgO, após a relaxação do hexágono central, modelos de gás de síntese foram posicionados próximos

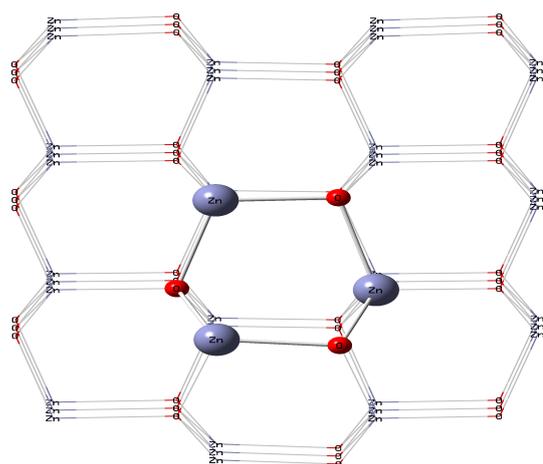
à superfície e em torno deste hexágono buscando encontrar energias de interação entre o gás de síntese e o ZnO.



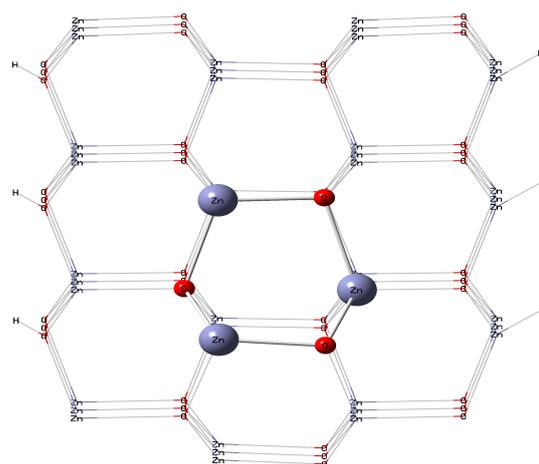
(a) Hexágono visto da lateral do ZnO



(b) Hexágono visto da lateral do H-ZnO



(c) Hexágono vista do topo do ZnO



(d) Hexágono visto do topo do H-ZnO

Figura 4.2.3: Modelos de óxido de zinco com hexágono em destaque. As cores azul e vermelha representam átomos de Zn e O, respectivamente.

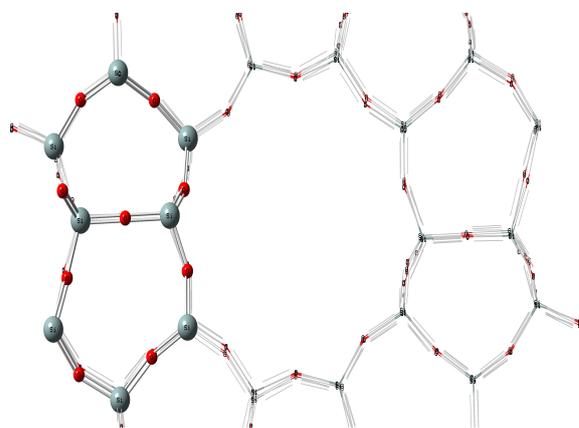
4.3 Modelagem e otimização de H-ZSM-5

Assim como no caso do ZnO e do MgO, os modelos foram construídos tendo em vista o uso do método ONIOM. A modelagem da ZSM-5 partiu de uma estrutura composta por unidades interligadas de pentasil, ilustrado em destaque na Figura 4.3.1 (a), originando uma rede multiporosa com canais e cavidades de variados diâmetros (Figura 4.3.1 (b)), porém sem o sítio ácido característico da H-ZSM-5. Este modelo primário construído de estequiometria $O_{384}Si_{192}$ contendo tetraedros do tipo TO_2 com silício sendo átomos T lembra uma ZSM-5, contudo ainda é somente um modelo do grupo MFI, pois precisa-se da representação do sítio ácido da H-ZSM-5.

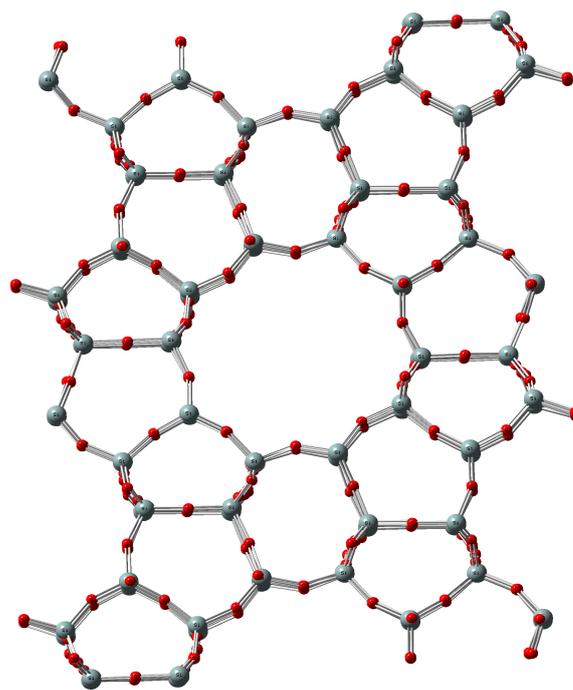
Adsorções químicas nas zeólitas ocorrem com maior frequência em cavidades de maior diâmetro, portanto um sítio ácido de Brønsted foi representado em um dos poros de maior cavidade, localizado ao centro do modelo primário construído. Para a representação do sítio ácido selecionou-se um dos átomos de silício mais centralizados do interior deste poro largo e o substituiu por um átomo de alumínio, formando neste local um aluminato, como representado em destaque pela Figura 4.3.1 (c). Como o nox do Al^{+3} é menor que o do Si^{+4} , a deficiência de carga do alumínio foi compensada pelo acréscimo de um elétron na rede, vindo de um átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio entre o silicato e o aluminato, mudando a estequiometria com a entrada desse hidrogênio ácido para $AlHO_{384}Si_{191}$, ou seja, H-ZSM-5 (Figura 4.3.1.1 (d)).

Geometrias de modelos de H-ZSM-5 foram otimizadas através da relaxação parcial e progressiva de tetraedros do tipo TO_2 em torno de um círculo circunscrito na cavidade larga em que foi inserido o sítio ácido. Para o fechamento completo da circunferência deste anel, foram necessários dez tetraedros, iniciando com os dois representativos do sítio ácido, como mostrado na sequência de ilustrações da Figura 4.3.2.

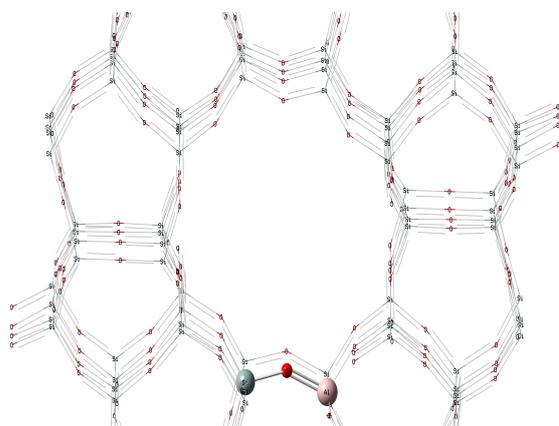
A otimização das estruturas de H-ZSM-5 foram trabalhadas usando método ONIOM em duas camadas de teorias, em que a seleção de tetraedros para relaxação foi incluída na camada alta de teoria com o restante da molécula na camada baixa de teoria na condição estática, ou seja, “congelada” como é descrito no código do ONIOM. As combinações de teorias foram identificadas na forma alta:baixa entre parênteses nas seguintes combinações: (PM6:UFF), (B3LYP:UFF), (M06-2X:UFF) e (ω B97X-D:UFF) nos funcionais B3LYP, M06-2X e ω B97X-D, utilizou-se a função de base 6-31+G(d).



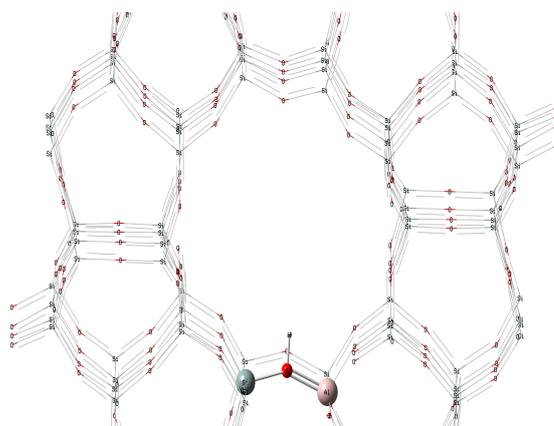
(a) Pentasil



(b) MFI



(c) Substituição de Si por Al



(d) Protonação e representação do sítio ativo

Figura 4.3.1: (a) Representação esquemática do procedimento de modelagem da H-ZSM-5. As cores vermelha, rosa, cinza e branca representam átomos de O, Al, Si e H, respectivamente.

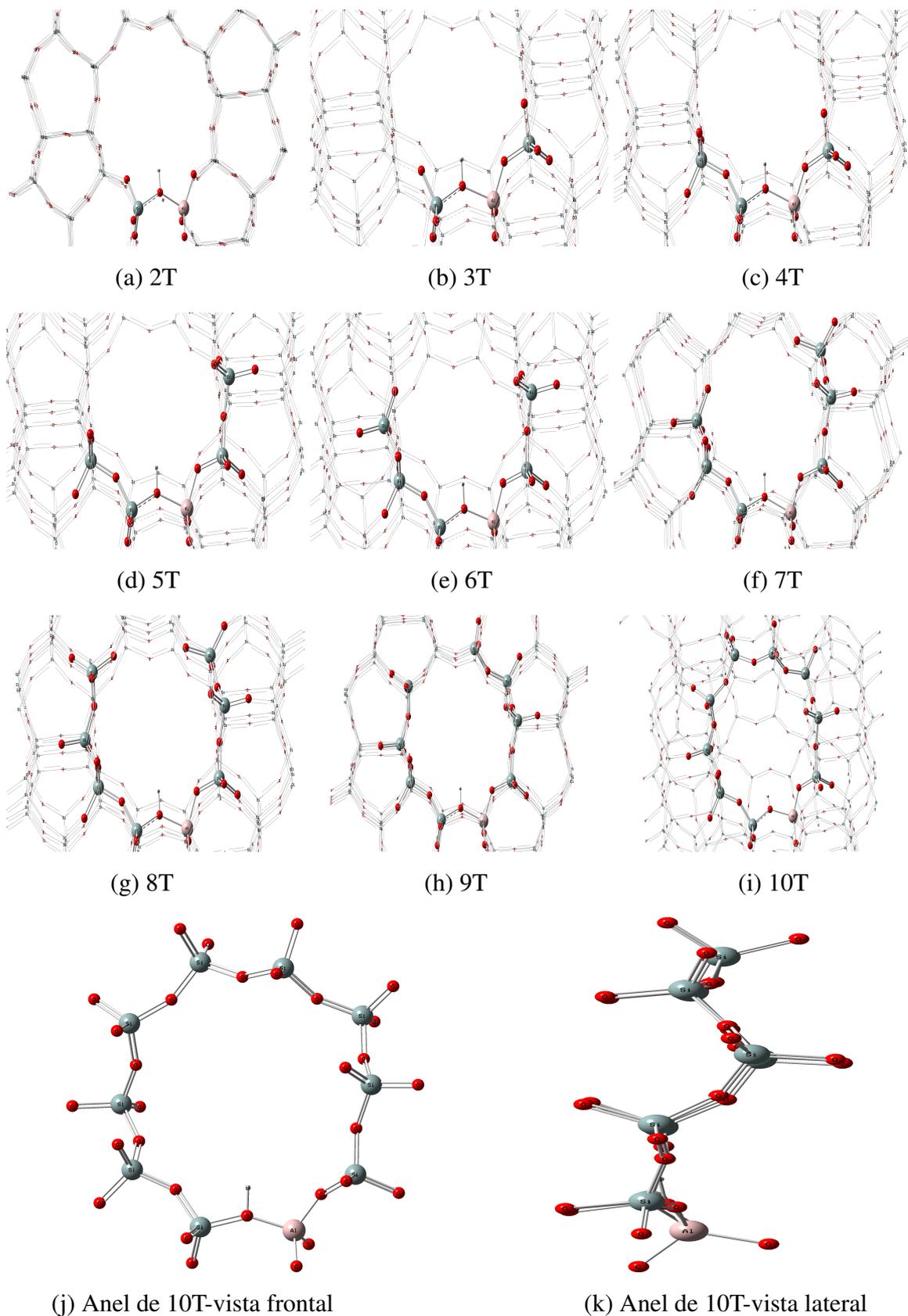


Figura 4.3.2: Ilustrações esquemáticas de procedimento de otimização em modelo de H-ZSM-5. As cores vermelha, rosa, cinza e branca representam átomos de O, Al, Si e H, respectivamente.

4.3.1 Contribuição da energia de distorção na energia de ligação em complexos H-ZSM-5/álcoois

As energias de ligação (EL) envolvendo álcoois e as superfícies dos modelos de H-ZSM-5 foram calculadas pela Equação 4.3.1.1 através da diferença da energia total dos complexos otimizados (Complexo = Adv + Adb) e a somatória das energias totais dos componentes dos complexos otimizados no vácuo, ou seja, isolados dos complexos.

$$EL = [E_{complexo} - (E_{Adb} + E_{Adv})] \quad (4.3.1.1)$$

Na Equação 4.3.1.1, EL representa a energia de ligação e $E_{complexo}$, E_{adv} e E_{adb} são as energias totais do complexo, adsorvente e adsorbato, respectivamente. O termo “ligação” de EL é mais relacionado com uma ligação química e restringe detalhes do processo de adsorção. Explorando a energia de ligação a partir de referenciais teóricos e separando-a em duas outras formas de energias, em que cada parte acrescenta contribuições a EL , outra forma de energia, denominada Energia de Adsorção (E_{ads}), foi calculada a partir da Equação 4.3.1.2. [164]

$$E_{ads} = (E_{Distorção\ total} + E_{Interação}) \quad (4.3.1.2)$$

A primeira parte da separação da EL descrita na Equação 4.3.1.2 é referente as energias de distorções totais de adsorventes e adsorbatos entendida como o somatório das energias de distorções parciais entre superfície e adsorbato, como mostra a Equação 4.3.1.3.

$$E_{Distorção\ total} = (E_{Distorção\ parcial\ Adv} + E_{Distorção\ parcial\ Adb}) \quad (4.3.1.3)$$

As energias de distorções parciais de adsorventes e adsorbatos, por sua vez, foram calculadas pelas diferenças de energias totais de geometrias congeladas de adsorventes e adsorbatos retiradas das geometrias dos complexos otimizado, em que realizou-se cálculos de single point (SP) nestas partes congeladas e as energias totais das geometrias destas mesmas partes otimizadas (Opt) no vácuo (Equações 4.3.1.4 e 4.3.1.5), respectivamente).

$$E_{Distorção\ parcial\ Adv} = (E_{Distorção\ parcial\ Adv\ (SP)} - E_{Distorção\ parcial\ Adv\ (Opt)}) \quad (4.3.1.4)$$

$$E_{Distorção\ parcial\ Adb} = (E_{Distorção\ parcial\ Adb\ (SP)} - E_{Distorção\ parcial\ Adb\ (Opt)}) \quad (4.3.1.5)$$

A segunda parte da Equação 4.3.1.2 é referente a energia de interação calculada pela diferença entre a somatória das energias totais parciais de adsorbatos e adsorventes nas geometrias

congeladas de complexos otimizados e a energia total do complexo otimizado, conforme mostrado na Equação 4.3.1.6.

$$E_{\text{Interação}} = [E_{\text{Complexo}} - (E_{\text{Distorção parcial Adb (SP)}} + E_{\text{Distorção parcial Adv (SP)}})] \quad (4.3.1.6)$$

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises energéticas e estruturais de modelos de complexos MgO/gás de síntese usando ONIOM

A construção de variados modelos de MgO possibilitou escolher um modelo composto por trezentos e vinte e quatro átomos, estequiometricamente divididos entre magnésio e oxigênio, formado pela união de três células unitárias de MgO ao longo do eixo X, duas unidades ao longo de Y e duas unidades ao longo de Z, representado por $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$, conforme mostra a Figura 5.1.1.

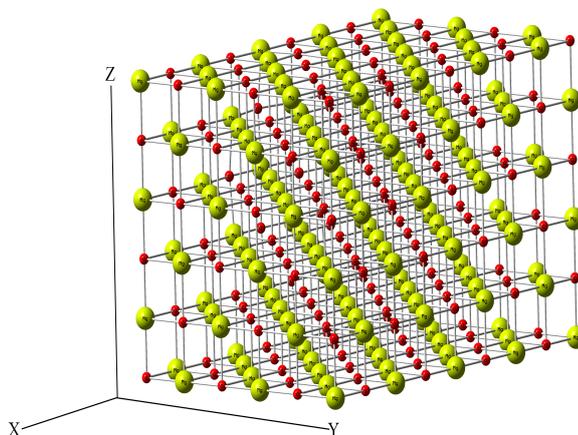


Figura 5.1.1: Modelo representativo do MgO selecionado para otimização. As cores amarela e vermelha representam átomos de Mg e O, respectivamente.

Um dos motivos que influenciaram na escolha do $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$, entre diversos outros modelos construídos, deve-se aos resultados encontrados nas tentativas de relaxação de geometrias de modelos menores que o $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$, os quais não condiziam com o que esperávamos, pois as geometrias relaxadas apresentaram distorções acentuadas. Neste sentido, um modelo com dimensões superficiais maiores, tal qual o $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$, fez-se atrativo para o estudo da adsorção com gás de síntese.

Dependendo do método computacional que aplicássemos na relaxação total do $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$, o custo computacional poderia ser elevado e não seria vantajoso do ponto de vista

custo/benefício. Além do mais, o custo computacional tende a elevar-se rapidamente à medida que aumenta-se a robustez do método matemático utilizado no cálculo ou do tamanho da estrutura calculada. Neste sentido, para minimizar o custo computacional e obter bons resultados, o procedimento de otimização do $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ ocorreu por etapas de relaxação progressiva de centros penta-coordenados, que representamos por centros p, utilizando como referencial uma das superfícies mais amplas do modelo, identificada como superfície (001), como mostra a Figura 5.1.2. O método utilizado na relaxação progressiva por centros p foi o semi-empírico PM6.

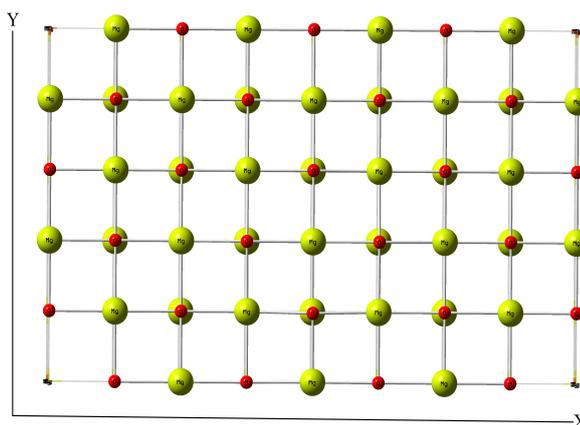


Figura 5.1.2: Superfície (001) vista do topo do modelo $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ relaxada a partir de centros p utilizando método semi-empírico PM6.

5.1.1 Análises energéticas de modelos de complexos MgO /gás de síntese

A relaxação total da superfície (001) encerrou-se em vinte e oito etapas, cada uma associada a um dos centros p relaxados, como é possível contabilizar na visão superior do $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ na Figura 5.1.1.1, em que os centros p estão divididos entre átomos de magnésio e oxigênio. Desta forma, obteve-se vinte e oito estruturas relaxadas.

Resultados das energias totais das vinte e oito estruturas otimizadas foram retirados do Apêndice A.1 para calcular as taxas de variação de energia total, as quais estão dispostas na Tabela 5.1.1.1.

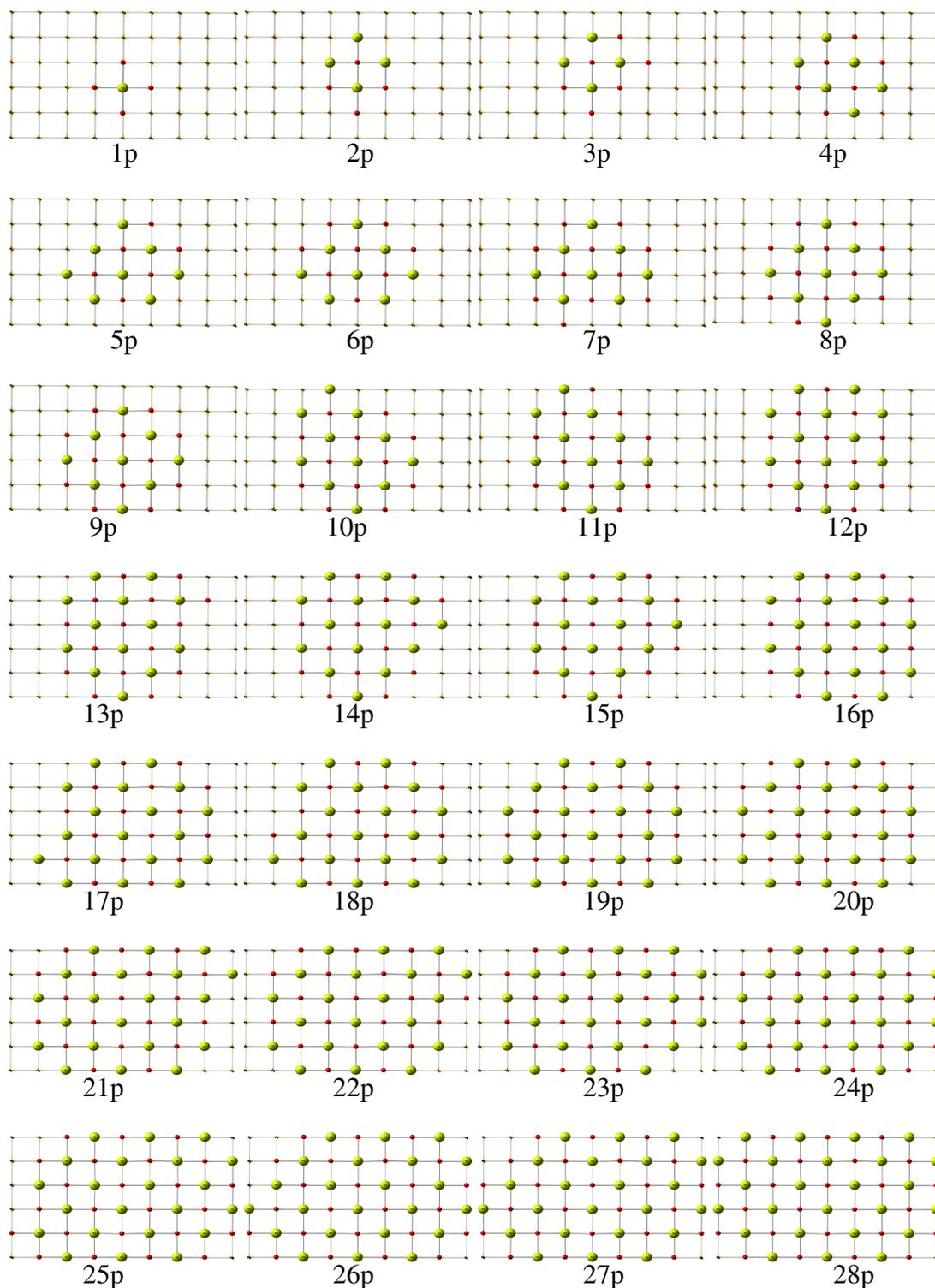


Figura 5.1.1.1: Ilustrações com destaque para os centros p relaxados na superfície (001) do modelo de MgO(3 x 2 x 2) otimizado com PM6. As cores amarela e vermelha representam os átomos de Mg e O, respectivamente.

Tabela 5.1.1.1: Variação da energia total (kcal.mol^{-1}) de modelos de $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ otimizados a partir de centros p usando método semi-empírico PM6, com 324 átomos (162 Mg e 162 O).

(np)	N° át. relax.	Energia total (u.a)	ΔE (kcal.mol^{-1}), $n>1$		
			ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
			$(E_{(np)} - E_{(1p)})$	$(\frac{E_{(np)} - E_{(1p)}}{np})$	$[(\frac{E_{(np)}}{np}) - E_{(1p)}]$
(1p)	6	-22,525	–	–	–
(2p)	10	-22,526	-0,567	-0,283	-11,262
(3p)	13	-22,533	-4,993	-1,664	-15,014
(4p)	16	-22,534	-5,786	-1,446	-16,892
(5p)	19	-22,541	-9,966	-1,993	-18,017
(6p)	22	-22,542	-10,725	-1,788	-18,768
(7p)	25	-22,547	-13,774	-1,968	-19,304
(8p)	27	-22,556	-19,574	-2,447	-19,706
(9p)	30	-22,561	-22,690	-2,521	-20,018
(10p)	33	-22,572	-29,929	-2,993	-20,268
(11p)	35	-22,574	-30,725	-2,793	-20,473
(12p)	38	-22,585	-37,610	-3,134	-20,643
(13p)	41	-22,590	-41,029	-3,156	-20,788
(14p)	43	-22,591	-41,810	-2,986	-20,912
(15p)	45	-22,596	-44,510	-2,967	-21,019
(16p)	48	-22,606	-50,920	-3,182	-21,112
(17p)	51	-22,612	-54,248	-3,191	-21,195
(18p)	53	-22,613	-55,080	-3,060	-21,269
(19p)	55	-22,617	-57,618	-3,033	-21,335
(20p)	58	-22,629	-64,797	-3,240	-21,394
(21p)	61	-22,633	-67,668	-3,222	-21,448
(22p)	63	-22,642	-73,048	-3,320	-21,496
(23p)	65	-22,643	-73,854	-3,211	-21,541
(24p)	68	-22,660	-84,698	-3,529	-21,581
(25p)	71	-22,665	-87,627	-3,505	-21,619
(26p)	73	-22,673	-92,936	-3,574	-21,653
(27p)	75	-22,675	-93,754	-3,472	-21,685
(28p)	78	-22,692	-104,689	-3,739	-21,715

Os dados da Tabela 5.1.1.1 revelam que as energias totais (em u.a) das vinte e oito estruturas (terceira coluna) diminuem, ou seja, tornam-se mais negativas com o aumento do número de centros p incluídos na sequência de relaxação. Essa tendência pode ser comprovada pelas três taxas de variação de energia total (em kcal.mol^{-1}), dispostas na Tabela 5.1.1.1, entre modelos com p centros relaxados e o modelo referencial com único centro p relaxado, identificado por $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)(1p)$.

A primeira taxa de variação de energia total, representadas por ΔE_1 , foi calculada pela diferença da energia total do modelo com n centros p relaxados e o referencial ($\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)(1p)$), conforme a Equação 5.1.1.1, referentes a quarta coluna da Tabela 5.1.1.1.

$$\Delta E_1 = E_{(np)} - E_{(1p)}, \quad n > 1 \quad (5.1.1.1)$$

Analisando a primeira taxa de variação de energia total de n modelos de $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ em relação ao referencial $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)(1p)$, (ΔE_1 na Tabela 5.1.1.1) observa-se que os valores decrescem rapidamente entre algumas etapas do procedimento de relaxação da superfície (001) do $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ por centros p . Por exemplo, na etapa do 2p para o 3p, ΔE_1 diminui de $-0,567 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para $-4,993 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ou seja, uma queda $-4,426 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Em outros exemplos, como do 11p para o 12p, ΔE_1 diminui de $-30,725 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para $-37,610 \text{ kcal.mol}^{-1}$ com queda de $-6,885 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e entre as últimas etapas de relaxação os valores de ΔE_1 diminuem de $-93,754 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (27p) para $-104,689 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (28p) com queda de $-10,935 \text{ kcal.mol}^{-1}$. A Figura 5.1.1.2 descreve o comportamento decrescente de ΔE_1 com o aumento no número de centros p relaxados onde é possível verificar que entre alguns pontos a variação foi mais brusca.

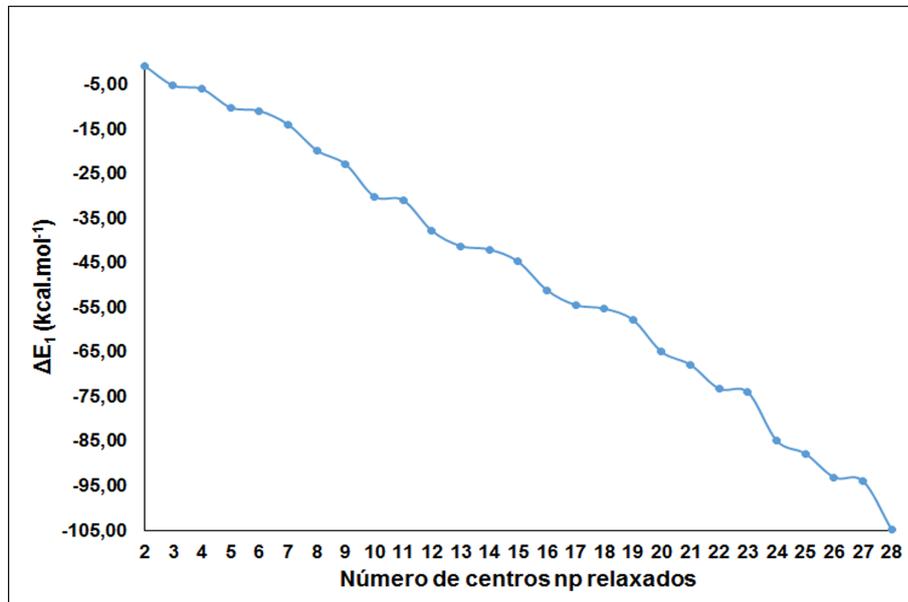


Figura 5.1.1.2: Gráfico de ΔE_1 pelo número de centros p na relaxação do modelo $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ usando semi-empírico PM6.

O decréscimo da energia total tendo como referencial o $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)(1p)$ foi analisado por outra via ao reescrever a Equação 5.1.1.1 na forma da Equação 5.1.1.2 onde uma segunda taxa de variação de energia total, representada por ΔE_2 , foi calculada pela razão da diferença da energia total do modelo com n centros p relaxados e o referencial ($\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)(1p)$), ou seja, ΔE_1 , pelo número de centros p relaxados no modelo avaliado.

$$\Delta E_2 = \frac{E_{(np)} - E_{(1p)}}{np}, \quad n > 1 \quad (5.1.1.2)$$

Os valores calculados através da Equação 5.1.1.2 estão dispostos na quinta coluna da Tabela

5.1.1.1 e confirmam o decréscimo da energia total com aumento de centros p relaxados tendo como referencial o MgO(3 x 2 x 2)(1p), contudo mostram também que, embora ocorrido de forma menos brusca que ΔE_1 , o decréscimo de ΔE_2 com o aumento no número de centros p relaxados tende a aproximar-se de $-4,00 \text{ kcal.mol}^{-1}$, como podemos visualizar no gráfico da Figura 5.1.1.3 onde os valores estão no intervalo entre $-3,739 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (28p) e $-0,283 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (2p).

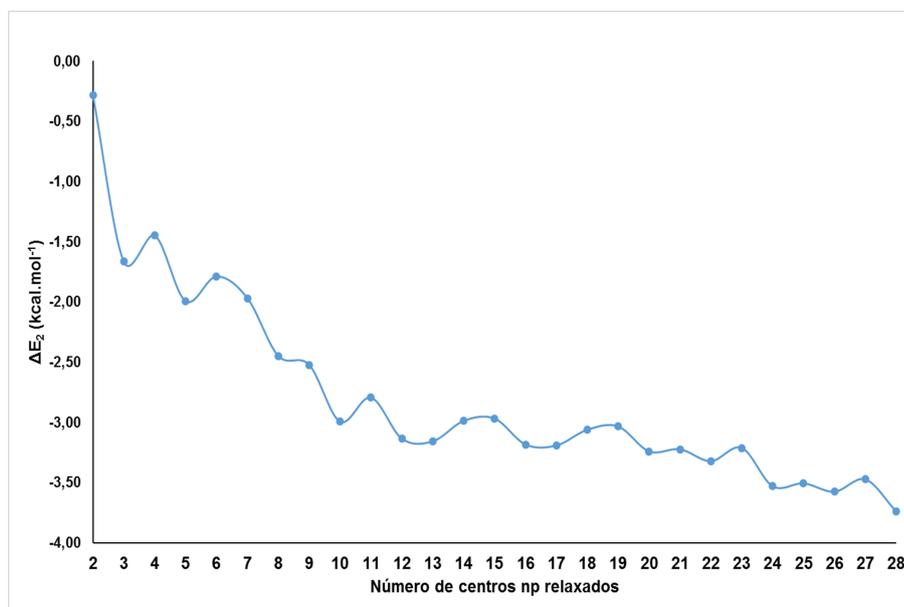


Figura 5.1.1.3: Gráfico de ΔE_2 pelo número de centros p na relaxação do modelo MgO(3 x 2 x 2) usando método semi-empírico PM6.

Em uma terceira análise de variação da energia total em função do relaxamento da superfície (001) por centros p, a Equação 5.1.1.2 foi novamente reescrita na forma da Equação 5.1.1.3 em que ΔE_3 é calculado pela diferença da razão entre a energia total do modelo MgO(3 x 2 x 2) com p relaxados e seu número de p e energia total do modelo referencial (MgO(3 x 2 x 2)(1p)).

$$\Delta E_3 = \left[\left(\frac{E_{(np)}}{np} \right) - E_{(1p)} \right], \quad n > 1 \quad (5.1.1.3)$$

Os valores desta nova taxa de variação de energia total (ΔE_3) estão dispostos na última coluna da Tabela 5.1.1.1 e mostram que o comportamento da energia total, além de diminuir com o aumento no número de centros p relaxados, revelam uma tendência de convergência para ps maiores que 12, com variação de energia menor que 1% em relação à energia do p anterior, indicando que a possibilidade de aumento do número de centros p acima de vinte e oito, ou seja, a expansão da superfície (001) do modelo de MgO, tende a diminuir a energia total. Estes detalhes são melhor visualizados no gráfico da Figura 5.1.1.4.

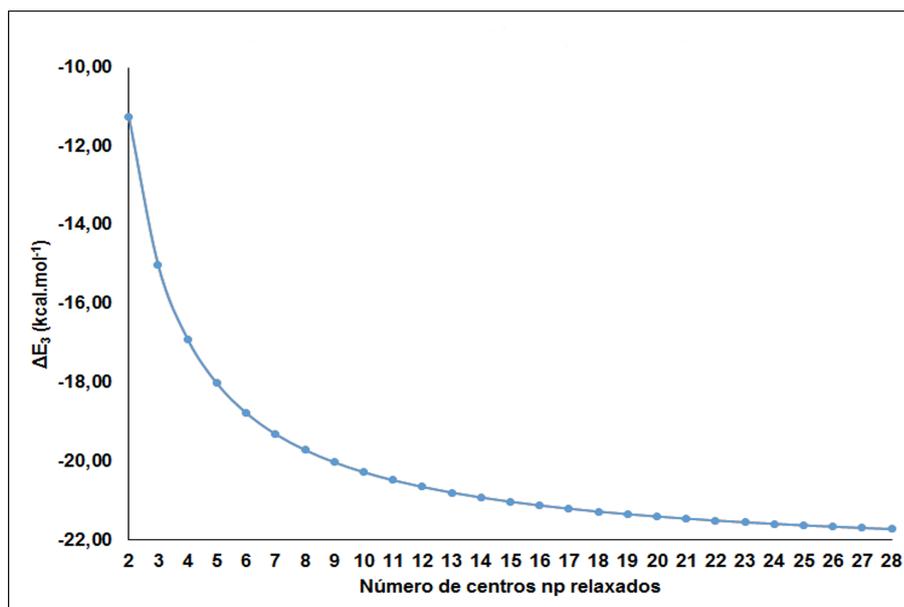


Figura 5.1.1.4: Gráfico de ΔE_3 pelo número de centros p na relaxação do modelo MgO(3 x 2 x 2) usando método semi-empírico PM6.

Fazendo uma análise do gráfico mostrado na Figura 5.1.1.4, podemos ver que a inclinação da curva diminui acentuadamente do início para o meio do gráfico, sobretudo do 2p ao 8p, e começa a perder a inclinação, ou seja, tende a manter-se horizontal à imagem da parte do meio para o final do gráfico, reforçando o que nos motivou a escolher a superfície (001) do modelo MgO(3 x 2 x 2) como ideal estudarmos as adsorções com gás de síntese.

Finalizada a relaxação total da superfície (001) em vinte e oito centros ps, para a obtenção das energias de ligação (Equação 4.3.1.1), incluímos os cinco componentes do gás de síntese próximos à superfície (001) relaxada em cada um dos vinte e oito modelos e buscamos as otimizações dos complexos, mantendo o método PM6 em todo o sistema. Os valores de EL em kcal.mol⁻¹ para todos os cinco complexos envolvendo os componentes do gás de síntese estão disponíveis na Tabela 5.1.1.2 e plotados no gráfico da Figura 5.1.1.5, cujos valores das energias totais dos complexos e suas partes encontram-se no Apêndice A.1.

Tabela 5.1.1.2: Energia ligação (kcal.mol^{-1}) de modelos de $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ /gás de síntese otimizados usando método semi-empírico PM6.

(np)	Energia de ligação (kcal.mol^{-1})				
	Adsorbato				
	H_2	CO	CO_2	H_2O	CH_4
(1p)	-2,566	-85,184	-26,138	-11,868	-5,546
(2p)	-3,234	-78,487	-29,815	-11,081	-5,418
(3p)	-3,651	-81,002	-27,134	-11,102	-5,563
(4p)	-3,507	-77,352	-26,338	-10,870	-5,406
(5p)	-3,175	-81,083	-24,398	-10,420	-5,547
(6p)	-3,361	-76,904	-23,447	-10,239	-5,376
(7p)	-3,567	-76,808	-23,121	-9,767	-5,403
(8p)	-3,041	-71,900	-20,970	-9,782	-5,250
(9p)	-3,277	-72,252	-20,613	-9,699	-5,271
(10p)	-2,149	-69,090	-20,763	-9,596	-5,130
(11p)	-3,310	-73,681	-23,108	-10,051	-5,202
(12p)	-3,263	-71,023	-22,440	-9,556	-5,134
(13p)	-3,438	-71,397	-21,859	-9,715	-5,170
(14p)	-3,473	-72,447	-22,209	-9,763	-5,175
(15p)	-3,455	-70,943	-21,966	-9,629	-5,172
(16p)	-3,301	-69,161	-21,700	-8,816	-5,143
(17p)	-3,459	-69,907	-27,906	-9,159	-5,161
(18p)	-3,228	-69,267	-19,224	-9,257	-5,159
(19p)	-3,181	-69,183	-20,735	-8,647	-5,250
(20p)	-3,435	-67,483	-18,987	-8,353	-5,227
(21p)	-3,437	-66,934	-25,259	-8,494	-5,211
(22p)	-3,434	-66,065	-25,112	-8,419	-5,224
(23p)	-3,441	-66,522	-25,043	-9,246	-5,225
(24p)	-3,427	-64,713	-17,821	-8,253	-5,211
(25p)	-3,427	-64,124	-24,709	-8,211	-5,190
(26p)	-3,403	-63,229	-24,556	-8,951	-5,175
(27p)	-3,408	-63,730	-17,659	-8,926	-5,442
(28p)	-3,436	-61,765	-16,043	-7,989	-5,136

CO_2/MgO 9,45 kcal.mol^{-1} , TPD 105 à 130 K [165]

CO/MgO 4,84 kcal.mol^{-1} , [115] TPD [166]

CCSD(T) à $\text{CO}=13,61$; $\text{CO}_2=47,03$ kcal.mol^{-1} [167]

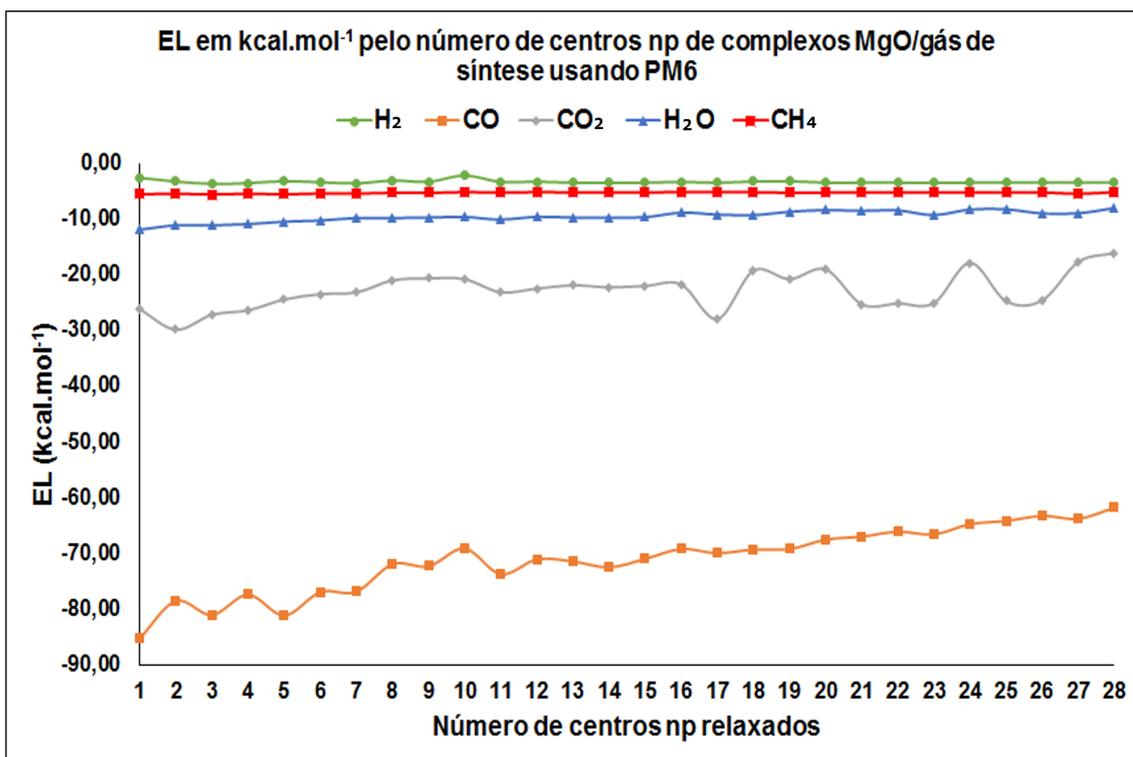


Figura 5.1.1.5: Gráfico de EL pelo número de centros p relaxados em complexos MgO/gás de síntese usando método semi-empírico PM6.

É importante determinar nesta etapa o número de unidades p que seriam necessárias para obter a energia de adsorção com maior confiança, com um menor custo computacional. Assim, foi realizada a análise da diferença de energia de adsorção entre o np e np + 1 (Equação 5.1.1.4), ou seja, fazendo Delta de DeltaE, gerando os gráficos dispostos na Figura 5.1.1.6. Como se pode observar, H₂ e CH₄ (Figuras 5.1.1.6 (a) e (e), respectivamente), tem uma fraca energia de interação, pois polarizam pouco a superfície do MgO, o que leva a apresentar uma insignificante variação com o np. Já no caso da água e do CO₂ (Figuras 5.1.1.6 (d) e (c), respectivamente), a variação aumenta com número de ps, muito mais significativamente para o CO₂. Mostrando que a polarização da superfície pelo CO₂ é maior, o que está de acordo com a dependência do CO₂ com a geometria otimizada final de cada np, ou seja, mais dependente da geometria que da polarização. No caso, do CO (Figura 5.1.1.6 (b)) ocorre a esperada variação da energia de interação com o aumento do np, uma vez que o CO tem menor numero de graus de liberdade e maior polarização.

$$\Delta E_4 = \Delta E_{(n+1)p} - \Delta E_{(np)}, \quad n > 1 \quad (5.1.1.4)$$

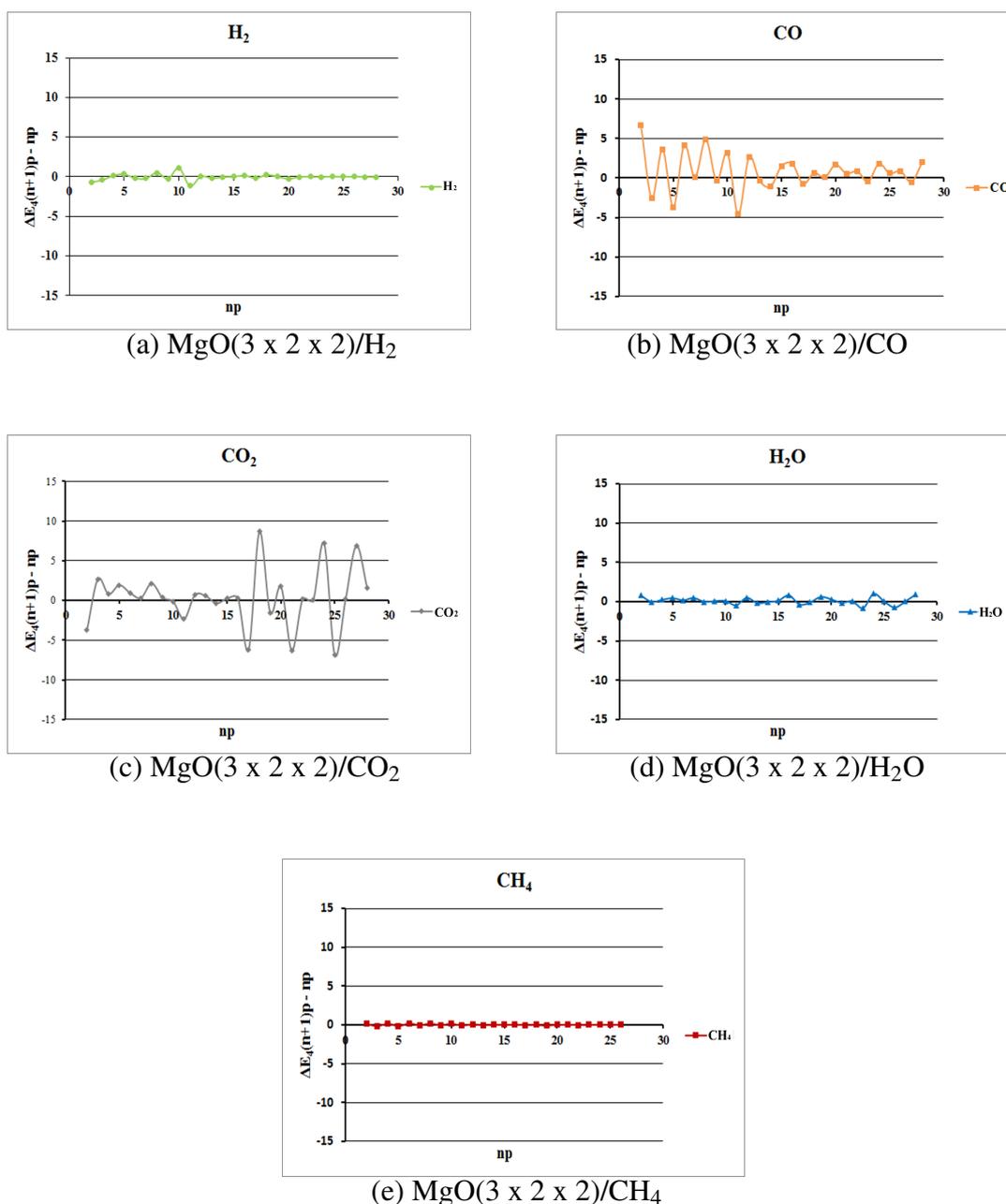


Figura 5.1.1.6: Gráficos de ΔE_4 de modelos de complexos $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ /gás de síntese usando método semi-empírico PM6.

Visando buscar a região de maior interação entre superfícies e adsorbatos usando ONIOM em duas diferentes combinações de teoria (alta:baixa), a superfície (001), totalmente relaxada, em conjunto com o gás de síntese, foi submetida a otimização de geometria onde apenas o adsorbato foi incluído na camada alta de teoria e posicionado em sequência próximo a cada um dos vinte e oito centros p, gerando com isso vinte e oito diferentes geometrias de partida.

Por apresentar baixo custo computacional, partiu-se da combinação do método PM6 na camada alta e UFF na camada baixa (PM6:UFF) posicionando os componentes do gás de síntese junto aos vinte e oito centros p da superfície (001) em sequência de relaxação, como ilustrado na

Figura 5.1.1.1. Desta forma, de todas as posições testadas, cinco obtiveram boas convergências em que calculou-se as energias de ligação, tais quais estão dispostas na Tabela 5.1.1.3.

Tabela 5.1.1.3: Energia ligação (kcal.mol^{-1}) de modelos de $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ /gás de síntese usando ONIOM(PM6:UFF) em que os gases foram posicionados próximos a cada um dos 28 centros p da superfície totalmente relaxada do $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$.

(np)	Energia de ligação (kcal.mol^{-1})			
	Adsorbato)			
	H_2	CO	CO_2	H_2O
(1p)	-1,911	-19,210	-13,441	-9,344
(2p)	-1,773	-26,783	-16,306	-10,263
(5p)	-1,784	-27,873	-19,587	-10,045
(6p)	-1,877	-15,793	-19,609	-14,110
(11p)	-1,818	-32,841	-23,603	-10,933

CO_2/MgO 9,45 kcal.mol^{-1} , TPD 105 à 130 K, [165]

CO/MgO 4,84 kcal.mol^{-1} , TPD, [166]

CCSD(T) à $\text{CO}=13,61$; $\text{CO}_2=47,03$ kcal.mol^{-1} , [167]

$\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$ PBE=-9,78 kcal.mol^{-1} , [168]

$\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$ PBE=-14,23 kcal.mol^{-1} , [168]

$\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$ Exp. 20,29 kcal.mol^{-1} , [169]

Embora todos os resultados das otimizações dos complexos onde os gases foram posicionados próximos a cada um dos 28 centros p relaxados usando ONIOM(PM6:UFF) não tenham sido obtidos, os dados da Tabela 5.1.1.3 se revelam mais coerentes com o esperado e a literatura, ou seja, as energias de ligação dos complexos com H_2 , ainda que menos negativas, justificam-se pela pouca polarização do H_2 na superfície do MgO e aproximam-se de trabalhos teóricos como o de Sawabe e colaboradores estudando cluster $(\text{MgO})_4$ utilizando métodos *ab initio*. [170]

Por outro lado, os resultados com o CO , obtidos com o PM6, que se mostraram superestimados por problemas de parametrização do método, nesta combinação ONIOM(PM6:UFF) foram bem mais coerentes com o esperado e compatíveis com a literatura. [115, 155, 165, 167] Já os resultados para complexos com a água, mantiveram-se em concordância tanto com PM6 em todo o complexo como em combinação do ONIOM.

As geometrias dos complexos otimizados usando ONIOM(PM6:UFF) onde os gases foram aproximados aos centros p relacionados na primeira coluna da Tabela 5.1.1.3 foram observadas e organizadas na Figura 5.1.1.7, onde mostram que os gases buscaram se aproximar mais ao centro da superfície (001) relaxada. Neste sentido, visando a qualidade dos resultados sem comprometer o custo computacional, modelos de complexos $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ /gás de síntese foram submetidos a cálculos de otimização de geometrias em diferentes combinações ONIOM onde a região central da superfície (001) compostas por 12 p (Figura 5.1.1.7 (e)) foram incluída na camada alta de teoria no ONIOM juntamente com os componentes do gás de síntese nas combinações ONIOM(PM6:UFF) e ONIOM(B3LYP:UFF), utilizando a função de base 6-31+G(d)

com o funcional B3LYP. As energias de ligação estão dispostas na Tabela 5.1.1.4.

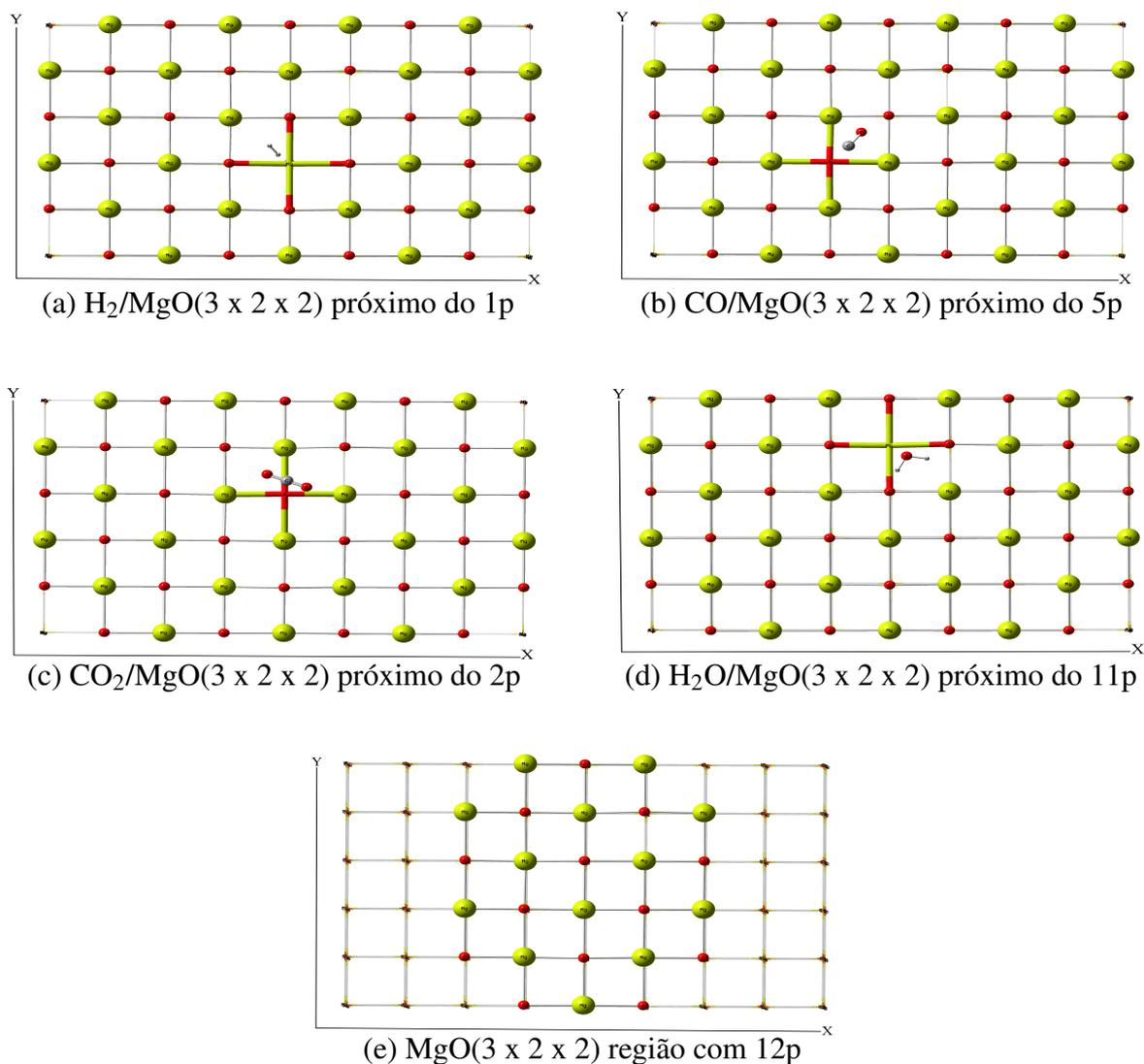


Figura 5.1.1.7: Modelos de complexos $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ /gás de síntese mostrando a superfície (001) com os gases próximos a 12p, em destaque na imagem (e), otimizados usando ONIOM(PM6:UFF). As cores amarela, vermelha, cinza e branca representam átomos de Mg, O, C e H, respectivamente.

Tabela 5.1.1.4: Energia de ligação (kcal.mol^{-1}) de modelos de complexos $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ /gás de síntese usando ONIOM em diferentes combinações de teorias onde 12 centros p estão na camada alta de teoria.

Modelo	Combinação ONIOM	Energia de ligação (kcal.mol^{-1})				
		Adsorbato				
		H_2	CO	CO_2	H_2O	CH_4
$\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$	(PM6:UFF)	-0,166	-28,814	-15,174	-12,375	-0,468
	(B3LYP:UFF)	-1,786	-5,781	-6,689	-10,042	-1,178

CO_2/MgO 9,45 kcal.mol^{-1} , TPD 105 à 130 K, [165]

CO/MgO 4,84 kcal.mol^{-1} , TPD, [166]

CCSD(T) à $\text{CO}=13,61$; $\text{CO}_2=47,03$ kcal.mol^{-1} , [167]

$\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$ PBE=-9,78 kcal.mol^{-1} , [168]

$\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$ PBE=-14,23 kcal.mol^{-1} , [168]

$\text{H}_2\text{O}/\text{MgO}$ Exp. 20,29 kcal.mol^{-1} , [169]

A delimitação dos doze centros penta-coordenados centrais na superfície (001) do $\text{MgO}(3 \times 2 \times 2)$ gerou resultados bem mais satisfatórios, principalmente na combinação ONIOM(B3LYP:UFF). Na Tabela 5.1.1.4 podemos ver que os resultados de energias de ligação em kcal.mol^{-1} para complexos $\text{MgO}/\text{gás}$ de síntese referentes a todos os cinco componentes do gás de síntese mostram valores próximos dos encontrados na Tabela 5.1.1.3 na combinação ONIOM(PM6:UFF), contudo na combinação ONIOM(B3LYP:UFF) com CO e CO_2 podemos ver que os valores de EL de -5,781 kcal.mol^{-1} e -6,689 kcal.mol^{-1} para CO e CO_2 , respectivamente, se aproximam bastante dos dados experimentais (4,84 kcal.mol^{-1} e 9,45 kcal.mol^{-1} para CO e CO_2 , respectivamente, em TPD de 105 à 130 K).

Na combinação (PM6:UFF) os dados com a camada alta em 12p estão em sintonia com os valores obtidos no procedimento cuja superfície (001) foi toda incluída na camada alta do ONIOM. Os valores da Tabela 5.1.1.4 comparados com valores da Tabela 5.1.1.3 revelam que as energias de ligação dos complexos com CO, CO_2 e H_2O variam em torno de 3%, 6% e 11 %, respectivamente, correspondendo bem com a escolha do 12p. Embora apresente resultado um pouco mais positivo, o complexo com H_2 é conveniente e justifica-se pela pouca polarização da molécula de hidrogênio.

Os resultados obtidos na combinação ONIOM(B3LYP:UFF) para complexos com água e metano mostram-se concordantes com (PM6:UFF), o mesmo esperado para o restante dos gases que se encontram em processos de execução.

5.1.2 Análises estruturais de modelos de complexos $\text{MgO}/\text{gás}$ de síntese usando ONIOM

Ângulos e distâncias em complexos $\text{MgO}/\text{gás}$ de síntese calculados com ONIOM(PM6:UFF), com 12p centrais da superfície (001) na camada alta de teoria, foram observados e estão disponi-

bilizados no Apêndice B.1 em que os menores valores foram organizados na Tabela 5.1.2.1. Os locais em que foram observados podem ser vistos pelas imagens dispostas na Figura 5.1.2.1. As distâncias foram observadas entre cada átomo do gás e dois centros p mais próximos, alternados entre magnésio e oxigênio, e seus quatro ligantes.

Os ângulos entre adsorbatos e adsorvente (Adb...Mg..O) foram observados a partir do adsorbato e um dos cinco ligantes do centro p mais próximo. Nas combinações ONIOM(PM6:UFF) e ONIOM(B3LYP:UFF) as menores distâncias entre Mg e os gases H₂, CO, CO₂, H₂O e CH₄ estão entre dois e quatro ângstroms. Em relação ao O do MgO as menores distâncias estão entre 1,500 Å (MgO/CO) e 1,574 Å nas combinação ONIOM(PM6:UFF) e ONIOM(B3LYP:UFF), respectivamente. Já os ângulos estão entre 80,046° com o complexo MgO/H₂ e 108,564° com o complexo MgO/H₂O, onde o mais próximos do esperado (90°) deu-se com o complexo MgO/CO₂ na combinação ONIOM(PM6:UFF) de 89,637°.

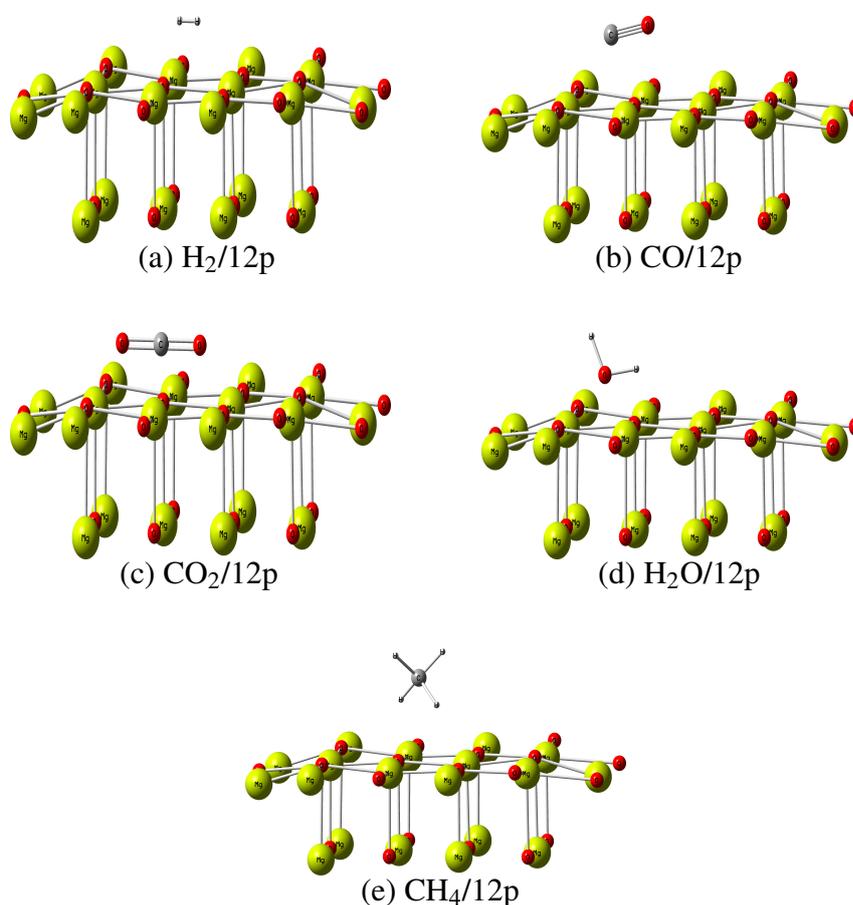


Figura 5.1.2.1: Ilustrações da camada alta do ONIOM(PM6:UFF) de complexos MgO/gás de síntese, vista da lateral do modelo, em que foram usados os 12p centrais. As cores vermelha, amarela, cinza e branca representam os átomos de Mg, O, C e H, respectivamente.

Tabela 5.1.2.1: Distâncias e ângulos de complexos MgO/Gás de síntese em que foram usados 12p centrais na camada alta de teoria do ONIOM(PM6:UFF).

ONIOM	Ref...	Adsorbato				
		H ₂ ...H	CO ...C	CO ₂ ...C	H ₂ O ...O	CH ₄ ...C
MgO (PM6:UFF)	Mg... O...	2,728	2,645	2,700	2,203	4,400
		2,357	1,500	1,554	2,578	4,178
	H...H	C...O	O...C	O...H	C...H	
	0,769	1,207	1,218	0,988	1,079	
	Ângulo (°)					
	H...Mg...O	C...Mg...O	O...Mg...O	O...Mg...O	C...Mg...O	
80,046	89,226	89,637	108,564	81,775		
MgO (B3LYP:UFF)	Mg... O...	3,737	2,602	2,927	2,534	3,994
		3,460	3,300	1,574	3,267	4,472
	H...H	C...O	O...C	O...H	C...H	
	0,743	1,134	1,224	0,981	1,098	
	Ângulo (°)					
	H...Mg...O	C...Mg...O	O...Mg...O	O...Mg...O	C...Mg...O	
80,723	80,723	88,063	91,344	87,425		

5.2 Análises energéticas e estruturais de modelos de complexos ZnO/gás de síntese e H-ZnO/gás de síntese usando ONIOM

A adsorção de gás de síntese em ZnO foi estudada partindo-se do relaxamento superficial de modelos de ZnO tipo *wurtzita* plano $(10\bar{1}0)$ em que dois tipos de adsorventes foram utilizados, o primeiro apresentando valências livres nas bordas expondo zinco e oxigênio bicoordenados em noventa átomos, estequiometricamente divididos entre zinco e oxigênio. Já o segundo tipo tem as bordas preenchidas por átomos de hidrogênio em noventa e seis átomos, identificado por H-ZnO. A Figura 5.2.1 ilustra as diferenças entre estes dois tipos de modelos de ZnO.

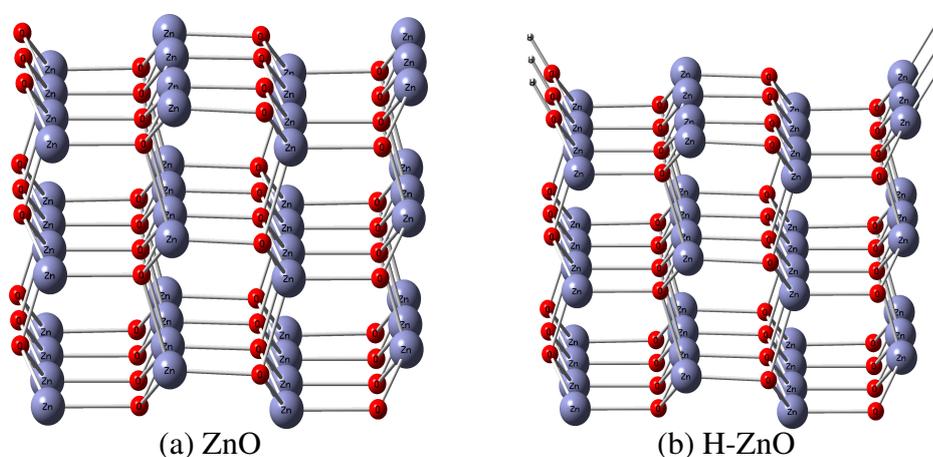


Figura 5.2.1: Modelos de óxido de zinco no plano $(10\bar{1}0)$ (a) não-saturado por H e (b) saturado por H. As cores azul, vermelha e branca representam átomos de Zn, O e H, respectivamente.

As otimizações dos modelos de complexos ZnO/gás de síntese e H-ZnO/gás de síntese iniciaram-se pelas relaxações progressivas em torno do hexágono central das superfícies expondo zinco e oxigênio bicoordenados. O fato de limitar as relaxações ao hexágono central deveu-se a problemas de geometrias durante as tentativas de relaxamento estrutural, as quais mostraram-se não coerentes com o esperado. A Figura 5.2.2 ilustra dois exemplos de modelos envolvendo o componente do gás de síntese CO_2 próximo ao hexágono central do ZnO (a) e do H-ZnO (b).

Para os cálculos envolvendo óxido de zinco e gás de síntese usando ONIOM três combinações de teorias foram utilizadas: (PM6:UFF), (B3LYP:UFF) e (B3LYP:PM6) em que utilizou-se no funcional B3LYP a função de base 6-31+G(d).

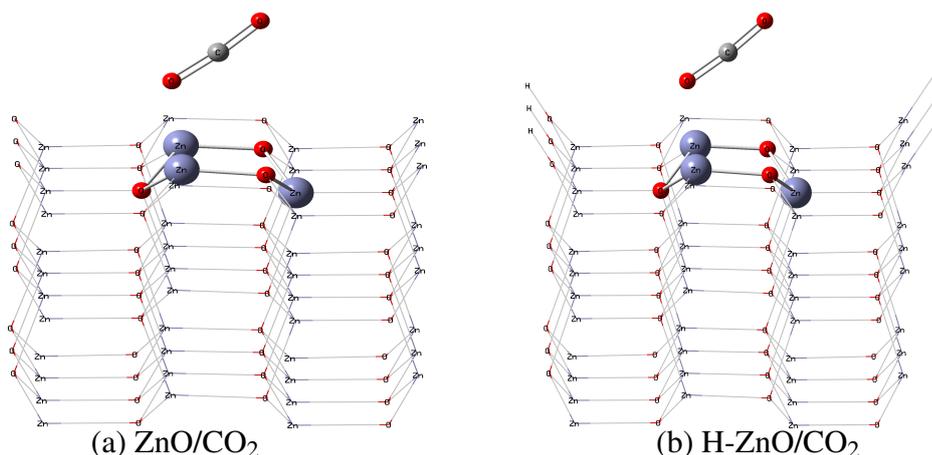


Figura 5.2.2: Modelos de complexos (a) ZnO/CO₂ e (b) H-ZnO/CO₂. As cores azul, vermelha e cinza representam átomos de Zn, O e C, respectivamente.

5.2.1 Análises energéticas de modelos de complexos ZnO/gás de síntese e H-ZnO/gás de síntese usando ONIOM

O procedimento de otimização de modelos de complexos com ZnO, H-ZnO e os componentes do gás de síntese, configurou-se pela seleção do hexágono central na superfície do óxido de zinco que, juntamente com o adsorbato, foram incluídos na camada alta de teoria do ONIOM para relaxação das geometrias. A outra parte do sistema, ou seja, o restante da superfície do óxido de zinco, foi mantida na camada baixa de teoria de forma estática (“congelada”). As energias estão dispostas nos Apêndices A.2 e A.3 e as energias de ligação na Tabela 5.2.1.1.

Tabela 5.2.1.1: Energia de interação (kcal.mol⁻¹) de modelos de complexos ZnO/gás de síntese e H-ZnO/gás de síntese usando ONIOM.

Adv	Combinação ONIOM	Energia de interação (kcal.mol ⁻¹)				
		Adsorbato				
		H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
ZnO	(PM6:UFF)	-0,992	-31,189	-9,094	-18,474	-1,066
	(B3LYP:UFF)	-2,587	-33,757	-11,279	-25,363	-3,630
	(B3LYP:PM6)	-2,461	-34,872	-12,602	-24,447	-5,584
H-ZnO	(PM6:UFF)	-1,130	-31,808	-6,242	-18,279	-1,531
	(B3LYP:UFF)	-2,039	-14,265	-4,802	-17,924	-1,376
	(B3LYP:PM6)	-3,561	-19,476	-6,586	-14,266	-8,477

CO/ZnO 13 kcal.mol⁻¹ [171]

CO₂/ZnO 12,9 kcal.mol⁻¹, TPD à 298 K [172]

H₂O/ZnO 21,271 kcal.mol⁻¹, TPD entre 100 e 700 K [173]

H₂O/ZnO 23 kcal.mol⁻¹, TPD à 298 K [172]

Os resultados da adsorção de gases em modelos de ZnO, mostram que a energia de interação do CO₂, e H₂O estão em boa concordância do B3LYP:PM6 com os valores da literatura. Além de mostrarem que há uma boa concordância entre os resultados de ONIOM para o modelo não saturado de ZnO. A ordem da energia de interação é mantida entre os métodos e entre os modelos saturado e não saturado.

As energias de interação seguiram-se ordenados para todos os complexos com ZnO não saturado nas três combinações do ONIOM, começando com o H₂, seguido por CH₄, CO₂, H₂O e CO. A ordem modificou-se apenas na combinação (B3LYP:UFF) e (B3LYP:PM6) para complexos com H-ZnO, provavelmente causados pela presença dos hidrogênios nas bordas. A inclusão da energia do ponto zero à energia de interação e a entalpia mostraram-se em sintonia com o ordenamento entre todas as combinações do ONIOM utilizadas.

5.2.2 Análises estruturais de modelos de complexos ZnO/gás de síntese e H-ZnO/gás de síntese usando ONIOM

Distâncias e ângulos entre átomos do hexágono central e adsorbatos em modelos de complexos ZnO/gás de síntese e H-ZnO/gás de síntese otimizados usando ONIOM em três diferentes combinações de teorias foram organizados nas Tabelas 5.2.2.1 e 5.2.2.2, mais detalhes se encontra no Apêndice B.2 e B.3.

Tabela 5.2.2.1: Distâncias e ângulos de complexos ZnO/Gás de síntese em diferentes combinações ONIOM.

ONIOM	Ref...	Adsorbato				
		H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
		...H	...C	...O	...O	...C
ZnO (PM6:UFF)	Zn...	3,744	1,803	2,876	2,090	4,103
	O...	3,495	2,538	2,800	2,724	3,949
		H...H	C...O	O...C	O...H	C...H
		0,764	1,139	1,159	0,990	1,083
		Ângulo (°)				
		H...Zn...O	C...Zn...O	O...Zn...O	O...Zn...O	C...Zn...O
		108,731	85,582	86,539	85,514	104,507
ZnO (B3LYP:UFF)	Zn...	...H	...C	...O	...O	...C
		2,414	2,219	3,345	2,165	3,073
	O...	2,963	3,413	3,002	2,659	3,730
		H...H	C...O	O...C	O...H	C...H
		0,748	1,139	1,155	0,971	1,093
		Ângulo (°)				
	H...Zn...O	C...Zn...O	O...Zn...O	O...Zn...O	C...Zn...O	
		96,467	97,542	84,913	85,807	89,570
ZnO (B3LYP:PM6)	Zn...	...H	...C	...O	...O	...C
		3,637	2,029	3,637	2,121	2,504
	O...	3,431	2,899	2,659	3,019	3,387
		H...H	C...O	O...C	O...H	C...H
		0,746	1,139	1,163	0,968	1,089
		Ângulo (°)				
	H...Zn...O	C...Zn...O	O...Zn...O	O...Zn...O	C...Zn...O	
		108,214	105,982	71,616	105,163	91,501

Zn...H 2,055 [171]

Zn...CO 2,055 ; Zn...C...O 161° [171]

Tabela 5.2.2.2: Distâncias e ângulos de complexos H-ZnO/Gás de síntese em diferentes combinações ONIOM.

ONIOM	Ref...	Adsorbato				
		H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
		...H	...C	...O	...O	...C
H-ZnO (PM6:UFF)	Zn...	3,660	1,840	2,935	2,090	4,128
	O...	3,440	2,764	3,119	2,703	4,158
		H...H	C...O	O...C	O...H	C...H
		0,763	1,138	1,161	1,000	1,087
		Ângulo (°)				
		H...Zn...O	C...Zn...O	O...Zn...O	O...Zn...O	C...Zn...O
		107,425	85,765	90,768	85,116	59,865
H-ZnO (B3LYP:UFF)	Zn...	2,414	2,215	3,346	2,170	3,842
	O...	2,986	3,182	2,999	2,659	3,836
		H...H	C...O	O...C	O...H	C...H
		0,748	1,131	1,155	0,971	1,093
		Ângulo (°)				
		H...Zn...O	C...Zn...O	O...Zn...O	O...Zn...O	C...Zn...O
		88,941	93,692	84,868	85,811	69,931
H-ZnO (B3LYP:PM6)	Zn...	2,094	2,056	3,409	2,451	2,919
	O...	2,826	2,993	2,985	2,656	3,307
		H...H	C...O	O...C	O...H	C...H
		0,754	1,139	1,164	0,968	1,108
		Ângulo (°)				
		H...Zn...O	C...Zn...O	O...Zn...O	O...Zn...O	C...Zn...O
		132,074	105,227	81,963	83,830	68,521

Ilustrações referentes aos locais das observações de distâncias e ângulos de ligação estão organizadas nas Figuras 5.2.2.1 e 5.2.2.2 em que observou-se ligações e ângulos entre átomos do gás de síntese e do hexágono central de complexos ZnO/gás de síntese e H-ZnO/gás de síntese.

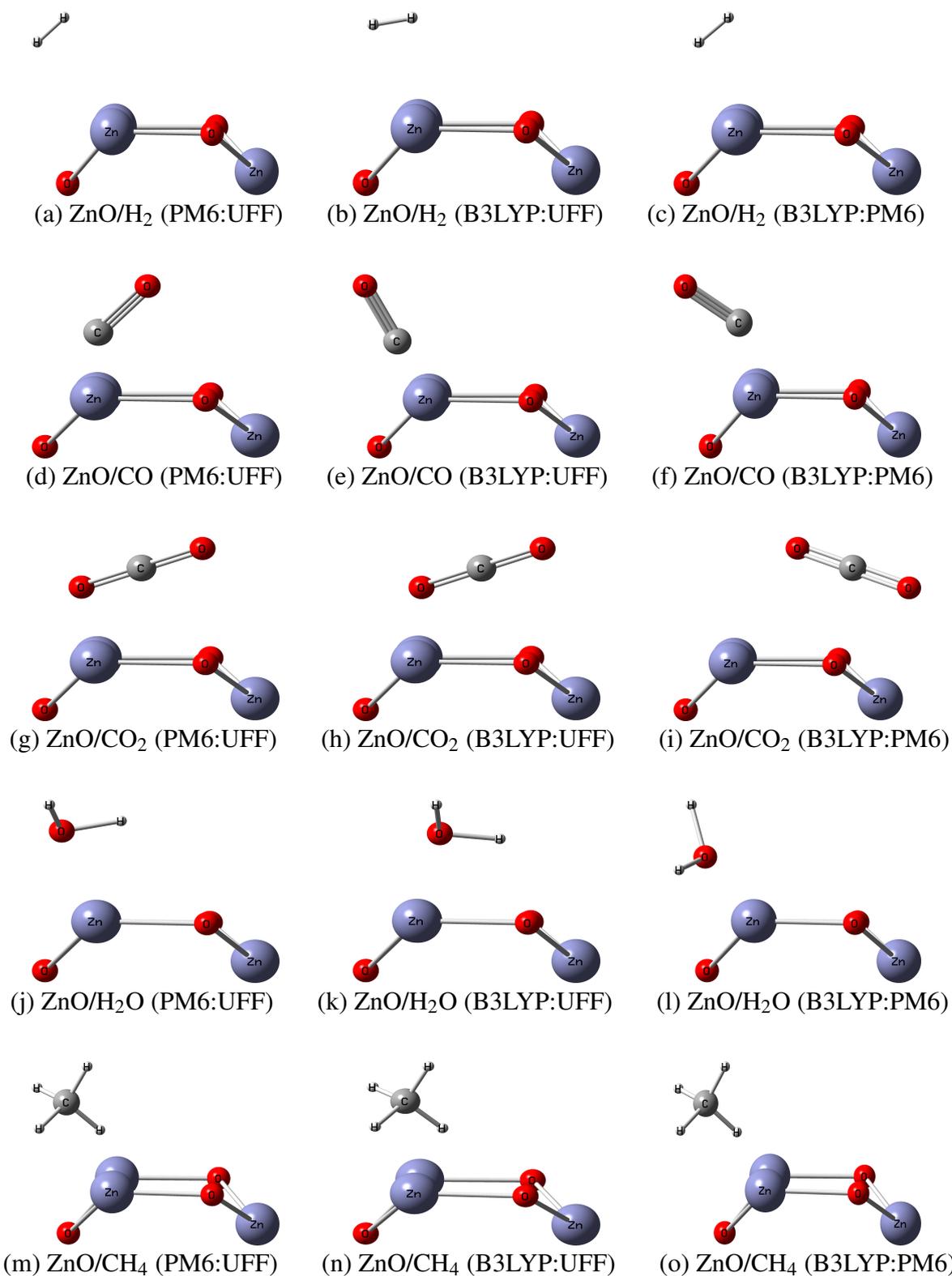


Figura 5.2.2.1: Ilustrações da camada alta de teoria de complexos ZnO/gás de síntese usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.

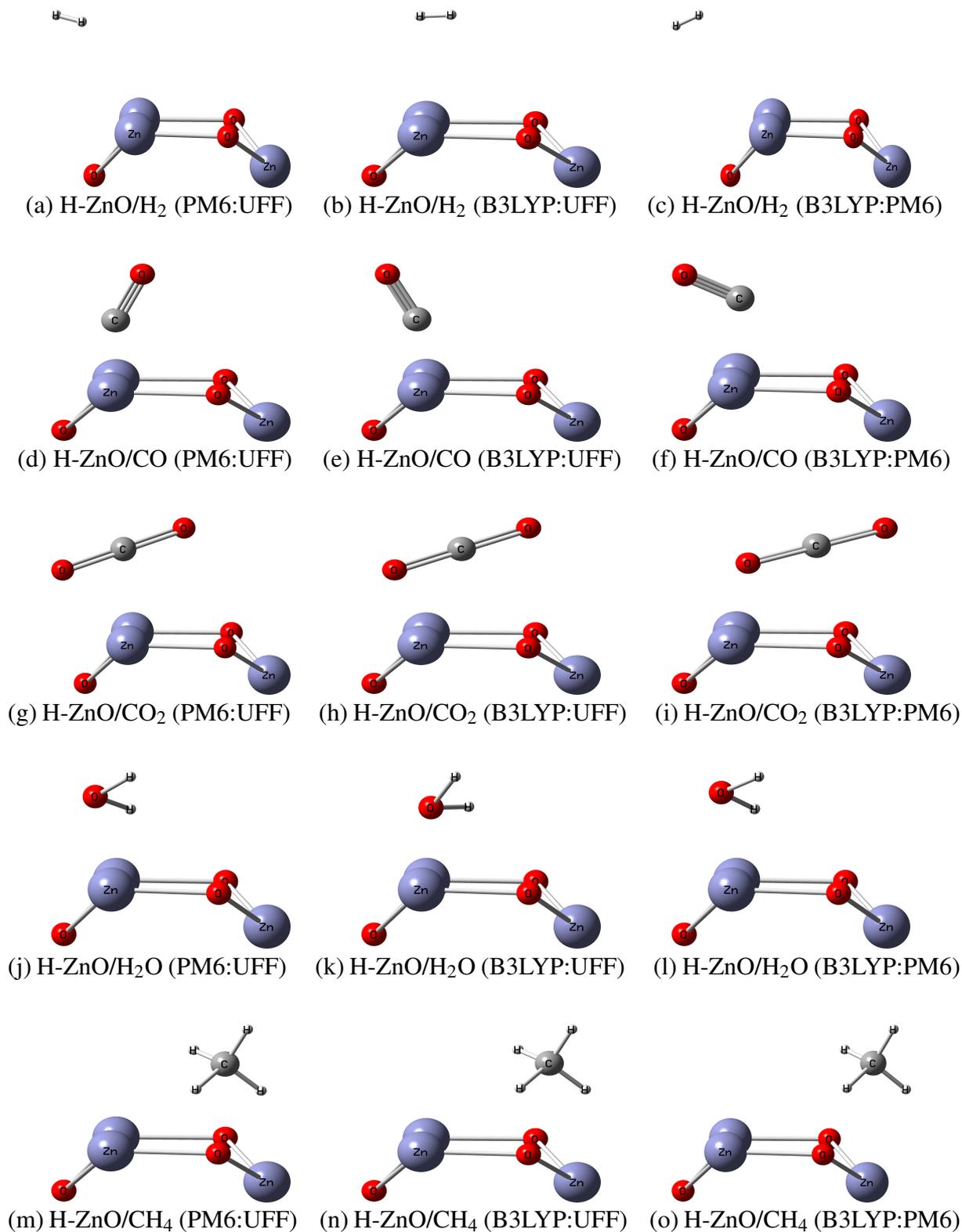


Figura 5.2.2.2: Ilustrações da camada alta de teoria de complexos H-ZnO/gás de síntese usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.

Analisando os grupos de complexos ZnO/gás de síntese dispostos na Tabela 5.2.2.1, observa-se que as distâncias Adv...Adb para sistemas ZnO/H₂ apresentam-se entre 2,414 Å Zn...H com B3LYP:UFF e 2,538 Å O...H com (PM6:UFF), mostrando-se maiores em relação a outros trabalhos. [39, 174]. Já as distâncias Adb...Adb ficaram entre 0,746 Å (B3LYP:PM6) e 0,764 Å (PM6:UFF) e estão mais próximas, bem como ângulos que ficaram entre 79,985° (B3LYP:UFF) e 86,971° (B3LYP:PM6).

Para sistema ZnO/CO, as menores distâncias entre o carbono e a superfície (C...Adv) estão entre 1,803 Å com (PM6:UFF) e 2,029 Å com B3LYP:PM6 e C...O do adsorbato manteve-se em 1,139 Å. Os melhores estão entre 172,653° com (PM6:UFF) e 168,999° com B3LYP:PM6, muito próximos de outros trabalhos. [42]

Para sistema ZnO/CO₂ as menores distâncias Adv...Adb entre Zn e C estão entre 2,876 Å com (PM6:UFF) 3,345 Å com (B3LYP:UFF). As menores distâncias C..O do adsorbato variam em torno de 1,15 Å para as três combinações ONIOM e o ângulo 100,583° entre o Zn...C...O com B3LYP:PM6 indica que o CO₂ encontra-se quase perpendicular a superfície do ZnO. [175]

Das distâncias de ligação, o único a apresentar valores diferentes é o CH₄, para todas as partições ONIOM. Em geral, os ângulos dão próximos aos valores de ângulo tetraedral, mostrando o desvio de um ângulo tetraedral. Independente do modelo utilizado, os resultados são consistentes, mostrando ângulos próximos ao tetraedral e distâncias diferenciadas para o metano. A distância entre Zn e o C do CO, por exemplo, foi de 2,219 na combinação (B3LYP:UFF), o que está bem próximo do trabalho realizado por Hadipour e colaboradores (2015) que foi de 2,07 . [176]

5.3 Análises energéticas e estruturais de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM

A adsorção de álcoois na H-ZSM-5 foi estudada partindo-se do relaxamento progressivo de tetraedros do tipo TO₂ da cavidade mais larga da zeólita, juntamente com o álcool, até o completo fechamento da circunferência da cavidade. Este procedimento de relaxação estrutural foi realizado em nove etapas, iniciando com a relaxação dos dois tetraedros formadores do sítio ácido, seguida da inclusão progressiva dos tetraedros restantes até o fechamento da circunferência do poro. Para os quatro diferentes adsorbatos estudados, trinta e seis modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois foram otimizados utilizando o método ONIOM em diferentes combinações de níveis de teorias.

5.3.1 Análises energéticas de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM(PM6:UFF)

Os valores de energia de ligação em kcal.mol⁻¹ (Equação 4.3.1.1) para complexos otimizados usando ONIOM(PM6:UFF) estão disponíveis na Tabela 5.3.1.1 e em um gráfico disposto na Figura 5.3.1.1 (mais detalhes no Apêndice A.4) em que representa a energia de ligação pelo número de tetraedros liberados para relaxação com as cores: azul, verde, cinza e laranja representando modelos de complexos H-ZSM-5/metanol, H-ZSM-5/etanol, H-ZSM-5/1-propanol e H-ZSM-5/1-butanol, respectivamente.

Tabela 5.3.1.1: EL de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM(PM6:UFF).

Combinação ONIOM	nT opt	Energia de ligação em kcal.mol ⁻¹			
		Adsorbato			
		MetOH	EtOH	1-PropOH	1-ButOH
(PM6:UFF)	2T	-12,840	-21,849	-27,654	-28,700
	3T	-18,849	-24,358	-28,610	-33,175
	4T	-18,849	-23,204	-27,464	-31,513
	5T	-18,960	-24,060	-27,718	-30,908
	6T	-19,077	-23,499	-27,289	-30,203
	7T	-19,160	-23,799	-25,304	-30,162
	8T	-17,689	-23,776	-27,160	-28,370
	9T	-17,764	-23,176	-26,120	-30,632
	10T	-18,689	-25,527	-26,753	-28,518

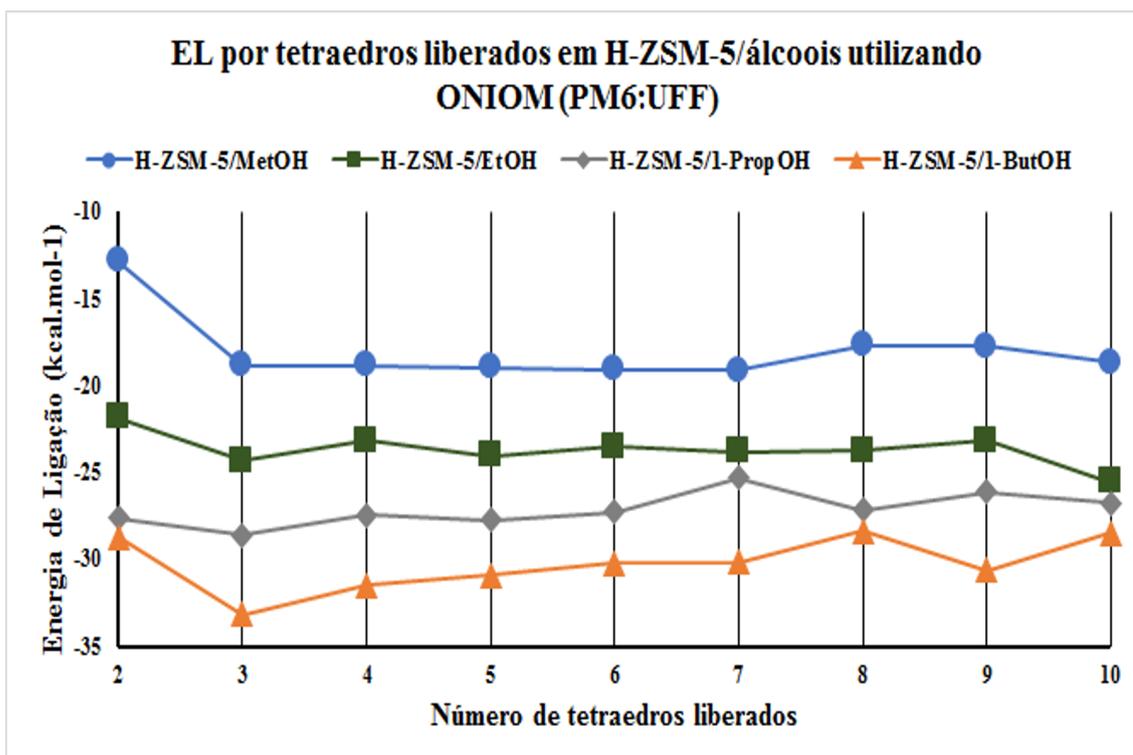


Figura 5.3.1.1: Gráfico da EL por nT relaxados usando ONIOM(PM6:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.

Fazendo uma análise do fechamento da circunferência do poro da zeólita (sentido vertical da Tabela 5.3.1.1 e horizontal da Figura 5.3.1.1) observa-se que os valores das EL aumentam (em módulo) do 2T para o 3T, mostrando-se maiores no metanol ($-12,840 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para $-18,849 \text{ kcal.mol}^{-1}$) e no 1-butanol ($-28,700 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para $-33,175 \text{ kcal.mol}^{-1}$), diminuindo a inclinação da curva do etanol para o 1-propanol, conforme o gráfico da Figura 5.3.1.1. Tanto o aumento da relaxação da cavidade com a inclusão do 3T como o aumento da cadeia do álcool do metanol ao 1-butanol podem estar influenciando nestas variações. A variação sutil da EL do 1-propanol ($-27,654 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para $-28,610 \text{ kcal.mol}^{-1}$) indica estado intermediário de estabilidade entre os álcoois etanol e 1-butanol.

As variações de EL foram calculadas ao longo do relaxamento da circunferência da cavidade segundo a Equação 5.3.1.1 em que $\Delta EL_{(Relax)}$ fornece o valor da variação da EL do modelo de complexo H-ZSM-5/álcoois através da diferença da EL de um modelo com nT relaxados e outro modelo com (n-1) T relaxados. Os valores estão na Tabela 5.3.1.2 acompanhados do gráfico disposto na Figura 5.3.1.2

$$\Delta EL_{(Relax)} = (EL_{nT} - EL_{(n-1)T}), \quad n > 2 \quad (5.3.1.1)$$

Tabela 5.3.1.2: $\Delta EL_{(Relax)}$ em kcal.mol^{-1} ao longo do fechamento do anel de 10T usando ONIOM(PM6:UFF).

Modelo	$\Delta EL_{(Relax)}$ em kcal.mol^{-1}			
	Adsorbato			
	MetOH	EtOH	1-PropOH	1-ButOH
3T - 2T	-6,009	-2,509	-0,955	-4,475
4T - 3T	0,000	1,155	1,146	1,662
5T - 4T	-0,111	-0,857	-0,254	0,606
6T - 5T	-0,117	0,561	0,429	0,705
7T - 6T	-0,083	-0,300	1,985	0,041
8T - 7T	1,470	0,022	-1,857	1,792
9T - 8T	-0,075	0,600	1,040	-2,262
10T - 9T	-0,925	-2,351	-0,633	2,114

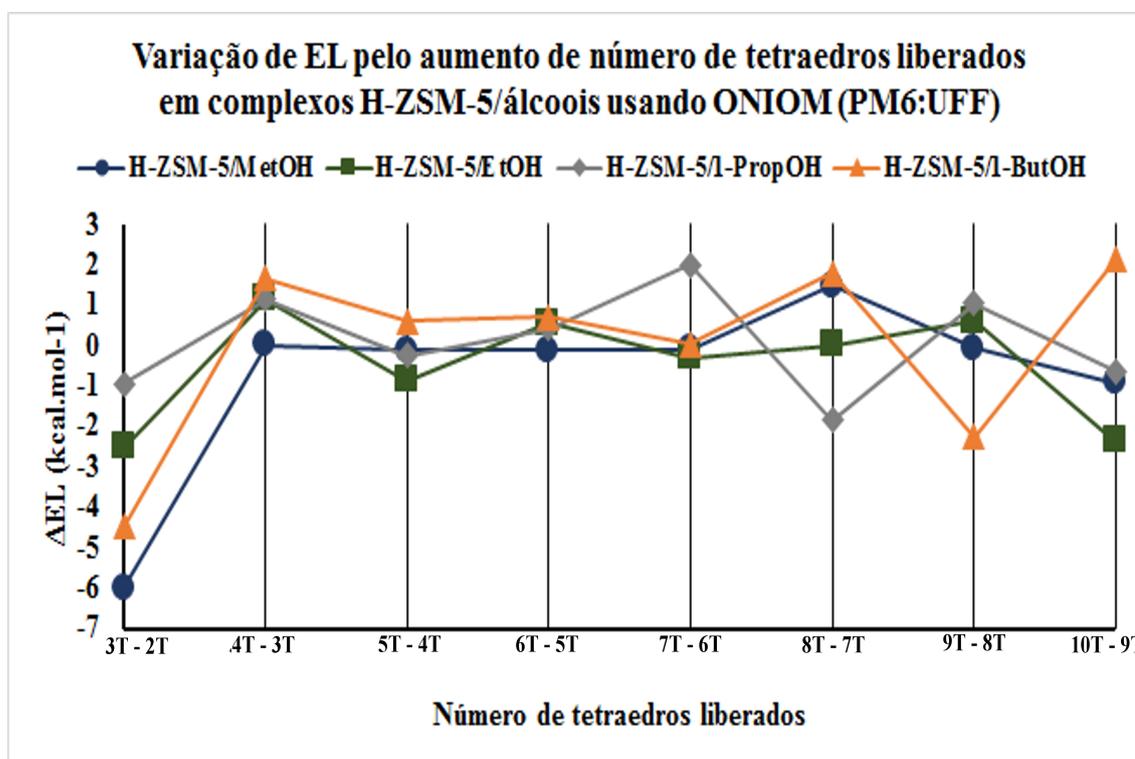


Figura 5.3.1.2: Gráfico de $\Delta EL_{(Relax)}$ em kcal.mol^{-1} ao longo do fechamento do anel de 10T usando ONIOM(PM6:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.

As variações de energia de ligação do 3T ao 4T (4T-3T) indicam que o 1-propanol ocupa um estado intermediário entre o etanol e o 1-butanol devido $\Delta EL_{(Relax)}$ aumentar com o aumento da cadeia do álcool do metanol ao etanol e inverter do 1-propanol ao 1-butanol. Posteriormente ao intervalo entre 4T-3T, as variações da energia de ligação são pouco acentuadas até o intervalo 6T-5T. A partir do 7T-6T as variações são maiores, flutuando em torno de dois kcal.mol^{-1} . No 1-butanol, do 10T-9T houve variação positiva de $2,114 \text{ kcal.mol}^{-1}$, provavelmente pelo

tamanho da cadeia do álcool que causou uma tensão na cavidade fechada da zeólita em que a EL aumentou de $-30,632 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para $-28,518 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Analisando o preenchimento progressivo da circunferência da cavidade dos complexos com o modelo cuja circunferência da cavidade está totalmente preenchida (10T), outra taxa de variação de energia, denominada ΔEL_{Anel} foi calculada, usando a Equação 5.3.1.2, pela diferença entre a EL do modelo com 10 T relaxados, o anel da circunferência, e o modelo com (n-1) T relaxados. Estas variações ao longo do preenchimento progressivo de nT estão dispostas na Tabela 5.3.1.3 e os dados plotados em um gráfico disposto na Figura 5.3.1.3

$$\Delta EL_{(Anel)} = EL_{10T} - EL_{(n-1)T}, \quad n > 2 \quad (5.3.1.2)$$

Tabela 5.3.1.3: $\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol^{-1} ao longo do fechamento progressivo do anel de 10T em relação ao anel fechado usando método ONIOM(PM6:UFF).

(nT)	$\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol^{-1}			
	Adsorbato			
	MetOH	EtOH	1-PropOH	1-ButOH
(2T)	-5,849	-3,678	0,901	0,182
(3T)	0,160	-1,169	1,856	4,657
(4T)	0,160	-2,324	0,711	2,995
(5T)	0,271	-1,467	0,964	2,389
(6T)	0,388	-2,028	0,536	1,684
(7T)	0,471	-1,729	-1,450	1,644
(8T)	-1,000	-1,751	0,407	-0,148
(9T)	-0,925	-2,351	-0,633	2,114

*Referencial:(10T)/álcool

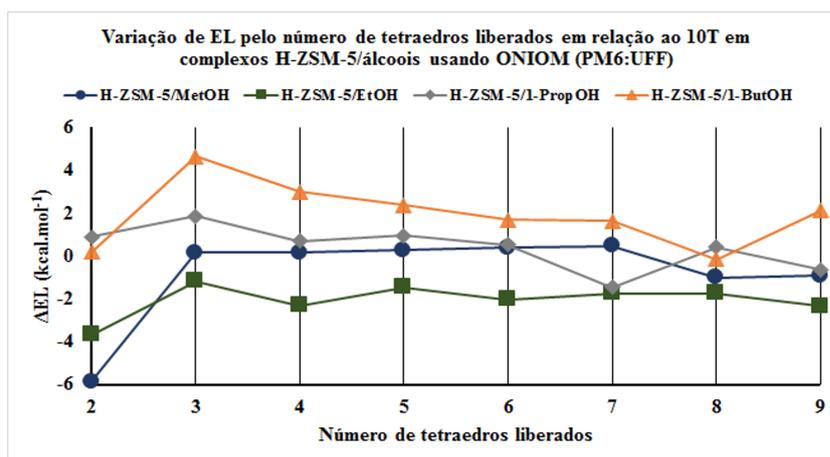


Figura 5.3.1.3: Gráfico da $\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol^{-1} em relação ao anel de 10T usando método ONIOM(PM6:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.

Os dados da Tabela 5.3.1.3 e Figura 5.3.1.3 mostram que as variações de EL foram acen-

tuadas na comparação entre 10T e o 2T, principalmente para álcoois de cadeias menores como o metanol e etanol, os quais mostraram valores de $-5,849 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $-3,678 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivamente. Também foi observado do 2T ao 10T que a variação da EL com o fechamento brusco da circunferência do poro tendeu a ser maior, ou seja, menos negativo, com o aumento da cadeia do álcool, contudo o 1-propanol novamente mostrou-se contrário à tendência com valor de $\Delta EL_{(AneI)}$ pouco maior que a do 1-butanol. Após a comparação a inclusão do 3T as variações de EL comparadas com o 10T ficaram próximas de dois kcal.mol^{-1} para todos os álcoois.

A adsorção dos quatro álcoois na cavidade da zeólita foi influenciada pelo tamanho da cadeia do álcool quando observamos os valores das EL na Tabela 5.3.1.1 no sentido horizontal ou no gráfico da Figura 5.3.1.1 no sentido vertical. Para confirmarmos essa tendência, uma terceira equação foi desenvolvida para calcular a variação da energia de ligação entre complexos de mesmo número de tetraedros relaxados e diferentes álcoois, considerando como referencial o metanol.

Na Equação 5.3.1.3 $\Delta EL_{(Adb)}$ representa a variação de EL entre adsorbatos onde R é o referencial metanol e X representa um dos três álcoois restantes. Os dados para análises estão dispostos na Tabela 5.3.1.4 e foram plotados no gráfico disposto na Figura 5.3.1.4.

$$\Delta EL_{Adb} = EL_{nT/XOH} - EL_{nT/MetOH}, \quad n > 1, \quad X = Et, \quad 1-Prop \quad \text{ou} \quad 1-But \quad (5.3.1.3)$$

Tabela 5.3.1.4: $\Delta EL_{(Adb)}$ em kcal.mol^{-1} de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois em relação ao complexo com metanol usando ONIOM(PM6:UFF).

nT	$\Delta EL_{(Adb)}$ em kcal.mol^{-1}			Referencial (MetOH)
	Adsorbato			
	EtOH	1-ProOH	1-ButOH	
(2T)	-9,009	-14,814	-15,860	-12,840
(3T)	-5,509	-9,760	-14,326	-18,849
(4T)	-4,355	-8,615	-12,664	-18,849
(5T)	-5,101	-8,758	-11,948	-18,960
(6T)	-4,422	-8,212	-11,126	-19,077
(7T)	-4,639	-6,144	-11,002	-19,160
(8T)	-6,087	-9,471	-10,681	-17,689
(9T)	-5,412	-8,356	-12,867	-17,764
(10T)	-6,838	-8,064	-9,829	-18,689

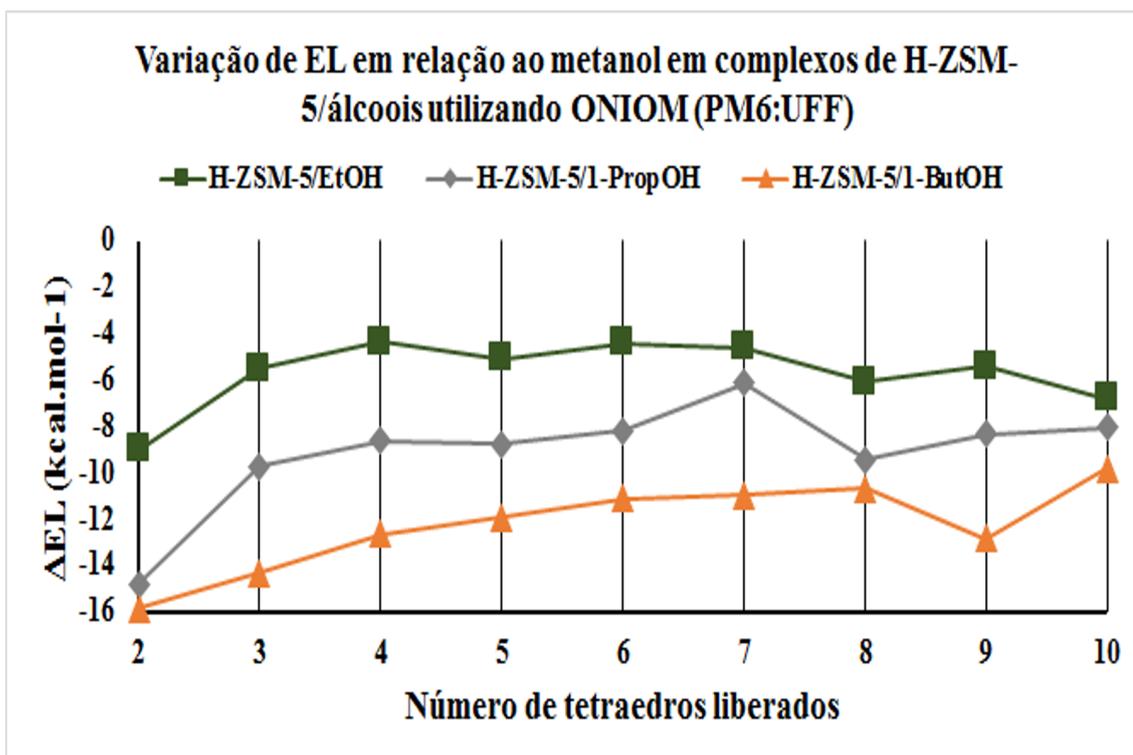


Figura 5.3.1.4: Gráficos de $\Delta EL_{(Adb)}$ por nT de complexos H-ZSM-5/álcoois em relação ao metanol usando ONIOM(PM6:UFF). As cores: verde, cinza e laranja representam os complexos com etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.

Analisando os dados de $\Delta EL_{(Adb)}$ da Tabela 5.3.1.4 e Figura 5.3.1.4 (a) tendo como referencial o metanol observa-se que os valores mostram-se mais acentuados no início do fechamento da cavidade, ou seja, de 2T para 3T apresentando valores de $-9,009 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $-14,814 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $-15,860 \text{ kcal.mol}^{-1}$ comparando-se com etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente. Nas inclusões posteriores de T as variações mostram-se mais baixas, principalmente nas regiões do 4T e 5T.

5.3.2 Análises energéticas de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM(B3LYP:UFF)

Neste tópico as mesmas análises energéticas feitas para modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois calculadas com ONIOM (PM6:UFF) serão realizadas para modelos calculados com ONIOM(B3LYP:UFF). O procedimento de relaxação progressiva da circunferência da cavidade da zeólita por tetraedros do tipo TO_2 seguiu as mesmas etapas dos modelos calculados em ONIOM(PM6:UFF) onde os valores de EL em kcal.mol^{-1} (Equação 4.3.1.1) foram dispostos na Tabela 5.3.2.1 e plotados no gráfico da Figura 5.3.2.1 (Os valores foram retirados do Apêndice A.5).

Tabela 5.3.2.1: EL de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM(B3LYP:UFF).

Combinação ONIOM	nT opt	Energia de ligação em kcal.mol ⁻¹			
		Adsorbato			
		MetOH	EtOH	1-PropOH	1-ButOH
(B3LYP:UFF)	2T	-22,018	-27,503	-31,483	-33,021
	3T	-21,164	-25,488	-31,096	-31,302
	4T	-22,604	-25,850	-27,782	-31,711
	5T	-18,113	-20,508	-25,275	-26,696
	6T	-20,894	-22,501	-23,890	-26,000
	7T	-20,534	-21,430	-23,414	-28,837
	8T	-20,384	-21,250	-25,269	-28,112
	9T	-19,887	-21,540	-25,023	-27,216
	10T	-19,984	-21,374	-25,171	-26,986

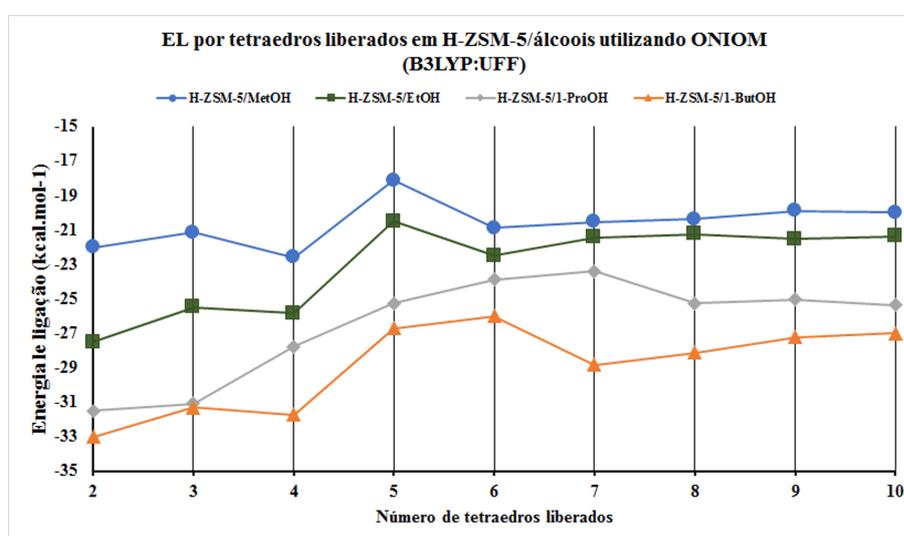


Figura 5.3.2.1: Gráfico da EL por nT relaxados usando ONIOM(B3LYP:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.

Analisando o relaxamento dos tetraedros ao longo do fechamento da circunferência do poro (sentido vertical da Tabela 5.3.2.1 e horizontal da Figura 5.3.2.1) observa-se que os valores de EL no início do fechamento, ou seja, de 2T para 3T tendem a subir para os quatro álcoois, sobretudo de forma mais acentuada no complexo com etanol em relação aos demais. O valor de EL no complexo (2T)/EtOH, linha verde da Figura 5.3.2.1, aumentou de $-27,503 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para $-25,488 \text{ kcal.mol}^{-1}$, mostrando uma variação de EL de relaxamento (Equação 5.3.1.1) de $2,015 \text{ kcal.mol}^{-1}$ como mostrado na Tabela 5.3.2.2 e gráfico na Figura 5.3.2.2.

A inclusão do 4T diminuiu os valores de EL (tornaram-se mais negativos) nos complexos com metanol, etanol e 1-butanol, entretanto, no 1-propanol, o valor aumentou rapidamente apresentando $\Delta EL_{(Relax)}$ positivo de $3,314 \text{ kcal.mol}^{-1}$, como mostra a Tabela 5.3.2.2, indicando, novamente, o estado intermediário do 1-propanol entre o etanol e o 1-butanol. Já na etapa seguinte, a regiões do 4T ao 5T, despertou nossa atenção para o fato de que todos os complexos

tem comportamento semelhante ao apresentar EL menos negativas, ou seja, os $\Delta EL_{(Relax)}$ são positivos e acentuados, principalmente nos complexos com metanol, etanol e 1-butanol, o que nos levou a acreditar ser esta a região que melhor descreveria nossos modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois. Podemos reforçar isso ao observarmos que no restante das etapas de fechamento do anel os complexos se comportam diferentemente uns dos outros com EL flutuando e $\Delta EL_{(Relax)}$ mostrando valores positivos e negativos.

Tabela 5.3.2.2: $\Delta EL_{(Relax)}$ em kcal.mol⁻¹ ao longo do fechamento do anel de 10T usando método ONIOM(B3LYP:UFF).

Modelo	$\Delta EL_{(Relax)}$ em kcal.mol ⁻¹			
	Adsorbato			
	MetOH	EtOH	1-ProOH	1-ButOH
3T - 2T	0,853	2,015	0,387	1,719
4T - 3T	-1,453	-0,362	3,314	-0,409
5T - 4T	4,490	5,342	2,507	5,015
6T - 5T	-2,780	-1,992	1,384	0,695
7T - 6T	0,359	1,070	0,475	-2,837
8T - 7T	0,150	0,179	-1,854	0,724
9T - 8T	0,496	-0,289	0,245	0,895
10T - 9T	-0,097	0,165	-0,147	0,230

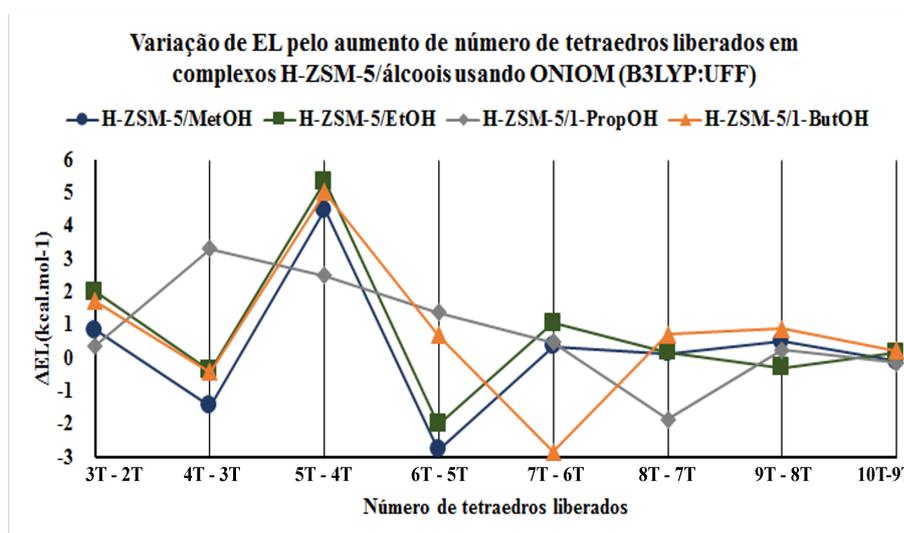


Figura 5.3.2.2: Gráfico de $\Delta EL_{(Relax)}$ em kcal.mol⁻¹ ao longo do fechamento do anel de 10T usando ONIOM(B3LYP:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.

Seguindo a sequência de análises de EL referentes aos complexos otimizados na combinação ONIOM(PM6:UFF), o relaxamento progressivos do circunferência em relação ao anel de 10T foi calculado usando a Equação 5.3.1.2 onde os dados foram disponibilizados na Tabela 5.3.2.3 e gráfico da Figura 5.3.2.3. Na primeira comparação (2T para 10T), os valores de $\Delta EL_{(Anel)}$ em

kcal.mol⁻¹ são aumentam com o tamanho da cadeia do álcool, invertendo ligeiramente do 1-propanol ao 1-butanol de 6,312 kcal.mol⁻¹ para 6,035 kcal.mol⁻¹, respectivamente, enquanto no complexo com o metanol a variação foi de 2,034 kcal.mol⁻¹. A comparação do 10T com o 3T mostra diminuição de $\Delta EL_{(Anel)}$ para todos os complexos. Em relação ao 4T e o 5T, ocorre aumento da taxa de variação da EL no primeiro caso e o inverso para o segundo caso. A exceção continua no complexo com 1-propanol que mostra-se intermediário entre o etanol e o 1-butanol na comparação com o 4T, porém segue a mesma tendência que os demais álcoois na comparação do 10T com o 5T, reforçando nossa atenção para a região do 5T.

Tabela 5.3.2.3: $\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol⁻¹ ao longo do fechamento progressivo do anel de 10T em relação ao anel fechado usando método ONIOM(B3LYP:UFF).

nT	$\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol ⁻¹			
	Adsorbato			
	MetOH	EtOH	1-PropOH	1-ButOH
(2T)	2,034	6,129	6,312	6,035
(3T)	1,180	4,114	5,925	4,316
(4T)	2,619	4,476	2,611	4,725
(5T)	-1,870	-0,865	0,103	-0,289
(6T)	0,910	1,126	-1,280	-,0985
(7T)	0,550	0,056	-1,756	1,851
(8T)	0,399	-0,123	0,097	1,126
(9T)	-0,097	0,165	-0,147	0,230

*Referencial:H-ZSM-5(10T)

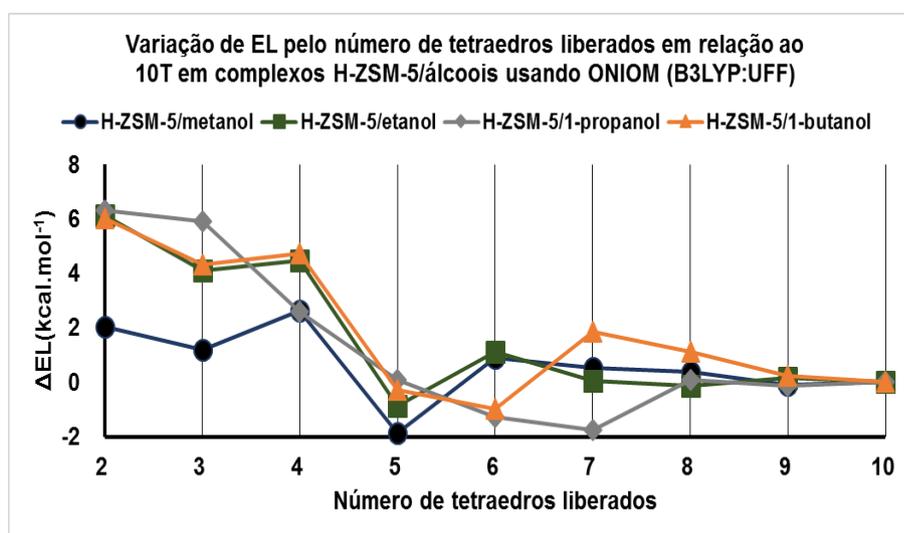


Figura 5.3.2.3: Gráfico da $\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol⁻¹ em relação ao anel de 10T usando método ONIOM(B3LYP:UFF). As cores: azul, verde, cinza e laranja representam os complexos com metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.

Analisando o aumento da cadeia de álcool dos complexos calculados utilizando a combinação ONIOM(B3LYP:UFF) (sentido horizontal da Tabela 5.3.2.1 e vertical na Figura 5.3.2.1),

através da Equação 5.3.1.3, mantendo o metanol como referencial, observa-se que o aumento da cadeia do adsorbato deixou as EL mais negativas em todos os complexos, como confirmado pelos valores de $\Delta EL_{(Anel)}$ em kcal.mol^{-1} disponibilizados na Tabela 5.3.2.4 e pelo gráficos na Figura 5.3.2.4. Observa-se que as variações são mais maiores, na comparação do 10T como o 2T, para complexos com etanol e 1-butanol. Em contrapartida, com 1-propanol, o valor de ΔEL foi maior em 3T ($-9,932 \text{ kcal.mol}^{-1}$) e inverte a tendência em relação ao etanol e o 1-butanol que tem EL menos negativas do 2T para o 3T. Nas inclusões posteriores de T, os valores de $\Delta EL_{(Anel)}$ flutuam em valores negativos até o fechamento completo do anel de dez tetraedros.

Tabela 5.3.2.4: $\Delta EL_{(Adb)}$ em kcal.mol^{-1} de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois em relação ao complexo com metanol usando ONIOM(B3LYP:UFF).

nT	ΔEL_{Adb} em kcal.mol^{-1}			Referencial (MetOH)
	Adsorbato			
	EtOH	1-PropOH	1-ButOH	
(2T)	-5,485	-9,466	-11,004	-22,017
(3T)	-4,324	-9,932	-10,138	-21,164
(4T)	-3,247	-5,178	-9,108	-22,603
(5T)	-2,394	-7,162	-8,583	-18,113
(6T)	-1,607	-2,996	-5,106	-20,893
(7T)	-0,896	-2,880	-8,303	-20,534
(8T)	-0,867	-4,885	-7,729	-20,383
(9T)	-1,653	-5,137	-7,330	-19,886
(10T)	-1,390	-5,187	-7,002	-19,983

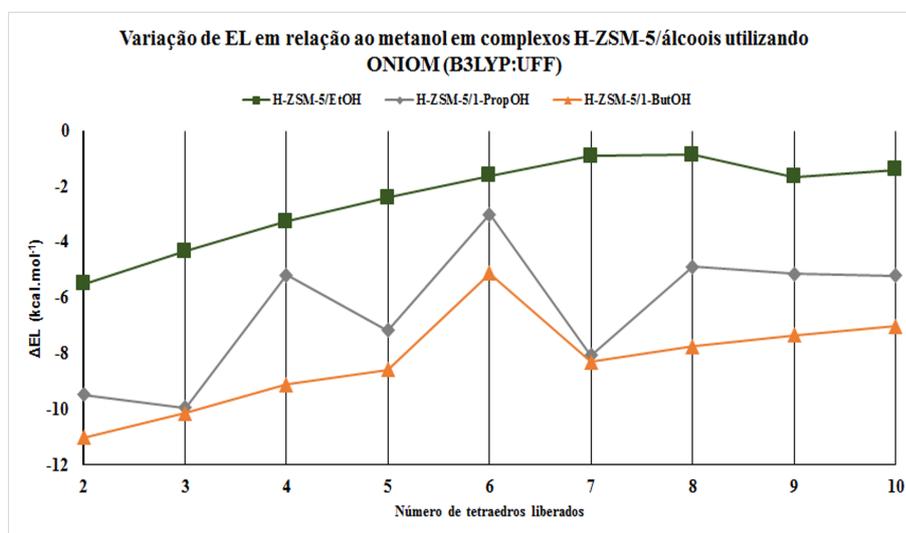


Figura 5.3.2.4: Gráficos de $\Delta EL_{(Adb)}$ por nT de complexos H-ZSM-5/álcoois em relação ao metanol usando ONIOM(B3LYP:UFF). As cores: verde, cinza e laranja representam os complexos com etanol, 1-propanol e 1-butanol, respectivamente.

5.3.3 Análises de entalpia em modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T usando ONIOM em diferentes combinação de teorias

As análises da energia de ligação entre modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois calculados nas combinações ONIOM(PM6:UFF) e ONIOM(B3LYP:UFF) indicam região de transição de estabilidade e possibilidade de investigação mais acurada do último ponto através de outras combinações ONIOM. Por exemplo, modelos com 4T na combinação (PM6:UFF) apresentaram menor EL que modelos calculados na combinação (B3LYP:UFF), enquanto o oposto ocorreu com os modelos com 5T, ou seja, conforme pode ser visualizado no gráfico da Figura 5.3.3.1, (os valores foram retirados das Tabelas 5.3.1.1 e 5.3.2.1), podemos ver que as linhas cruzam do 4T ao 5T em todas as quatro regiões em que destacou-se os adsorbatos presentes nos complexos com 4T e 5T. Neste sentido, utilizando outros funcionais, modelos de complexos com 5T nas combinações ONIOM (M0-62X:UFF) e (ω B97X-D:UFF), mantendo-se 6-31+G(d) como a função de base, cálculos de otimizações de geometrias foram realizados.

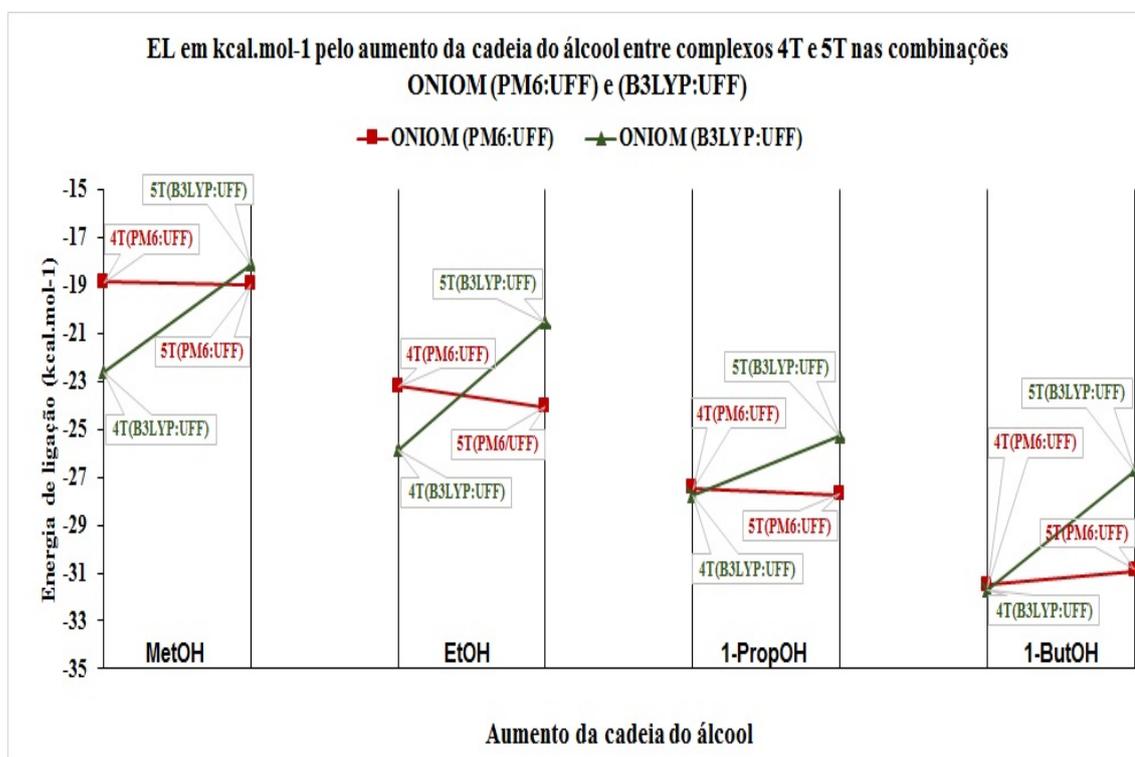


Figura 5.3.3.1: Gráfico de EL em kcal.mol⁻¹ em modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T nas combinações ONIOM(PM6:UFF) e (B3LYP:UFF). As cores vermelha e verde representam os complexos calculados com (PM6:UFF) e (B3LYP:UFF), respectivamente.

A energia de ligação (EL) calculada pela diferença da energia total do complexo e a somatória das energias totais de suas partes no isoladas do complexo (Equação 4.3.1.1) mostram os valores mais aproximados da adsorção entre adsorbatos e adsorventes, contudo uma parte residual de energia de ligação ainda persiste nos resultados dos cálculos mecânico-quânticos

conhecidas como energia do ponto zero ou ZPE (*Zero Point Energy*) que é a energia mais baixa alcançada em um cálculo quântico na presença do vácuo. A diferença entre as energias do ZPE do complexo e a somatória das energias do ZPE das partes isoladas do complexo foi escrita na forma da Equação 5.3.3.1. Os resultados estão organizadas na Tabela 5.3.3.1 para complexos com 4T e 5T usando ONIOM em diferentes combinações de teorias. Valores para complexos 4T/EtOH não constam na tabela porque estão sendo processados. Todos os valores para o cálculo de ZPE encontram-se no Apêndice A.8.

$$\Delta ZPE = [ZPE_{(complexo)} - (ZPE_{(Adv)} + ZPE_{(Adb)})] \quad (5.3.3.1)$$

Tabela 5.3.3.1: EL, ΔZPE , ΔH de modelos com 4T e 5T em diferentes combinações ONIOM.

Combinação ONIOM	Modelo	Energia em kcal.mol ⁻¹				
		EL	ΔZPE	EL + ΔZPE	ΔH	
(PM6:UFF)	4T/MetOH	-18,849	-20,652	-39,501	-21,222	
	5T/mEtOH	-18,960	-36,889	-55,849	-36,491	
	4T/EtOH	-23,204	-49,587	-72,791	-46,457	
	5T/EtOH	-24,060	-61,626	-78,772	-54,992	
	4T/1-PropOH	-27,464	-32,171	-59,635	-31,165	
	5T/1-PropOH	-27,718	-30,491	-58,209	-30,025	
	4T/1-ButOH	-31,513	-35,283	-66,796	-37,238	
	5T/1-ButOH	-30,908	-33,006	-63,914	-33,047	
	(B3LYP:UFF)	4T/MetOH	-22,604	-14,699	-37,303	-14,699
		5T/mEtOH	-18,113	-14,775	-32,888	-14,775
4T/EtOH		-25,850	-14,001	-39,851	-14,001	
5T/EtOH		-20,508	-13,965	-34,473	-13,965	
4T/1-PropOH		-27,782	-9,023	-36,805	-9,023	
5T/1-PropOH		-25,275	-15,785	-41,060	-15,546	
4T/1-ButOH		-31,711	-14,843	-46,554	-14,843	
5T/1-ButOH		-26,696	-15,387	-42,083	-14,670	
(M06-2X:UFF)		5T/mEtOH	-32,873	1,509	-31,364	-20,620
		5T/EtOH	-37,161	1,369	-14,682	-18,518
	5T/1-PropOH	-34,577	1,230	-33,348	-22,010	
	5T/1-ButOH	-35,308	1,811	-33,497	-24,317	
(ωB97X-D:UFF)	5T/mEtOH	-30,071	1,741	-28,330	-19,614	
	5T/EtOH	-30,762	1,706	-29,056	-22,732	
	5T/1-PropOH	-36,628	1,217	-35,411	-21,840	
	5T/1-ButOH	-46,104	1,543	-44,561	-24,106	

A adição da energia residual (ΔZPE) na energia de ligação para complexos com 4T e 5T, usando ONIOM nas combinações (PM6:UFF) e (B3LYP:UFF), mostraram que, ao longo do crescimento da cadeia do álcool, os modelos calculados na combinação (PM6:UFF) obtiveram menores valores, após o acréscimo da variação do que modelos calculados na combinação

(B3LYP:UFF), como pode ser visualizado no gráfico da Figura 5.3.3.2. Espera-se que o ponto referente ao complexo 4T/EtOH (PM6:UFF) esteja próxima da tendência.

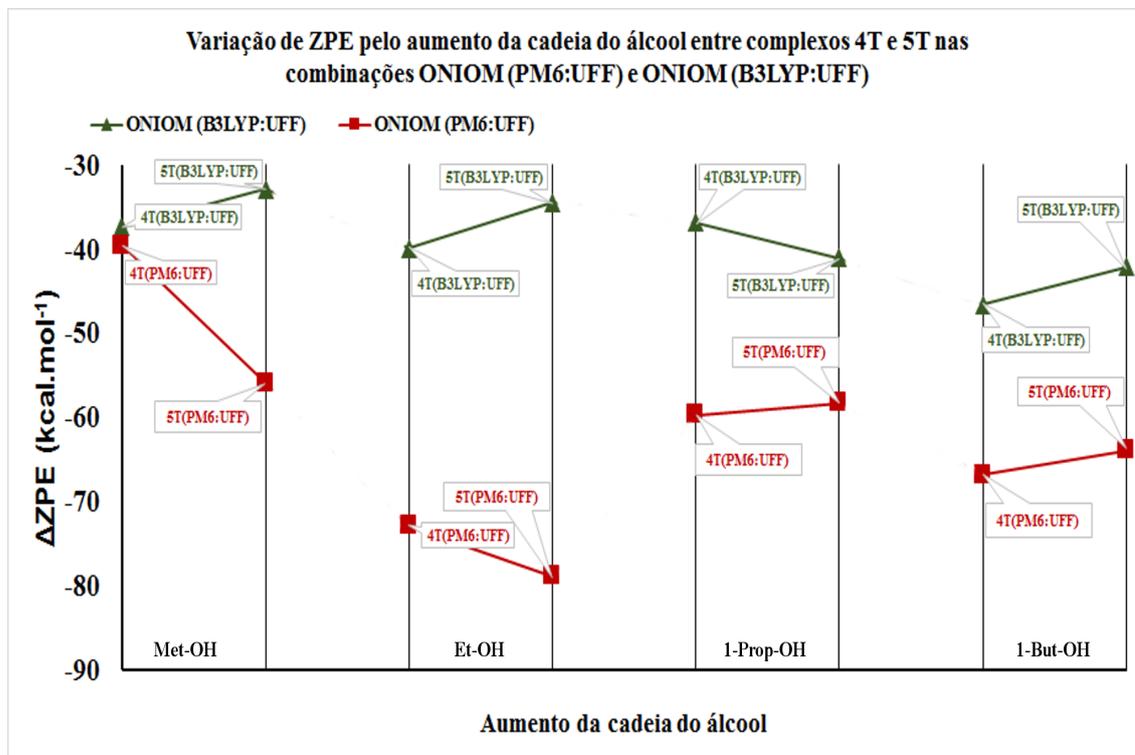


Figura 5.3.3.2: Gráfico de ΔZPE em kcal.mol⁻¹ de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T nas combinações ONIOM(PM6:UFF) e (B3LYP:UFF). As cores: vermelha e verde representam os complexos calculados com (PM6:UFF) e (B3LYP:UFF), respectivamente.

Na Tabela 5.3.3.2 estão dispostos resultados de energia de ligação e calor de adsorção em kcal.mol⁻¹, incluindo as correções térmicas, para todos os modelos com 4T e 5T otimizados nas quatro diferentes combinações ONIOM. Em todas as combinações manteve-se a tendência de aumento da adsorção com o aumento do tamanho da cadeia de álcool com destaque para a adsorção do 1-butanol no complexo 5T calculado com (ω B97X-D:UFF) que mostrou o valor mais negativo.

Tabela 5.3.3.2: EL (kcal.mol⁻¹) no processo de adsorção e calor de adsorção (kcal.mol⁻¹), incluindo correção térmica, de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T utilizando ONIOM

Adb	Dado Exp. ^a	EL (kcal.mol ⁻¹)					
		Combinação ONIOM e nT					
		PM6 4T	PM6 5T	B3LYP 4T	B3LYP 5T	M06-2X 5T	ωB97X-D 5T
MetOH	-20/-27	-18,849	-18,960	-22,604	-18,114	-32,873	-30,072
EtOH	-21/-31	-23,204	-24,060	-25,850	-20,507	-23,989	-30,762
1-PropOH	-23/-34	-27,464	-27,718	-27,782	-25,275	-34,577	-36,628
1-ButOH	-23	-31,513	-30,908	-31,711	-26,696	-35,308	-46,104
		ΔH (kcal.mol ⁻¹)					
MetOH		-18,224	-17,113	-21,013	-16,479	-31,556	-28,724
EtOH		-24,687	-22,070	-24,338	-19,054	-37,185	-29,242
1-PropOH		-27,500	-27,483	-26,429	-23,788	-33,456	-35,270
1-ButOH		-31,054	-30,588	-30,607	-25,500	-34,414	-44,876

^a MetOH [177–180]; EtOH [180, 181]; 1-PropOH [179, 180]; 1-ButOH [179]

A adsorção de metanol na ZSM-5 é bastante estudado experimental e teoricamente. O valor da energia de adsorção para o metanol na ZSM-5 está dentro da grande variedade de estimativas experimentais e teóricas. A energia de adsorção calorimétrica de baixa cobertura experimental do metanol em ZSM-5 é cerca de -25,574 kcal.mol⁻¹ com grande relação Si/Al (Si/Al=36), enquanto a técnica de dessorção a temperatura programada (*temperature-programmed desorption* - TPD) mostra um valor de quase -20,315 kcal.mol⁻¹ para pequena relação Si/Al (Si/Al=15). [177–179, 182, 183]

Dados calorimétricos também sugerem a formação de clusters de metanol em altas coberturas. Não obstante, para uma cobertura muito baixa, os resultados calorimétricos determinaram valores maiores dos calores diferenciais (H-ZSM-5 com Si/Al=95) para metanol, etanol e 1-propanol de -27,485, -31,070 e -34,655 kcal.mol⁻¹, respectivamente. [180]

Alexopoulos *et al* (2016) determinaram um valor de -21,271 kJ.mol⁻¹ para entalpia de adsorção e -6,453 kcal.mol⁻¹ para adsorção de energia de Gibbs. [181] O método DFT usando condições de contorno periódicas e modelos de cluster também mostra uma grande variedade de estimativas para a adsorção de metanol em ZSM-5, entre -19,598 e -30,114 kcal.mol⁻¹. [184–187]

A adsorção de etanol na ZSM-5 tem valores experimentais que variam de -22,777 a -21,510 kcal.mol⁻¹, [179, 181] enquanto os valores teóricos estão entre -27,724 e -32,265 kcal.mol⁻¹. [184, 188, 189]

Do método calorimétrico, o calor de imersão de propanol e butanol em H-ZSM-5 é -23,207 e -23,661 kcal.mol⁻¹, respectivamente. [179] Nossos resultados estão de acordo com a tendência geral encontrada para a adsorção experimental de baixa cobertura, que mostra um aumento do calor de adsorção com o aumento da cadeia do álcool.

Os cálculos de frequência foram realizados com os modelos 4T e 5T para obter o calor de adsorção (Tabela 5.3.3.2). Os resultados em todos os conjuntos de combinações ONIOM apresentaram pequenas oscilações tanto com o aumento do número de tetraedros relaxados quanto com o backbone de carbono. Os valores oscilam entre -16,479 e -44,875 kcal.mol⁻¹, do metanol ao butanol.

O B3LYP e o PM6 semi-empírico apresentam a mesma tendência para os modelos 4T e 5T, o que sugere uma diminuição quase linear da energia de adsorção com o aumento da cadeia do álcool. Essa tendência pode estar relacionada ao comportamento conhecido dos álcoois, que a quantidade de álcool adsorvido aumenta com o aumento da porcentagem de Al₂O₃, para metanol e etanol. [190]

No entanto, o n-butanol mostra o inverso, a quantidade adsorvida diminui à medida que a quantidade de Al₂O₃ aumenta. [190] O estudo de espectroscopia no infravermelho para álcoois adsorvidos em H-ZSM-5 também mostra o mesmo comportamento. Nomeadamente, metanol, etanol e 1-propanol permanecem sem reagir até às suas temperaturas de dessorção. Caso contrário, o 1-butanol é muito reativo. [184, 191] Esse comportamento também é entendido em termos de aumento entrópico de metanol, etanol e propanol, com diminuição do 1-butanol.

5.3.4 Análises de energia de distorção de complexos H-ZSM-5/Álcool usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.

Detalhes da interação química ocorrida entre adsorventes e adsorbatos em complexos H-ZSM-5/álcoois foram explorados a partir da EL (Equação 4.3.1.1) que, separada em duas outras formas de energia (Equação 4.3.1.2), mostraram a contribuição parcial de energia envolvida no processo de adsorção química.

Denominada de energia de adsorção e abreviada por E_{ads} , energias totais em u.a de adsorbatos, adsorventes e complexos calculados isoladamente ou em conjunto e observados no início e final do processo de otimização de geometrias foram utilizados no conjunto de equações (Equações 4.3.1.1 a Equação 4.3.1.6) para encontrar as contribuições de cada parte dos sistemas H-ZSM-5/álcoois.

Valores de E_{ads} em porcentagem para adsorventes e adsorbatos com 4T e 5T em diferentes combinações ONIOM estão dispostos na Tabela 5.3.4.1. Todos os valores são encontrados nos Apêndices A.6 e A.7.

Tabela 5.3.4.1: Contribuição da E_{ads} em % de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T usando ONIOM em diferentes combinações de teorias, mantendo UFF na camada baixa.

Adv/ Adb	Contribuição da E_{ads} em porcentagem (%)					
	Combinação ONIOM e nT					
	PM6	PM6	B3LYP	B3LYP	M06-2X	ω B97X-D
	4T	5T	4T	5T	5T	5T
H-ZSM-5 MetOH	94,1 5,9	96,1 3,9	89,7 10,3	97,4 2,6	91,2 8,8	98,4 1,6
H-ZSM-5 EtOH	90,2 9,8	94,8 5,2	87,6 12,4	86,0 14,0	87,1 12,9	82,8 17,2
H-ZSM-5 1-PropOH	92,3 7,7	98,2 1,8	80,6 19,4	94,5 5,5	86,9 13,1	97,9 2,1
H-ZSM-5 1-ButOH	85,8 14,2	96,5 3,5	79,2 20,8	89,8 10,2	97,5 2,5	98,8 1,2

A Tabela 5.3.4.1 mostra que a contribuição da energia de adsorção na EL durante o processo de interação adv/adb deriva em grande parte dos adsorventes, ou seja, provem das distorções dos tetraedros da H-ZSM-5. As porcentagens são bastante elevadas para todos os complexos com valores entre variando entre 79,2 % e 98,8 % nas combinações (B3LYP:UFF) com 4T/1-ButOH e ω B97X-D:UFF com 5T/1-ButOH, respectivamente. O aumento do número de tetraedros liberados (sentido horizontal da Tabela 5.3.4.1) influenciou diretamente nas contribuições da energia de adsorção nas combinações (PM6:UFF) e (B3LYP:UFF). A exceção ocorreu nos complexos com etanol na combinação (B3LYP:UFF) que diminuiram ligeiramente de 86,0 para 87,1 % de 4T para 5T, respectivamente.

Em relação aos adsorbatos, em todas combinação ONIOM o aumento da cadeia do álcool tendeu a aumentar a contribuição na energia de adsorção como observado do metanol para o etanol. Em contrapartida, do etanol para o 1-propanol as contribuições não seguiram semelhante tendência, mas ao passar do 1-propanol para o 1-butanol, em quatro das seis combinação ONIOM, as contribuições aumentaram significativamente, podendo ser explicado pela longa cadeia do 1-butanol que distorce mais na presença dos tetraedros livres para relaxação e no que viemos apontando sobre a possibilidade do 1-propanol ocupar um estado intermediário entre o etanol e o 1-butanol.

5.3.5 Análises estruturais de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.

Distâncias e ângulos entre átomos de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T calculados nas combinações ONIOM(PM6:UFF) e (B3LYP:UFF), bem como os modelos com 5T nas combinações (M06-2X:UFF) e (ω B97X-D:UFF) foram observados para análises estruturais (Apêndice B.3) e organizados na Tabela 5.3.5.1.

Tabela 5.3.5.1: Distâncias e ângulos de complexos H-ZSM-5/álcoois em diferentes combinações ONIOM

Combinação ONIOM	Modelo	Distância (Å)			Ângulo (°)
		$O_{(Adv)}H_{(Adv)}$	$O_{(Adb)}...H_{(Adv)}$	$O_{(Adb)}H_{(Adb)}$	
(PM6:UFF)	4T/MetOH	1,199	1,363	1,036	155,5
	5T/mEtOH	1,334	1,243	1,045	155,5
	4T/EtOH	1,413	1,176	1,060	149,0
	5T/EtOH	1,449	1,162	1,062	150,6
	4T/1-PropOH	1,240	1,309	1,039	159,9
	5T/1-PropOH	1,281	1,277	1,029	160,1
	4T/1-but	1,364	1,203	1,052	147,7
	5T/1-ButOH	1,280	1,275	1,026	165,2
(B3LYP:UFF)	4T/MetOH	1,014	1,649	0,980	166,7
	5T/mEtOH	1,017	1,617	0,980	166,8
	4T/EtOH	1,010	1,520	0,983	159,8
	5T/EtOH	1,012	1,646	0,978	166,9
	4T/1-PropOH	1,000	1,662	0,973	154,8
	5T/1-PropOH	1,010	1,680	0,972	169,7
	4T/1-ButOH	1,006	1,630	0,972	169,4
	5T/1-ButOH	1,007	1,650	0,972	168,3
(M06-2X:UFF)	5T/mEtOH	1,026	1,536	0,977	173,5
	5T/EtOH	1,022	1,558	0,968	175,7
	5T/1-PropOH	1,021	1,608	0,980	162,7
	5T/1-ButOH	1,027	1,571	0,980	163,9
ω B97X-D:UFF	5T/mEtOH	1,012	1,601	0,975	168,9
	5T/EtOH	1,012	1,605	0,965	175,9
	5T/1-PropOH	1,013	1,603	0,975	168,0
	5T/1-ButOH	1,016	1,626	0,978	162,6

As distâncias referentes átomos de oxigênio e hidrogênio no adsorvente foram representadas por $O_{(Adv)}...H_{(Adv)}$, entre oxigênio do adsorbato e hidrogênio do adsorvente por $O_{(Adb)}...H_{(Adv)}$ e entre oxigênio e hidrogênio do adsorbato por $O_{(Adb)}...H_{(Adb)}$. Os ângulos foram observados entre o oxigênio do adsorvente, o hidrogênio do adsorvente e o oxigênio do adsorbato, representado por $O_{(Adv)}...H_{(Adv)}...O_{(Adb)}$. (Figura 5.3.5.1).

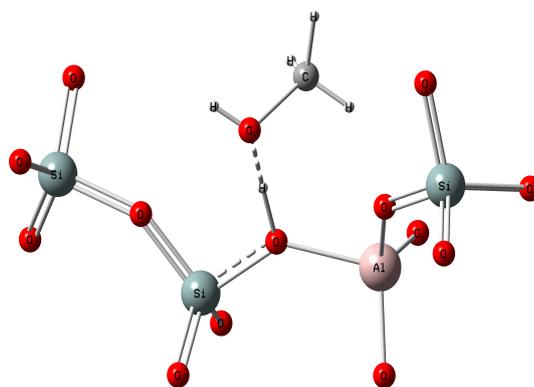


Figura 5.3.5.1: Ilustração por bolas e varetas da camada alta ONIOM do complexo H-ZSM-5(4T)/metanol. As cores vermelha, cinza escuro, cinza claro, rosa e branca representam átomos de O, Si, C, Al e H, respectivamente.

Na Tabela 5.3.5.1 a combinação (PM6:UFF) em comparação as outras combinação apresenta distâncias OH superestimadas nos adsorventes, enquanto nos adsorbatos estão subestimadas, provavelmente ocorrido por problemas na parametrização do PM6. Os valores nos adsorventes variam entre 1,199 Å no 4T/MetOH a 1,449 Å no 5T/EtOH e nos adsorbatos de 1,026 Å a 1,062 Å no conjunto 5T/1-ButOH e 5T/EtOH, respectivamente. Ademais, a soma entre estes valores (colunas três e quatro da Tabela 5.3.5.1) aproximam-se de 2,6 Å em todos os complexos nas quatro combinações ONIOM, sugerindo predominância na interação através da ligação hidrogênio, com direcionamento ao estado de transição, conforme a literatura. [181, 192] Portanto, no método PM6, o H ácido do adsorvente é estabilizado pelo álcool.

Xin e colaboradores encontraram distâncias OH no sítio ácido da H-ZSM-5 em complexos com 8T/etanol de 0,967 Å, muito próximo dos valores encontrados neste trabalho, que estão entre 0,965 Å e 0,980 Å nas combinações (ω B97X-D:UFF) e (B3LYP:UFF), respectivamente. [84]

Por outro lado, a cadeia do adsorbato influenciou levemente nas distâncias OH como, por exemplo entre 4T e 5T na combinação (PM6:UFF) em que apresentou flutuações na terceira casa decimal no grupo do etanol. Nas demais combinações ONIOM, as flutuações estão em torno de um ângstrom.

A última coluna da Tabela 5.3.5.1, referente a ângulos de ligações entre OHO da zeólita e do adsorbato, em geral variaram entre 147,7° no complexo 4T/1-ButOH na combinação (PM6:UFF) e 175,9° no complexo 5T/EtOH na combinação (ω B97X-D:UFF). Estes valores estão próximos do esperado (180°), ponte de hidrogênio, principalmente nas combinações (M06-2X:UFF) e (ω B97X-D:UFF).

Complexos de adsorção estão localizados nas intersecções do canal da zeólita, conforme demonstrado por resultados experimentais. [193] Espectroscopia de infravermelho mostra que o etanol adsorve em locais ácidos em baixa concentração como um único monômero. [181] Foi observado que o hidrogênio deve alterar entre estruturas semelhantes a Zundel e Eigen. [194] em que neste caso, o próton ácido é compartilhado entre o oxigênio do álcool e os átomos de

oxigênio do pentasil adjacente ao alumínio local (estrutura semelhante a Zundel) de acordo com a literatura. [181, 184, 191] Isso deve-se em parte à dissociação do próton ácido, que é superestimada pelos resultados com PM6. Ângulos $O_{(Adv)}H_{(Adv)}\dots O_{(Adb)}$ e distâncias $O_{(Adb)}\dots H_{(Adv)}$ sugerem ligação de hidrogênio para a interação álcool.

5.3.6 Análises de RMSD em modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.

Analisando as interações de modelos de H-ZSM-5 com 4T e 5T através das mudanças conformacionais de cada um dos integrantes dos sistemas, ou seja, adsorvente e adsorbato, ocorridos no processo de relaxação de geometria, um desvio médio da raiz quadrada ou RMSD (*Root Mean Square Deviation*) foi calculado e analisado pela comparação de seus valores. Seguindo a mesma padronização, na Tabela 5.3.6.1 tem-se valores de RMSD para os adsorventes e adsorbatos separadamente dos complexos 4T e 5T nas diferentes combinações do método ONIOM.

Tabela 5.3.6.1: RMSD de adsorventes e adsorbatos de modelos 4T e 5T nas quatro combinações do ONIOM.

Combinação ONIOM	Modelo	Distância (Å)	
		Adsorvente	Adsorbato
(PM6:UFF)	4T/MetOH	0,051	0,046
	5T/MetOH	0,014	0,165
	4T/EtOH	0,016	0,127
	5T/EtOH	0,024	0,206
	4T/1-PropOH	0,069	0,919
	5T/1-PropOH	0,068	0,345
	4T/1-ButOH	0,012	0,420
	5T/1-ButOH	0,006	0,663
(B3LYP:UFF)	4T/MetOH	0,006	0,026
	5T/MetOH	0,018	0,029
	4T/EtOH	0,072	0,036
	5T/EtOH	0,013	0,156
	4T/1-PropOH	0,022	0,371
	5T/1-PropOH	0,005	0,346
	4T/1-ButOH	0,019	0,303
	5T/1-ButOH	0,008	0,031
(M06-2X:UFF)	5T/MetOH	0,002	0,009
	5T/EtOH	0,046	0,153
	5T/1-PropOH	0,031	0,062
	5T/1-ButOH	0,051	0,071
ω B97X-D:UFF	5T/MetOH	0,050	0,045
	5T/EtOH	0,023	0,087
	5T/1-PropOH	0,025	0,376
	5T/1-ButOH	0,052	0,081

As mudanças conformacionais dos adsorbatos tenderam a aumentar rapidamente com o aumento da cadeia do álcool do metanol ao 1-propanol em três das quatro combinações ONIOM com 5T. A exceção ocorreu na combinação (M06-2X:UFF) que diminuiu de 0,153 para 0,062. Analisando modelos com 4T e 5T calculados com ONIOM(PM6:UFF) e (B3LYP:UFF), o aumento do número de T na relaxação da zeólita influenciou nas mudanças conformacionais dos álcoois metanol, etanol e 1-butanol na combinação (PM6:UFF) e do metanol e etanol na combinação (B3LYP:UFF). O álcool 1-propanol mostrou-se contrário à tendência nos dois casos, bem como o 1-butanol na combinação (B3LYP:UFF). O comportamento do 1-propanol pode ser devido ao estado intermediário entre o etanol e o 1-butanol e no caso do 1-butanol, a diminuição do valor do RMSD com o aumento de T foi influenciada pela diminuição do RMSD encontrada para o adsorvente. Os valores de RMSD de adsorventes e adsorbatos de complexos 4T e 5T nas combinações ONIOM(PM6:UFF) e (B3LYP:UFF) podem ser visualizados no gráfico da Figura 5.3.6.1.

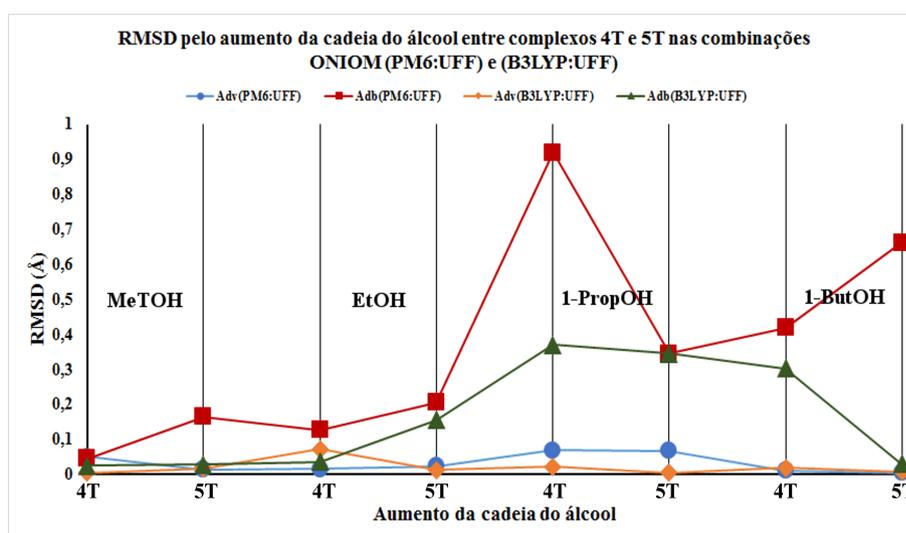


Figura 5.3.6.1: Gráfico de RMSD em ângstrom pelo tamanho da cadeia do álcool de modelos de complexos H-ZSM-5/álcoois com 4T e 5T nas combinações de métodos ONIOM(PM6:UFF) e ONIOM(B3LYP:UFF). As cores azul, vermelha, laranja e verde representam os valores de RMSD para adsorventes e adsorbatos calculados com (PM6:UFF) e (B3LYP:UFF), respectivamente.

5.3.7 Efeitos da relação silício/alumínio na adsorção em complexos H-ZSM-5/álcoois

Os sítios ácidos de Brønsted mostram-se afetados pela posição do hidrogênio ácido e da aluminização. [195, 196] Desta forma, a razão Si/Al foi estudada em uma razão Si/Al=96, em que Al foi bisubstituído nas posições T1 e T7 dos modelos com 4T e 5T, como ilustram as Figuras 5.3.7.1 e 5.3.7.2, respectivamente. A Tabela 5.3.7.1 mostra a energia de ligação calculada no modelo ONIOM(B3LYP:UFF) para estes modelos e a distância interatômica entre oxigênio e

hidrogênio da H-ZSM-5.

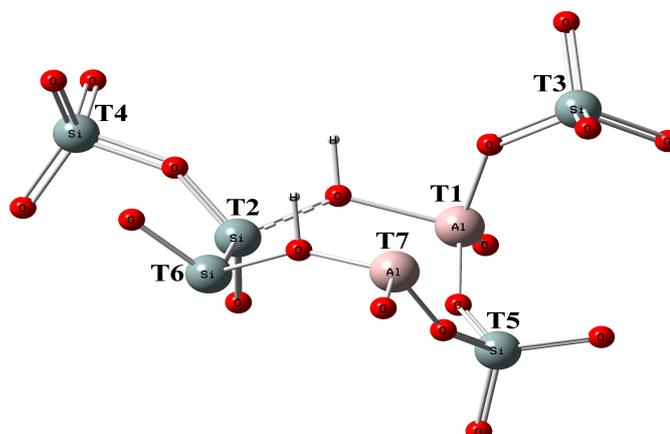


Figura 5.3.7.1: Ilustração da camada alta de H-ZSM-5 (4T) em que o alumínio foi bisubstituído nas posições T1 e T7. As cores: vermelha, rosa, cinza escuro e branca representam os átomos de O, Al, Si e H, respectivamente.

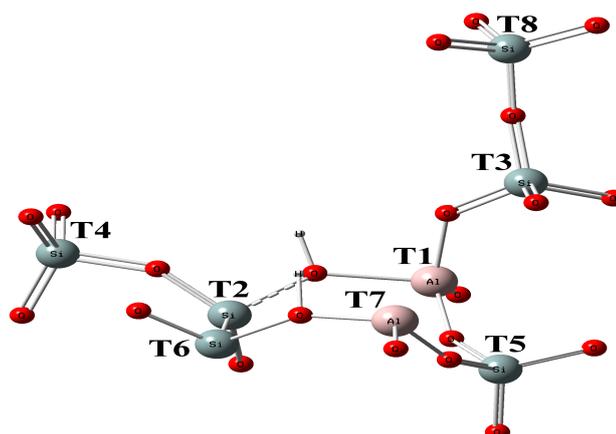


Figura 5.3.7.2: Ilustração da camada alta de H-ZSM-5 (5T) em que o alumínio foi bisubstituído nas posições T1 e T7. As cores: vermelha, rosa, cinza escuro e branca representam os átomos de O, Al, Si e H, respectivamente.

Tabela 5.3.7.1: EL (kcal.mol⁻¹) de complexos 4T e 5T e distância (Å) O_{Adv}H_{Adv} usando ONIOM(B3LYP:UFF).

Adsorbato	EL/ Distância OH	Modelos			
		4T-T ₁	4T-T ₇	5T-T ₁	5T-T ₇
Metanol	EL	-31,644	-35,583	-24,684	-27,605
	O _{Adv} H _{Adv}	1,019	1,072	1,021	1,049
Etanol	EL	-41,704	-45,822	-22,234	-30,588
	O _{Adv} H _{Adv}	1,014	1,070	1,016	1,047
1-Propanol linear	EL	-44,567	-42,103	-22,110	-19,741
	O _{Adv} H _{Adv}	1,019	1,069	1,023	1,046
1-Propanol folded	EL	-41,924	-48,080	-23,522	-21,068
	O _{Adv} H _{Adv}	0,994	1,066	1,014	1,048
1-Butanol	EL	-49,015	-51,816	-36,794	-32,837
	O _{Adv} H _{Adv}	1,010	1,070	1,013	1,051

Os resultados mostram a dependência da energia de ligação no sítio ácido e o número de tetraedros liberados. Comparando resultados da Tabela 5.3.7.1 com os resultados da Tabela 5.3.1.1 em que há baixa concentração de átomos de alumínio, o aumento da concentração mostra um aumento da energia de ligação para todas as moléculas adsorvidas, melhorando os locais ácidos. Essa tendência também foi mostrada pela grande distância interatômica O-H. A energia de adsorção experimental do metanol também aumenta de quase -20,315 kcal.mol⁻¹ para a pequena relação Si/Al (Si/Al=15) para -25,573 kcal.mol⁻¹ com grande razão Si/Al (Si/Al=36), em baixa cobertura. [177–179, 183] Em geral, a grande distância interatômica de OH indica uma desprotonação da zeólita, como o primeiro passo para o mecanismo de desidratação do álcool.

5.3.8 Análises de orbitais e mapa de potencial eletrostático em complexos H-ZSM-5/álcoois usando ONIOM(B3LYP:UFF)

Cálculos de frequência foram realizados com complexos 4T e 5T, com um alumínio substituído, na combinação (B3LYP:UFF) onde orbitais moleculares ocupados de mais alta energia conhecidos como HOMO (*Highest occupied molecular orbital*) foram observados e convertidos em imagens, as quais podem ser visualizadas nas Figuras 5.3.8.1, 5.3.8.2 e 5.3.8.3.

Conforme esperado na Figura 5.3.8.1 as imagens dos orbitais HOMO do complexo 4T/Metanol mostra que a região positiva concentra-se próximo ao alumínio tanto no adsorvente separado do complexo, mostrado em (a), como no complexo mostrado em (c). As regiões do HOMO no metanol se mostraram equivalentes e a presença da molécula não influenciou na dispersão do HOMO no complexo. Quando comparado em conjunto com o restante dos álcoois é possível notar que o tamanho da cadeia do 1-butanol influenciou na dispersão do HOMO no complexo 4T, como mostrado na Figura 5.3.8.2 (i).

O aumento de T influenciou no HOMO tanto na zeólita separada dos complexos como nos complexos de todos os álcoois, como mostrado na Figura 5.3.8.3. Por sua vez, o aumento da cadeia do álcool influenciou no deslocamento dos orbitais desde o etanol ao 1-butanol

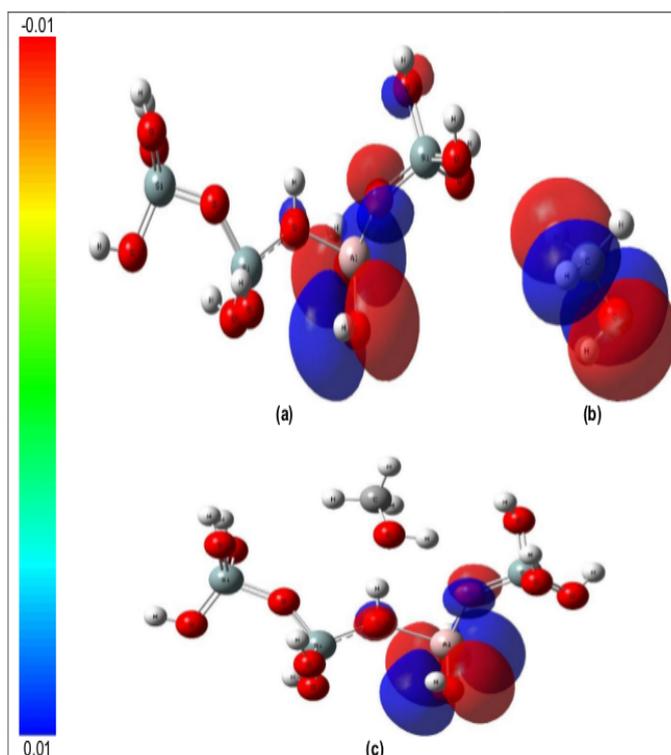


Figura 5.3.8.1: Ilustrações de orbitais HOMO em complexo 4T usando ONIOM(B3LYP:UFF). Adsorvente, adsorbato e complexo são mostrados separadamente em (a), (b) e (c), respectivamente. As cores vermelha, rosa, cinza escuro, cinza claro e branca representam átomos de O, Al, Si, C e H, respectivamente.

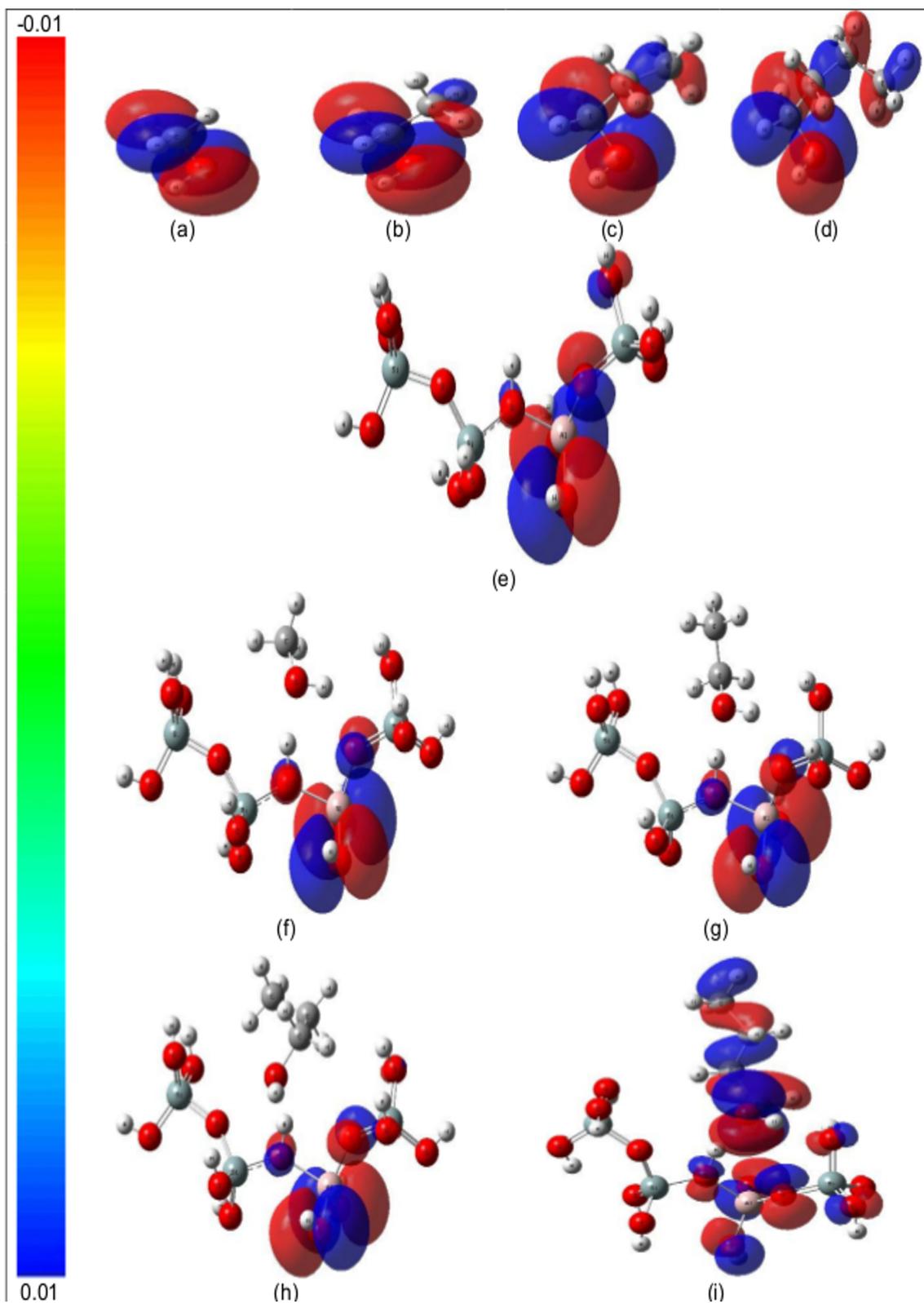


Figura 5.3.8.2: Ilustrações de orbitais HOMO em complexo com 4T com ONIOM(B3LYP:UFF). Adsorbatos mostrados em (a), (b) (c) e (d), adsorbente em (e) e complexos em (f), (g), (h) e (i). As cores: vermelha, rosa, cinza escuro, cinza claro e branca representam átomos de O, Al, Si, C e H, respectivamente.

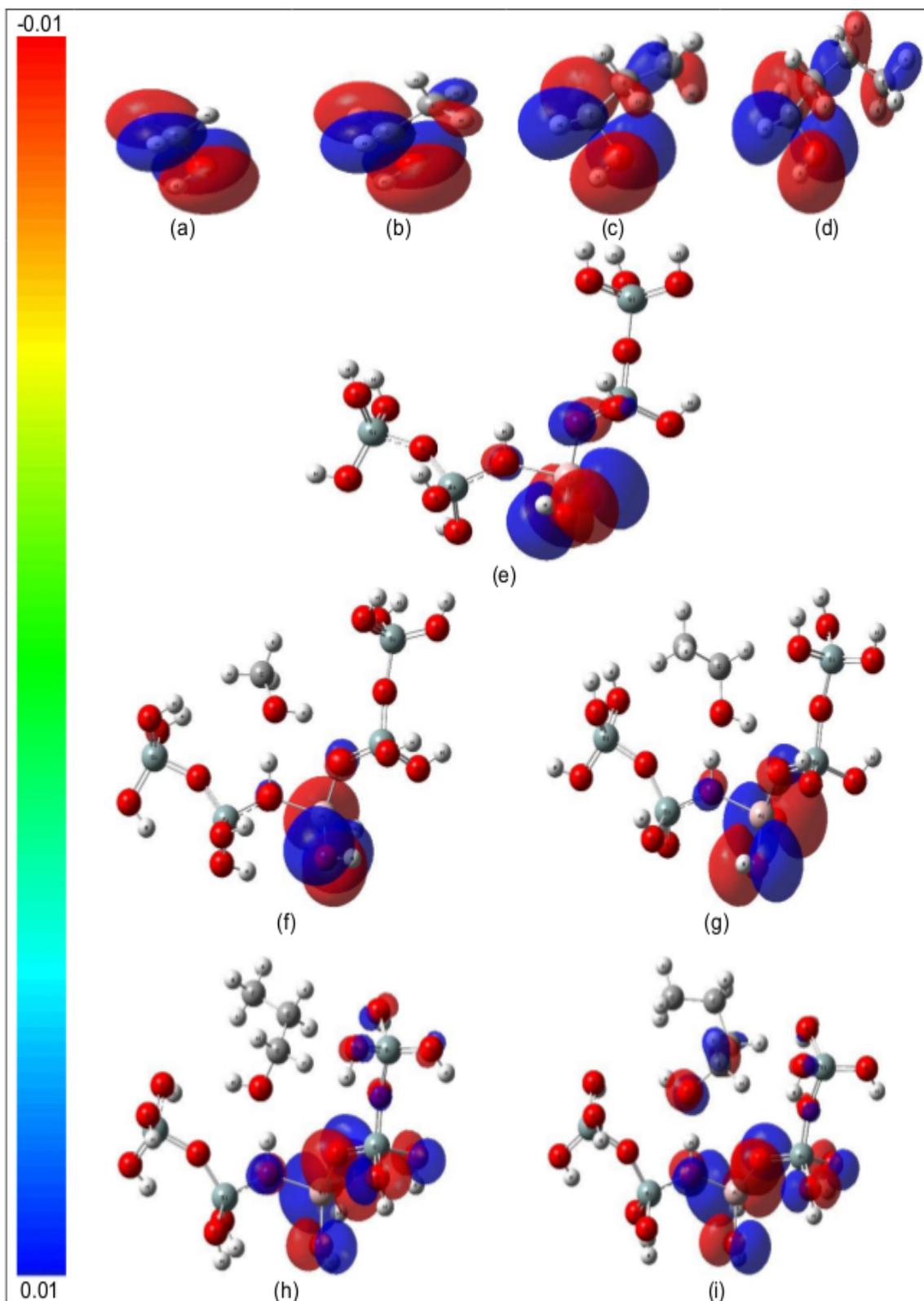


Figura 5.3.8.3: Ilustrações de orbitais HOMO em complexo com 5T com ONIOM(B3LYP:UFF). Adsorbatos mostrados em (a), (b) (c) e (d), adsorbente em (e) e complexos em (f), (g), (h) e (i). As cores: vermelha, rosa, cinza escuro, cinza claro e branca representam átomos de O, Al, Si, C e H, respectivamente.

Mapas de potenciais foram construídos com base nos resultados dos cálculos de frequências com modelos com 4T e 5T e os quatro álcoois na combinação (B3LYP:UFF) e foram dispostos nas Figuras 5.3.8.4 e ?? seguindo a mesma ordenação das Figuras 5.3.8.2 e 5.3.8.3.

Conforme esperado tanto para adsorbatos como para adsorventes livres os mapas de potenciais mostram que as cargas positivas se concentram próximas aos hidrogênios ácidos enquanto as negativas estão mais concentradas próximas aos oxigênios. Os desenhos representando todos os adsorbatos estão dispostos nos topos das Figuras 5.3.8.4 e ?? (a) a (d), respectivamente. Nos adsorventes com 4T e 5T as imagens estão ilustradas nas Figuras 5.3.8.4 12 (e) ?? (e).

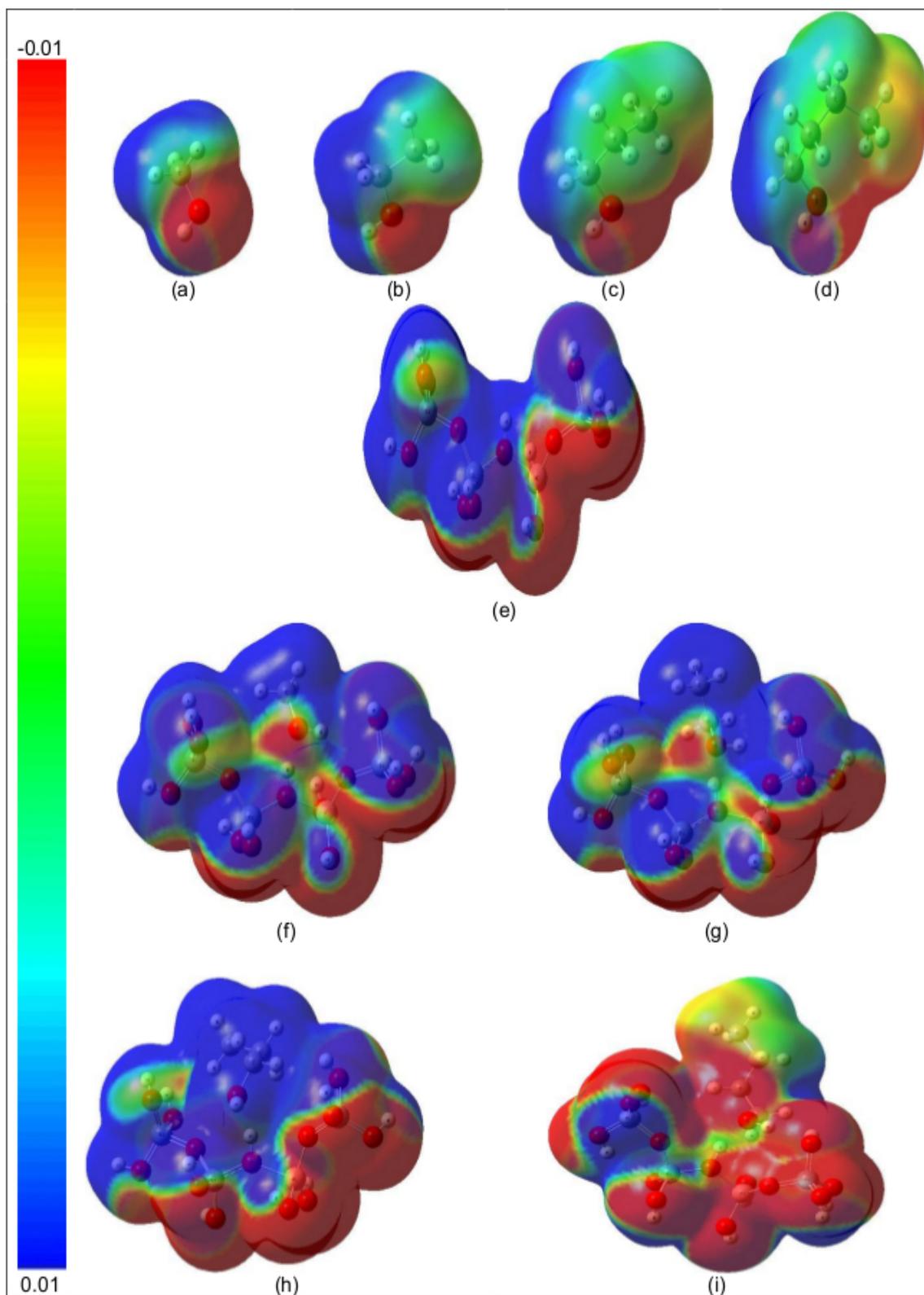


Figura 5.3.8.4: Ilustrações de mapas de potencial eletrostático de modelo de complexos H-ZSM-5 com 4T usando ONIOM(B3LYP:UFF). Adsorbatos mostrados em (a), (b) (c) e (d), adsorvente em (e) e complexos em (f), (g), (h) e (i). As cores vermelha, rosa, cinza escuro, cinza claro e branca representam átomos de O, Al, Si, C e H, respectivamente.

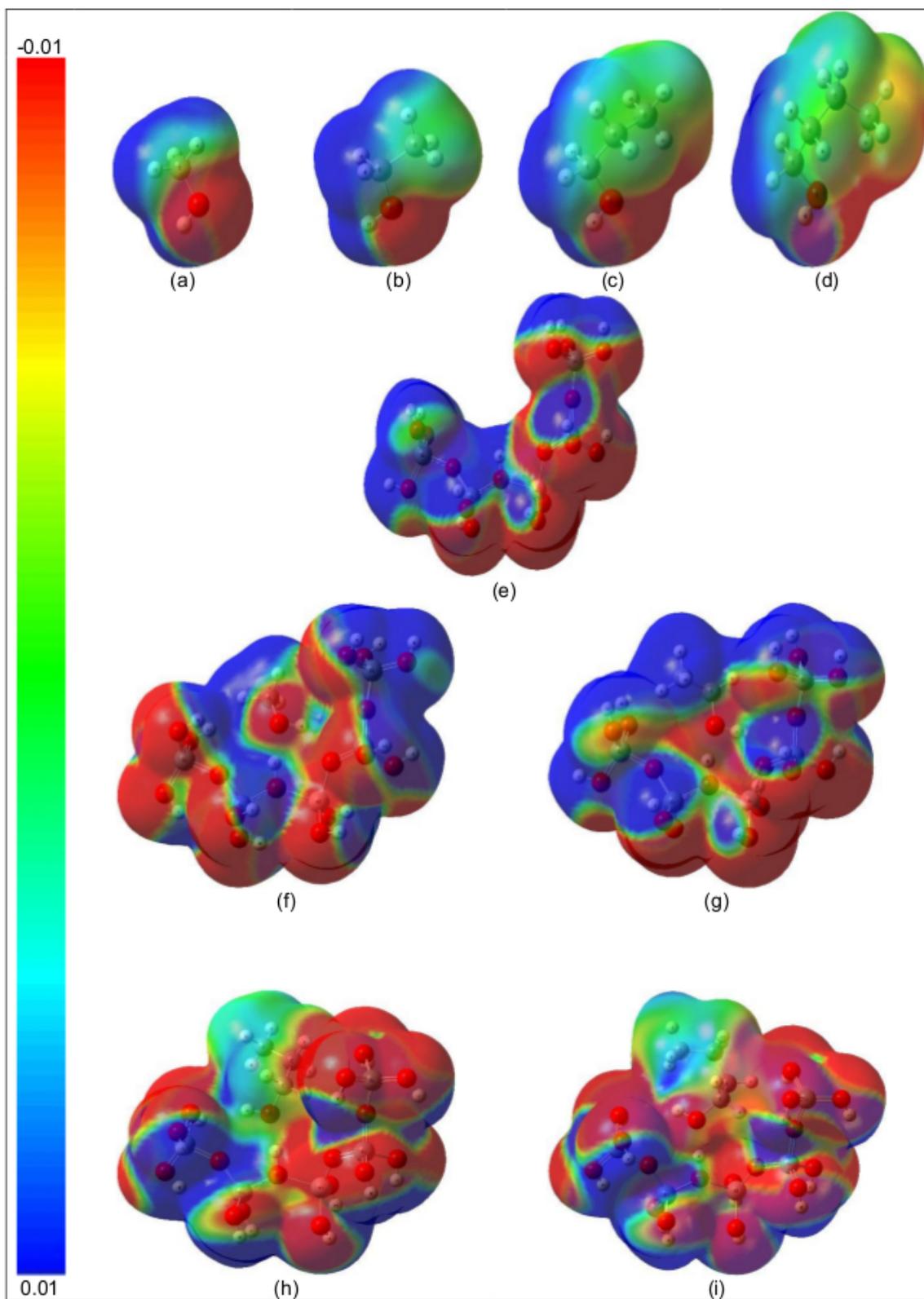


Figura 5.3.8.5: Ilustrações de mapas de potencial eletrostático de modelo de complexos H-ZSM-5 com 5T usando ONIOM(B3LYP:UFF). Adsorbatos mostrados em (a), (b) (c) e (d), adsorvente em (e) e complexos em (f), (g), (h) e (i). As cores: vermelha, rosa, cinza escuro, cinza claro e branca representam átomos de O, Al, Si, C e H, respectivamente.

Como esperado para adsorventes e adsorventes livres, os mapas de potencial eletrostático mostram uma grande interação de propanol e butanol comparado ao metanol e etanol, onde a região entre o próton da zeólita e o oxigênio do álcool é negativa, aumentando de metanol ao butanol, que está de acordo com os resultados da energia de ligação.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Foi utilizado o método ONIOM, cuja camada alta foi aplicado o DFT com os funcionais, B3LYP, M06-2X, ω B97X-D. O método semi-empírico PM6 foi utilizado na camada alta e na camada baixa. Os gases envolvidos em diversos processos industriais e importantes para a produção de hidrogênio foram estudados, dentre eles, H₂, CO, CO₂, H₂O e CH₄. Para o caso da zeólita o maior interesse, ainda na matriz energética, é na desidratação de álcoois, assim foram estudados o metanol, etanol, propanol e butanol. Deste estudos podemos elencar os seguintes resultados:

- A relaxação da superfície de MgO e ZnO requereu um maior particionamento do sistema, em que, no caso do MgO os centros penta-coordenados foram sendo relaxados do modelo 1p até 28p, num cluster de 322 átomos. Com relação ao ZnO, o relaxamento da superfície somente foi possível em um hexágono do sistema.

- O tamanho do modelo MgO(3 x 2 x 2), sobretudo pela escolha da superfície (001) para relaxação progressiva dos vinte e oito centros penta-coordenados, mostraram-se eficientes e indicaram que o aumento do modelo construído fez-se desnecessário, uma vez que a taxa de variação da energia total com o aumento no número de centros np tendeu a valores muito baixos e próximos de 1%.

- As otimizações de complexos MgO(3 x 2 x 2)/gás de síntese usando PM6 em única camada do ONIOM com a superfície (001) totalmente relaxada, apresentaram resultados condizentes com o esperado e a literatura para quatro dos cinco componentes do gás de síntese. Apenas o CO comportou-se diferente do restante dos gases mostrando valores superestimados, provavelmente causados por problemas na parametrização do método PM6. Contudo, ao calcular as taxas de variações de energia total ao longo do aumento de np revelaram concordância entre os cinco componentes do gás de síntese, onde efeitos como polarização e graus de liberdade influenciaram nas energias de interação.

- Os resultados das otimizações de complexos MgO(3 x 2 x 2)/gás de síntese usando ONIOM na combinação (PM6:UFF) com a superfície (001) totalmente relaxada e incluída na camada alta de teoria do ONIOM, mostraram valores de energia de ligação condizentes e compatíveis com a literatura para todos os complexos, principalmente para o CO.

- Para cálculos de otimização de complexos usando ONIOM nas combinações (PM6:UFF)

e (B3LYP:UFF), onde resultados energéticos e estruturais para (PM6:UFF), nesta nova configuração, mantiveram-se em concordância com o (B3LYP:UFF).

- O efeito de distorção das bordas dificultou a relaxação total da superfície polar dos modelos de ZnO e H-ZnO, influenciando na relaxação exclusiva do hexágono central, os quais apresentaram concordantes com muitos trabalhos da literatura.

- As energias de interação seguiram-se crescentes do H₂ ao CO para complexos com ZnO não saturado nas três combinações do ONIOM. Entretanto, para complexos com H-ZnO, esta tendência não se manteve nas combinações (B3LYP:UFF) e (B3LYP:PM6), provavelmente pela saturação das bordas. Ao adicionar a ZPE à energia de interação e calcular a variação da entalpia, os resultados mostraram concordância com (B3LYP:UFF) e (B3LYP:PM6).

- As geometrias finais de complexos envolvendo ZnO e H-ZnO revelaram similaridades entre as três combinações de teorias do ONIOM, bem como dos valores de distâncias e ângulos de ligação com outros trabalhos da literatura.

- A relaxação progressiva de tetraedros do tipo TO₂, para as zeólitas, até o fechamento da cavidade em 10T, no poro mais largo da H-ZSM-5 foi efetivo nas combinações ONIOM(PM6:UFF) e ONIOM(B3LYP:UFF), revelando que a cavidade fechada exerce influência na relaxação dos álcoois, principalmente os de cadeias maiores como o 1-propanol e o 1-butanol. O aumento da cadeia dos álcoois contribuiu substancialmente para o aumento das energias de ligação entre os complexos.

- As análises energéticas de complexos H-ZSM-5/álcoois nas combinações (PM6:UFF) e (B3LYP:UFF) indicaram menor desvio da energia de interação dos sistemas estudados para modelos com 4T e 5T, os quais também foram calculados utilizando funcionais M06-2X e ω B97X-D em camada alta de teoria, revelando-se concordantes com a ordem crescente de energia de ligação e tamanho do adsorbato, exceto para (M06-2X:UFF) que mostrou alternância entre 1-propanol e 1-butanol, contudo identificando provável estado de transição para o 1-propanol.

- As energias obtidas a partir das análises de frequências apresentaram pequenas flutuações entre as quatro combinações do ONIOM, oscilando entre -16,479 a -44,875 kcal.mol⁻¹ do metanol ao 1-butanol onde B3LYP e PM6 sugerem diminuição linear com o aumento da cadeia do álcool e da concentração de Al₂O₃, onde os resultados com alumínio bissubstituídos mostraram dependência da energia de ligação com o sítio ácido.

- Nas análises de orbitais entre modelos 4T e 5T com um alumínio substituído calculados com ONIOM(B3LYP:UFF) o tamanho do adsorbato influenciou na dispersão do orbital HOMO no complexo que se concentrou predominantemente no sítio ácido. Os mapas de potencial eletrostático mostraram a dispersão mais acentuada no 1-butanol em relação aos demais álcoois.

É desejável que as próximas etapas de estudos de adsorções em óxidos e desidratação de álcoois em zeólitas possam envolver também a parte mecanística destas reações. Mas também, é importante o estudo de influência de dopantes em superfícies de óxidos, e influência de cátions em zeólitas. A influência da concentração de alumínio também necessita de aumento da

quantidade de sítios de alumínios, assim como a influência de sítios de Lewis, obtidos com a saída de espécies oxigênio da ligação SiOAl, promovendo a formação de espécie Si⁺.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. P. York, T.-c. Xiao, M. L. Green, and J. B. Claridge, "Methane oxyforming for synthesis gas production," *Catalysis Reviews*, vol. 49, no. 4, pp. 511–560, 2007.
- [2] F. J. Luna, U. Schuchardt *et al.*, "Modificação de zeólitas para uso em catálise," *Química nova*, 2001.
- [3] F. F. Madeira, K. B. Tayeb, L. Pinard, H. Vezin, S. Maury, and N. Cadran, "Ethanol transformation into hydrocarbons on zsm-5 zeolites: Influence of si/al ratio on catalytic performances and deactivation rate. study of the radical species role," *Applied Catalysis A: General*, vol. 443, pp. 171–180, 2012.
- [4] J. Schulz and F. Bandermann, "Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5," *Chemical engineering & technology*, vol. 17, no. 3, pp. 179–186, 1994.
- [5] D. Bryant and W. Kranich, "Dehydration of alcohols over zeolite catalysts," *Journal of catalysis*, vol. 8, no. 1, pp. 8–13, 1967.
- [6] G. F. Ghesti, J. L. d. Macedo, J. A. Dias, and S. C. L. Dias, "Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas," 2011.
- [7] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, and U. Olsbye, "Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species." *J. Catal*, 2007.
- [8] M. Bjørgen, F. Joensen, M. S. Holm, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, and S. Svelle, "Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH," *Applied Catalysis A: General*, vol. 345, no. 1, pp. 43–50, 2008.
- [9] M. Stöcker, "Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior," *Micro-porous and Mesoporous Materials*, vol. 29, no. 1, pp. 3–48, 1999.

- [10] Y. Xu, J. Li, Y. Zhang, and W. Chen, "CO adsorption on MgO (001) surface with oxygen vacancy and its low-coordinated surface sites: embedded cluster model density functional study employing charge self-consistent technique," *Surface science*, vol. 525, no. 1, pp. 13–23, 2003.
- [11] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, no. 4, p. 11, 2005.
- [12] D. Rethwisch and J. Dumesic, "The effects of metal-oxygen bond strength on properties of oxides: II. water-gas shift over bulk oxides," *Applied catalysis*, vol. 21, no. 1, pp. 97–109, 1986.
- [13] D. James, S. M. Scott, Z. Ali, and W. T. O'hare, "Chemical sensors for electronic nose systems," *Microchimica Acta*, vol. 149, no. 1, pp. 1–17, 2005.
- [14] O. Karalti, D. Alfe, M. J. Gillan, and K. D. Jordan, "Adsorption of a water molecule on the MgO [100] surface as described by cluster and slab models," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 21, pp. 7846–7853, 2012.
- [15] M. J. Spencer, "Gas sensing applications of 1d-nanostructured zinc oxide: Insights from density functional theory calculations," *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 3, pp. 437–486, 2012.
- [16] T. Ito, J. Wang, C. H. Lin, and J. H. Lunsford, "Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 18, pp. 5062–5068, 1985.
- [17] V. E. Henrich, *The surfaces of metal oxides*, 1985.
- [18] N. Abedi, P. Herrmann, and G. Heimel, "Methanol on zno [10 $\bar{1}$ 0]: From adsorption over initial dehydrogenation to monolayer formation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 37, pp. 21 574–21 584, 2015.
- [19] K. K. Ramasamy, H. Zhang, J. Sun, and Y. Wang, "Conversion of ethanol to hydrocarbons on hierarchical H-ZSM-5 zeolites," *Catalysis Today*, vol. 238, pp. 103–110, 2014.
- [20] K. Tanabe and W. F. Hölderich, "Industrial application of solid acid–base catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 181, no. 2, pp. 399–434, 1999.
- [21] A. Takahashi, W. Xia, Q. Wu, T. Furukawa, I. Nakamura, H. Shimada, and T. Fujitani, "Difference between the mechanisms of propylene production from methanol and ethanol over ZSM-5 catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 467, pp. 380–385, 2013.

- [22] G. Lu, A. Linsebigler, and J. T. Yates Jr, "The adsorption and photodesorption of oxygen on the TiO₂ (110) surface," *The Journal of chemical physics*, vol. 102, no. 11, pp. 4657–4662, 1995.
- [23] P.-S. Cho, K.-W. Kim, and J.-H. Lee, "NO₂ sensing characteristics of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method," *Journal of electroceramics*, vol. 17, no. 2, pp. 975–978, 2006.
- [24] O. Buyevskaya, M. Rothaemel, H. Zanthoff, and M. Baerns, "Transient studies on reaction steps in the oxidative coupling of methane over catalytic surfaces of mgo and sm 2 o 3," *Journal of Catalysis*, vol. 146, no. 2, pp. 346–357, 1994.
- [25] M. J. Gradassi and N. W. Green, "Economics of natural gas conversion processes," *Fuel Processing Technology*, vol. 42, no. 2-3, pp. 65–83, 1995.
- [26] R. V. Siriwardane, M.-S. Shen, E. P. Fisher, and J. Losch, "Adsorption of co₂ on zeolites at moderate temperatures," *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 3, pp. 1153–1159, 2005.
- [27] E. Orhan, J. A. Varela, A. Zenatti, M. Gurgel, F. Pontes, E. Leite, E. Longo, P. Pizani, A. Beltran, and J. Andres, "Room-temperature photoluminescence of ba ti o 3: Joint experimental and theoretical study," *Physical Review B*, vol. 71, no. 8, p. 085113, 2005.
- [28] R. Nagarajah, K. T. Wong, G. Lee, K. H. Chu, Y. Yoon, N. C. Kim, and M. Jang, "Synthesis of a unique nanostructured magnesium oxide coated magnetite cluster composite and its application for the removal of selected heavy metals," *Separation and Purification Technology*, vol. 174, pp. 290–300, 2017.
- [29] M. Li, S. Zhou, and M. Xu, "Graphene oxide supported magnesium oxide as an efficient cathode catalyst for power generation and wastewater treatment in single chamber microbial fuel cells," *Chemical Engineering Journal*, vol. 328, pp. 106–116, 2017.
- [30] A. Zhang, Q. Ma, K. Wang, X. Liu, P. Shuler, and Y. Tang, "Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide," *Applied Catalysis A: General*, vol. 303, no. 1, pp. 103–109, 2006.
- [31] S. H. Schneider, "The changing climate," *Scientific American*, vol. 261, no. 3, pp. 70–79, 1989.
- [32] Y. Zhang, J. J. Schauer, Y. Zhang, L. Zeng, Y. Wei, Y. Liu, and M. Shao, "Characteristics of particulate carbon emissions from real-world chinese coal combustion," *Environmental science & technology*, vol. 42, no. 14, pp. 5068–5073, 2008.

- [33] I. Change and C. JUSTICE, "Climate," *Impacts, Adaptation and Vulnerability, Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the IPCC*, ISBN, vol. 978, no. 0521, p. 88010, 2007.
- [34] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, and Q. Zhang, "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review," *Journal of hazardous materials*, vol. 211, pp. 317–331, 2012.
- [35] W. Wang, H. Wang, T. Zhu, and X. Fan, "Removal of gas phase low-concentration toluene over Mn, Ag and Ce modified HZSM-5 catalysts by periodical operation of adsorption and non-thermal plasma regeneration," *Journal of hazardous materials*, vol. 292, pp. 70–78, 2015.
- [36] F. H. Bawa, "Adsorption of CO₂ molecule on the (MgO)₉ and (CaO)₉ nanoclusters; a theoretical study," *International Journal of Scientific Engineering and Technology*, vol. 4, no. 4, pp. 256–259, 2015.
- [37] J. Beheshtian, M. Kamfiroozi, Z. Bagheri, and A. Ahmadi, "Computational study of CO and NO adsorption on magnesium oxide nanotubes," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 44, no. 3, pp. 546–549, 2011.
- [38] X. Zhang, R. Wang, X. Yang, and F. Zhang, "Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 116, no. 1, pp. 210–215, 2008.
- [39] J. B. L. Martins, E. Longo, O. D. R. Salmon, V. A. Espinoza, and C. A. Taft, "The interaction of H₂, CO, CO₂, H₂O and NH₃ on ZnO surfaces: an oniom study," *Chemical physics letters*, vol. 400, no. 4, pp. 481–486, 2004.
- [40] J. W. Diggle and R. L. Meek, "Oxides and oxide films," 1974.
- [41] S. Xiaowei and Y. Yang, *ZnO nanostructures and their applications*. CRC Press, 2016.
- [42] J. B. Martins, C. A. Taft, E. Longo, E. A. de Castro, W. F. da Cunha, J. R. Politi, and R. Gargano, "Oniom study of dissociated hydrogen and water on ZnO surface," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 112, no. 19, pp. 3223–3227, 2012.
- [43] P. J. Nieuwenhuizen, "Zinc accelerator complexes.: versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization," *Applied Catalysis A: General*, vol. 207, no. 1-2, pp. 55–68, 2001.
- [44] A. Perl, "Annual minerals review. zinc oxide," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 76, no. 6, p. 140, 1997.

- [45] R. Hong, L. Chen, J. Li, H. Li, Y. Zheng, and J. Ding, "Preparation and application of polystyrene-grafted ZnO nanoparticles," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 18, no. 11, pp. 901–909, 2007.
- [46] K. H. Ding, G. L. Wang, and M. Zhang, "Characterization of mechanical properties of epoxy resin reinforced with submicron-sized ZnO prepared via in situ synthesis method," *Materials & Design*, vol. 32, no. 7, pp. 3986–3991, 2011.
- [47] M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, "Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 659–663, 2003.
- [48] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 16, no. 25, p. R829, 2004.
- [49] K. Ellmer, "Electrical properties," in *Transparent conductive zinc oxide*. Springer, 2008, pp. 35–78.
- [50] S. Shirakawa, Y. Kitano, Y. Kawai, and S. Owada, "Zinc-oxide surge arrester," Apr. 14 1981, uS Patent 4,262,318.
- [51] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 7, pp. 1817–1840, 1990.
- [52] P. R. Emtage, "The physics of zinc oxide varistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 10, pp. 4372–4384, 1977.
- [53] G. J. Nohynek, J. Lademann, C. Ribaud, and M. S. Roberts, "Grey goo on the skin? nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety," *Critical reviews in toxicology*, vol. 37, no. 3, pp. 251–277, 2007.
- [54] M. Nagao, "Physisorption of water on zinc oxide surface," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 75, no. 25, pp. 3822–3828, 1971.
- [55] W. Cheng and H. H. Kung, "Interaction of CO, CO₂ and O₂ with nonpolar, stepped and polar Zn surfaces of ZnO," *Surface Science*, vol. 122, no. 1, pp. 21–39, 1982.
- [56] S. Akhter, K. Lui, and H. H. Kung, "Comparison of the chemical properties of the zinc-polar, the oxygen-polar, and the nonpolar surfaces of zinc oxide," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, no. 10, pp. 1958–1964, 1985.
- [57] P. Tijm, F. Waller, and D. Brown, "Methanol technology developments for the new millennium," *Applied Catalysis A: General*, vol. 221, no. 1-2, pp. 275–282, 2001.

- [58] G. Chinchin, P. Denny, J. Jennings, M. Spencer, and K. Waugh, "Synthesis of methanol: part 1. catalysts and kinetics," *Applied Catalysis*, vol. 36, pp. 1–65, 1988.
- [59] D. Sheldon, "Methanol production-a technical history," *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 61, no. 3, pp. 172–182, 2017.
- [60] M. Breedon, M. Spencer, and I. Yarovsky, "Adsorption of atomic nitrogen and oxygen on surface: a density functional theory study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 14, p. 144208, 2009.
- [61] J. Cejka, A. Corma, and S. Zones, *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [62] J. Weitkamp, K. S. W. Sing, and F. Schüth, *Handbook of porous solids*. Wiley-Vch Weinheim, 2002.
- [63] A. Ghorbanpour, J. D. Rimer, and L. C. Grabow, "Computational assessment of the dominant factors governing the mechanism of methanol dehydration over H-ZSM-5 with heterogeneous aluminum distribution," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 4, pp. 2287–2298, 2016.
- [64] D. Breck, "Crystalline molecular sieves," 1964.
- [65] R. M. Roque-Malherbe, *Adsorption and diffusion in nanoporous materials*. CRC press, 2007.
- [66] J. Naber, K. De Jong, W. Stork, H. Kuipers, and M. Post, "Industrial applications of zeolite catalysis," *Studies in surface science and catalysis*, vol. 84, pp. 2197–2219, 1994.
- [67] Z. Song, A. Takahashi, N. Mimura, and T. Fujitani, "Production of propylene from ethanol over ZSM-5 zeolites," *Catalysis letters*, vol. 131, no. 3-4, pp. 364–369, 2009.
- [68] R. Roque-Malherbe, "Applications of natural zeolites in pollution abatement and industry," 2001.
- [69] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press, 2003.
- [70] D. Fan, D.-J. Dai, and H.-S. Wu, "Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations," *Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 101–115, 2012.
- [71] R. M. Barrer, "Zeolites and their synthesis," *Zeolites*, vol. 1, no. 3, pp. 130–140, 1981.
- [72] W. Meier and D. Olson, "Zeolite frameworks," *Advances in Chemistry Series*, no. 101, p. 155, 1971.

- [73] C. Cundy, "Synthesis of zeolites and zeotypes," *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*, vol. 157, pp. 65–90, 2005.
- [74] P. Jacobs, E. M. Flanigen, J. Jansen, and H. van Bekkum, *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, 2001, vol. 137.
- [75] J. Čejka and H. van Bekkum, *Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects: the 1st FEZA School on Zeolites, Prague, Czech Republic, August 20-21, 2005*. Gulf Professional Publishing, 2005, vol. 157.
- [76] G. J. d. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, "Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures," *Chemical reviews*, vol. 102, no. 11, pp. 4093–4138, 2002.
- [77] W. Xu, A. P. Horsfield, D. Wearing, and P. D. Lee, "First-principles calculation of Mg/MgO interfacial free energies," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 650, pp. 228–238, 2015.
- [78] J. Jae, G. A. Tompsett, A. J. Foster, K. D. Hammond, S. M. Auerbach, R. F. Lobo, and G. W. Huber, "Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion," *Journal of Catalysis*, vol. 279, no. 2, pp. 257–268, 2011.
- [79] J. A. Lercher, A. Jentys, and A. Brait, "Catalytic test reactions for probing the acidity and basicity of zeolites," in *Acidity and Basicity*. Springer, 2008, pp. 153–212.
- [80] J. Weitkamp and L. Puppe, *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [81] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jordá, and J. Rius, "A zeolite with interconnected 8-, 10- and 12-ring pores and its unique catalytic selectivity," *Nature materials*, vol. 2, no. 7, p. 493, 2003.
- [82] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, and J. Chen, "Structural chemistry of microporous materials, chemistry of zeolites and related porous materials," 2007.
- [83] C. D. Chang and A. J. Silvestri, "The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 47, no. 2, pp. 249–259, 1977.
- [84] H. Xin, X. Li, Y. Fang, X. Yi, W. Hu, Y. Chu, F. Zhang, A. Zheng, H. Zhang, and X. Li, "Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites," *Journal of Catalysis*, vol. 312, pp. 204–215, 2014.

- [85] K. K. Ramasamy and Y. Wang, "Catalyst activity comparison of alcohols over zeolites," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, no. 1, pp. 65–71, 2013.
- [86] M. John, K. Alexopoulos, M.-F. Reyniers, and G. B. Marin, "Reaction path analysis for 1-butanol dehydration in H-ZSM-5 zeolite: Ab initio and microkinetic modeling," *Journal of Catalysis*, vol. 330, pp. 28–45, 2015.
- [87] S. Haag, M. Hanebuth, G. T. Mabande, A. Avhale, W. Schwieger, and R. Dittmeyer, "On the use of a catalytic H-ZSM-5 membrane for xylene isomerization," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 96, no. 1, pp. 168–176, 2006.
- [88] J. Buchanan, J. Santiesteban, and W. Haag, "Mechanistic considerations in acid-catalyzed cracking of olefins," *Journal of Catalysis*, vol. 158, no. 1, pp. 279–287, 1996.
- [89] R. M. West, D. J. Braden, and J. A. Dumesic, "Dehydration of butanol to butene over solid acid catalysts in high water environments," *Journal of Catalysis*, vol. 262, no. 1, pp. 134–143, 2009.
- [90] E. Galli, G. Vezzalini, S. Quartieri, A. Alberti, and M. Franzini, "Mutinaite, a new zeolite from antarctica: The natural counterpart of zsm-5," *Zeolites*, vol. 19, no. 5, pp. 318–322, 1997.
- [91] L. Ohlin, P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, J. Hedlund, and M. Grahn, "Adsorption of CO₂, CH₄, and H₂O in zeolite ZSM-5 studied using in situ ATR-FTIR spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 33, pp. 16 972–16 982, 2013.
- [92] W. N. van der Graaff, E. A. Pidko, and E. J. Hensen, "Zeolite catalysis for biomass conversion," in *Zeolites in Sustainable Chemistry*. Springer, 2016, pp. 347–372.
- [93] S. Jiang, J.-S. Hwang, T.-H. Jin, T. Cai, W. Cho, Y.-S. Baek, and S.-E. Park, "Dehydration of methanol to dimethyl ether over ZSM-5 zeolite," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 25, no. 2, pp. 185–189, 2004.
- [94] D. Lesthaeghe, J. Van der Mynsbrugge, M. Vandichel, M. Waroquier, and V. Van Speybroeck, "Full theoretical cycle for both ethene and propene formation during methanol-to-olefin conversion in H-ZSM-5," *ChemCatChem*, vol. 3, no. 1, pp. 208–212, 2011.
- [95] L. A. Martinelli and S. Filoso, "Expansion of sugarcane ethanol production in brazil: environmental and social challenges," *Ecological Applications*, vol. 18, no. 4, pp. 885–898, 2008.
- [96] J. Goldemberg, S. T. Coelho, and P. Guardabassi, "The sustainability of ethanol production from sugarcane," *Energy policy*, vol. 36, no. 6, pp. 2086–2097, 2008.

- [97] J. Zaldivar, J. Nielsen, and L. Olsson, "Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration," *Applied microbiology and biotechnology*, vol. 56, no. 1, pp. 17–34, 2001.
- [98] S. Atsumi, T. Hanai, and J. C. Liao, "Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels," *nature*, vol. 451, no. 7174, pp. 86–89, 2008.
- [99] M. E. Davis, "Ordered porous materials for emerging applications," *Nature*, vol. 417, no. 6891, p. 813, 2002.
- [100] R. T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [101] T. Bein, "Synthesis and applications of molecular sieve layers and membranes," *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 1636–1653, 1996.
- [102] C. Contescu, V. T. Popa, J. B. Miller, E. I. Ko, and J. A. Schwarz, "Brønsted-type relationship for surface active sites on solid acid catalysts: 1-butene isomerization on TiO₂, SiO₂, ZrO₂, SiO₂, and Al₂O₃, SiO₂ mixed oxide catalysts," *The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal*, vol. 64, no. 2, pp. 265–272, 1996.
- [103] T. Maihom, P. Khongpracha, J. Sirijaraensre, and J. Limtrakul, "Mechanistic studies on the transformation of ethanol into ethene over Fe-ZSM-5 zeolite," *ChemPhysChem*, vol. 14, no. 1, pp. 101–107, 2013.
- [104] J. Xu, A. Zheng, X. Wang, G. Qi, J. Su, J. Du, Z. Gan, J. Wu, W. Wang, and F. Deng, "Room temperature activation of methane over Zn modified H-ZSM-5 zeolites: Insight from solid-state NMR and theoretical calculations," *Chemical Science*, vol. 3, no. 10, pp. 2932–2940, 2012.
- [105] J. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. Gorte, and A. Myers, "Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 zeolites," *Langmuir*, vol. 12, no. 24, pp. 5896–5904, 1996.
- [106] P. Harlick and F. Tezel, "Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen: pure and binary mixture adsorption for ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ ratio of 280," *Separation and purification technology*, vol. 33, no. 2, pp. 199–210, 2003.
- [107] V. Galvita, G. Semin, V. Belyaev, V. Semikolenov, P. Tsiakaras, and V. Sobyenin, "Synthesis gas production by steam reforming of ethanol," *Applied Catalysis A: General*, vol. 220, no. 1-2, pp. 123–127, 2001.
- [108] G. Wu, J. Zhang, Y. Wu, Q. Li, K. Chou, and X. Bao, "Adsorption and dissociation of hydrogen on mgo surface: A first-principles study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, no. 2, pp. 788–793, 2009.

- [109] G. Geudtner, K. Jug, and A. M. Köster, “Cu adsorption on the mgo (100) surface,” *Surface science*, vol. 467, no. 1, pp. 98–106, 2000.
- [110] G. Cappellini, F. Finocchi, S. Bouette-Russo, and C. Noguera, “Ground-state properties and excitation energies of cubic sro and mgo,” *Computational materials science*, vol. 20, no. 3, pp. 401–406, 2001.
- [111] K. Hermansson, M. Baudin, B. Ensing, M. Alfredsson, and M. Wojcik, “A combined molecular dynamics–ab initio study of h₂ adsorption on ideal, relaxed, and temperature-reconstructed mgo (111) surfaces,” *The Journal of chemical physics*, vol. 109, no. 17, pp. 7515–7521, 1998.
- [112] H. Kobayashi, M. Yamaguchi, and T. Ito, “Ab initio mo study on adsorption of a hydrogen molecule onto magnesium oxide (100) surface,” *Journal of physical chemistry*, vol. 94, no. 18, pp. 7206–7213, 1990.
- [113] T. Ito, A. Kawanami, K. Toi, T. Shirakawa, and T. Tokuda, “Hydrogen adsorption on ultraviolet-irradiated magnesium oxide,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 13, pp. 3910–3914, 1988.
- [114] G. Spoto, E. Gribov, G. Ricchiardi, A. Damin, D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti, and A. Zecchina, “Carbon monoxide mgo from dispersed solids to single crystals: a review and new advances,” *Progress in Surface Science*, vol. 76, no. 3, pp. 71–146, 2004.
- [115] A. D. Boese and J. Sauer, “Accurate adsorption energies of small molecules on oxide surfaces: CO–MgO (001),” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 39, pp. 16481–16493, 2013.
- [116] S. Tosoni, D. Spinnato, and G. Pacchioni, “Dft study of co₂ activation on doped and ultrathin mgo films.” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 49, pp. 27594–27602, 2015.
- [117] S. Kwon, J. I. Choi, S. G. Lee, and S. S. Jang, “A density functional theory (dft) study of co₂ adsorption on mg-rich minerals by enhanced charge distribution,” *Computational Materials Science*, vol. 95, pp. 181–186, 2014.
- [118] K. Kim, J. W. Han, K. S. Lee, and W. B. Lee, “Promoting alkali and alkaline-earth metals on mgo for enhancing co₂ capture by first-principles calculations,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 45, pp. 24818–24823, 2014.
- [119] Y. Yanagisawa, K. Takaoka, S. Yamabe, and T. Ito, “Interaction of CO₂ with magnesium oxide surfaces: a TPD, FTIR, and cluster-model calculation study,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 11, pp. 3704–3710, 1995.

- [120] A. Kaviraj, F. Bhunia, and N. Saha, “Toxicity of methanol to fish, crustacean, oligochaete worm, and aquatic ecosystem,” *International journal of toxicology*, vol. 23, no. 1, pp. 55–63, 2004.
- [121] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Köhl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep *et al.*, “The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts,” *Science*, p. 1219831, 2012.
- [122] C. Thomas, B. D. James, F. D. Lomax Jr, and I. F. Kuhn Jr, “Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline?” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 25, no. 6, pp. 551–567, 2000.
- [123] J. K. Haleblian, “Characterization of habits and crystalline modification of solids and their pharmaceutical applications,” *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 64, no. 8, pp. 1269–1288, 1975.
- [124] Z. Qi, M. Hollett, A. Attia, and A. Kaufman, “Low temperature direct 2-propanol fuel cells,” *Electrochemical and solid-state letters*, vol. 5, no. 6, pp. A129–A130, 2002.
- [125] C. Jin, M. Yao, H. Liu, F. L. Chia-fon, and J. Ji, “Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel,” *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 15, no. 8, pp. 4080–4106, 2011.
- [126] NIST Atomic Spectra Database. Available: <https://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2018.
- [127] P. Atkins, J. de Paula, and R. Friedman, “Quanta, matéria e mudança: Uma abordagem molecular para a físico-química,” 2011.
- [128] K. Ramachandran, G. Deepa, and K. Namboori, *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [129] R. G. Parr and W. Yang, “Density-functional theory of the electronic structure of molecules,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 46, no. 1, pp. 701–728, 1995.
- [130] W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist’s guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015.
- [131] M. Feit, J. Fleck Jr, and A. Steiger, “Solution of the Schrödinger equation by a spectral method,” *Journal of Computational Physics*, vol. 47, no. 3, pp. 412–433, 1982.
- [132] P. Echenique and J. L. Alonso, “A mathematical and computational review of Hartree–Fock SCF methods in quantum chemistry,” *Molecular Physics*, vol. 105, no. 23-24, pp. 3057–3098, 2007.

- [133] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [134] G. A. Worth and L. S. Cederbaum, “Beyond Born-Oppenheimer: molecular dynamics through a conical intersection,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 55, pp. 127–158, 2004.
- [135] R. Eisberg, R. Resnick, and J. Brown, “Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles,” *Physics Today*, vol. 39, p. 110, 1986.
- [136] J. E. House, *Fundamentals of quantum chemistry*. Academic Press, 2003.
- [137] D. O. Hayward, *Quantum mechanics for chemists*. Royal Society of Chemistry, 2002, vol. 14.
- [138] W. J. Hehre, *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations*. Wavefunction Irvine, CA, 2003, vol. 2.
- [139] J. C. Slater, “Quantum theory of molecules and solids,” 1963.
- [140] ———, “The theory of complex spectra,” *Physical Review*, vol. 34, no. 10, p. 1293, 1929.
- [141] T. Clark and R. B. Koch, *The chemist’s electronic book of orbitals*. Springer Science & Business Media, 2013, pp 5-22.
- [142] C. C. J. Roothaan, “New developments in molecular orbital theory,” *Reviews of modern physics*, vol. 23, no. 2, p. 69, 1951.
- [143] J. H. Lii and N. L. Allinger, “Molecular mechanics. the MM3 force field for hydrocarbons. 3. the van der waals’ potentials and crystal data for aliphatic and aromatic hydrocarbons,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, no. 23, pp. 8576–8582, 1989.
- [144] D. B. Boyd and K. B. Lipkowitz, “Molecular mechanics: The method and its underlying philosophy,” *Journal of Chemical Education*, vol. 59, no. 4, p. 269, 1982.
- [145] R. H. Boyd, “Method for calculation of the conformation of minimum potential-energy and thermodynamic functions of molecules from empirical valence-force potentials—application to the cyclophanes,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, no. 6, pp. 2574–2583, 1968.
- [146] B. Hudson, A. Warshel, and R. G. Gordon, “Molecular inelastic neutron scattering: Computational methods using consistent force fields,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 61, no. 7, pp. 2929–2939, 1974.

- [147] N. L. Allinger and J. T. Sprague, "Conformational analysis. XC. calculation of the structures of hydrocarbons containing delocalized electronic systems by the molecular mechanics method," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 95, no. 12, pp. 3893–3907, 1973.
- [148] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, "Dreiding: a generic force field for molecular simulations," *Journal of Physical chemistry*, vol. 94, no. 26, pp. 8897–8909, 1990.
- [149] A. K. Rappe and W. A. Goddard III, "Charge equilibration for molecular dynamics simulations," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 8, pp. 3358–3363, 1991.
- [150] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. Colwell, W. Goddard Iii, and W. Skiff, "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations," *Journal of the American chemical society*, vol. 114, no. 25, pp. 10 024–10 035, 1992.
- [151] C. Casewit, K. Colwell, and A. Rappe, "Application of a universal force field to organic molecules," *Journal of the American chemical society*, vol. 114, no. 25, pp. 10 035–10 046, 1992.
- [152] R. L. Andrew, *Molecular modeling principles and applications*, 2001.
- [153] M. J. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. Stewart, "Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 13, pp. 3902–3909, 1985.
- [154] M. J. Dewar, C. Jie, and J. Yu, "SAM1; the first of a new series of general purpose quantum mechanical molecular models," *Tetrahedron*, vol. 49, no. 23, pp. 5003–5038, 1993.
- [155] J. J. Stewart, "Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters," *Journal of molecular modeling*, vol. 19, no. 1, pp. 1–32, 2013.
- [156] J. A. Pople, "Molecular association in liquids II. a theory of the structure of water," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 205, no. 1081, pp. 163–178, 1951.
- [157] J. Pople, D. Beveridge, and P. Dobosh, "Approximate self-consistent molecular-orbital theory. V. intermediate neglect of differential overlap," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 47, no. 6, pp. 2026–2033, 1967.

- [158] G. E. Maciel, J. McIver Jr, N. Ostlund, and J. Pople, “Approximate self-consistent molecular orbital theory of nuclear spin coupling. IV. vicinal proton-proton coupling constants in substituted ethanes and ethylenes and related compounds,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 92, no. 15, pp. 4497–4506, 1970.
- [159] J. J. Stewart, “Optimization of parameters for semiempirical methods v: modification of NDDO approximations and application to 70 elements,” *Journal of Molecular modeling*, vol. 13, no. 12, pp. 1173–1213, 2007.
- [160] ———, “Optimization of parameters for semiempirical methods. III extension of PM3 to Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, and Bi,” *Journal of computational chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 320–341, 1991.
- [161] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [162] E. A. S. d. Castro, “Estudo teórico da adsorção em aluminossilicatos,” 2009.
- [163] R. A. Gaussian09, “M. j. frisch, g. w. trucks, h. b. schlegel, g. e. scuseria, m. a. robb, j. r. cheeseman, g. scalmani, v. barone, b. mennucci, g. a. petersson, h. nakatsuji, m. caricato, x. li, h. p. hratchian, a. f. izmaylov, j. bloino, g. zheng, j. l. sonnenberg, m. had.” *Inc., Wallingford CT*, 2009.
- [164] J. Scaranto, G. Mallia, and N. Harrison, “An efficient method for computing the binding energy of an adsorbed molecule within a periodic approach. the application to vinyl fluoride at rutile TiO_2 (110) surface,” *Computational Materials Science*, vol. 50, no. 7, pp. 2080–2086, 2011.
- [165] D. Meixner, D. Arthur, and S. George, “Kinetics of desorption, adsorption, and surface diffusion of CO_2 on MgO (100),” *Surface science*, vol. 261, no. 1-3, pp. 141–154, 1992.
- [166] Z. Dohnalek, G. A. Kimmel, S. A. Joyce, P. Ayotte, R. S. Smith, and B. D. Kay, “Physiosorption of CO on the MgO (100) surface,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 18, pp. 3747–3751, 2001.
- [167] A. Mazheika and S. V. Levchenko, “Ni substitutional defects in bulk and at the (001) surface of MgO from First-Principles Calculations,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 47, pp. 26 934–26 944, 2016.
- [168] G. G. Kebede, D. Spångberg, P. D. Mitev, P. Broqvist, and K. Hermansson, “Comparing van der Waals DFT methods for water on NaCl (001) and MgO (001),” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 146, no. 6, p. 064703, 2017.

- [169] D. Ferry, A. Glebov, V. Senz, J. Suzanne, J. Toennies, and H. Weiss, "Observation of the second ordered phase of water on the MgO (100) surface: Low energy electron diffraction and helium atom scattering studies," *The Journal of chemical physics*, vol. 105, no. 4, pp. 1697–1701, 1996.
- [170] K. Sawabe, N. Koga, K. Morokuma, and Y. Iwasawa, "An ab initio molecular orbital study on adsorption at the MgO surface. I. H₂ chemisorption on the (MgO)₄ cluster," *The Journal of chemical physics*, vol. 97, no. 9, pp. 6871–6879, 1992.
- [171] M. Casarin, C. Maccato, and A. Vittadini, "A theoretical investigation of the relaxation effects induced on the ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface by the chemisorption of H₂ and CO," *Applied surface science*, vol. 142, no. 1-4, pp. 192–195, 1999.
- [172] D. Gouvêa, S. V. Ushakov, and A. Navrotsky, "Energetics of CO₂ and H₂O adsorption on zinc oxide," *Langmuir*, vol. 30, no. 30, pp. 9091–9097, 2014.
- [173] M. Nakazawa and G. A. Somorjai, "Coadsorption of water and selected aromatic molecules to model the adhesion of epoxy resins on hydrated surfaces of zinc oxide and iron oxide," *Applied surface science*, vol. 84, no. 3, pp. 309–323, 1995.
- [174] J. Martins, C. Taft, S. Lie, and E. Longo, "Lateral interaction of co and h₂ molecules on zno surfaces: an am1 study," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 528, no. 1-3, pp. 161–170, 2000.
- [175] S. A. Farias, E. Longo, R. Gargano, and J. B. Martins, "Co₂ adsorption on polar surfaces of zno," *Journal of molecular modeling*, vol. 19, no. 5, pp. 2069–2078, 2013.
- [176] N. L. Hadipour, A. Ahmadi Peyghan, and H. Soleymanabadi, "Theoretical study on the al-doped ZnO nanoclusters for CO chemical sensors," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 11, pp. 6398–6404, 2015.
- [177] B. Hunger, S. Matysik, M. Heuchel, and W.-D. Einicke, "Adsorption of methanol on ZSM-5 zeolites," *Langmuir*, vol. 13, no. 23, pp. 6249–6254, 1997.
- [178] C. G. Pope, "Adsorption of methanol and related molecules on zeolite H-ZSM-5 and silicalite," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 89, no. 7, pp. 1139–1141, 1993.
- [179] U. Messow, K. Quitzsch, and H. Herden, "Heats of immersion of ZSM-5 zeolite in n-alkanes, 1-alkenes and 1-alcohols at 30°C," *Zeolites*, vol. 4, no. 3, pp. 255–258, 1984.
- [180] C.-C. Lee, R. Gorte, and W. Farneth, "Calorimetric study of alcohol and nitrile adsorption complexes in h-zsm-5," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 19, pp. 3811–3817, 1997.

- [181] K. Alexopoulos, M.-S. Lee, Y. Liu, Y. Zhi, Y. Liu, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, V.-A. Glezakou, R. Rousseau, and J. A. Lercher, "Anharmonicity and confinement in zeolites: structure, spectroscopy, and adsorption free energy of ethanol in H-ZSM-5," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 13, pp. 7172–7182, 2016.
- [182] N.-Y. Topsøe, K. Pedersen, and E. G. Derouane, "Infrared and temperature-programmed desorption study of the acidic properties of zsm-5-type zeolites," *Journal of Catalysis*, vol. 70, no. 1, pp. 41–52, 1981.
- [183] M. Hunger and T. Horvath, "Adsorption of methanol on brønsted acid sites in zeolite H-ZSM-5 investigated by multinuclear solid-state NMR spectroscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 49, pp. 12 302–12 308, 1996.
- [184] C. M. Nguyen, M.-F. Reyniers, and G. B. Marin, "Theoretical study of the adsorption of C1–C4 primary alcohols in H-ZSM-5," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 32, pp. 9481–9493, 2010.
- [185] S. Soltanali, R. Halladj, and F. Ektefa, "A dft exploration of the adsorption of methanol on the brønsted acid site of nanostructured h-zsm-5 catalyst: Probing the effect of cluster size on the o–h... o hydrogen bond based on nmr and nqr parameters," *Journal of Cluster Science*, vol. 26, no. 2, pp. 565–579, 2015.
- [186] G. N. Vayssilov, J. A. Lercher, and N. Rösch, "Interaction of methanol with alkali metal exchanged molecular sieves. 2. density functional study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 35, pp. 8614–8623, 2000.
- [187] R. E. Patet, S. Caratzoulas, and D. G. Vlachos, "Adsorption in zeolites using mechanically embedded oniom clusters," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 37, pp. 26 094–26 106, 2016.
- [188] G. Piccini, M. Alessio, and J. Sauer, "Ab initio study of methanol and ethanol adsorption on brønsted sites in zeolite h-mfi," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 30, pp. 19 964–19 970, 2018.
- [189] C. M. Nguyen, M.-F. Reyniers, and G. B. Marin, "Adsorption thermodynamics of c1–c4 alcohols in h-fau, h-mor, h-zsm-5, and h-zsm-22," *Journal of Catalysis*, vol. 322, pp. 91–103, 2015.
- [190] N. B. Milestone and D. M. Bibby, "Adsorption of alcohols from aqueous solution by zsm-5," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*, vol. 34, no. 2, pp. 73–79, 1984.

- [191] M. Aronson, R. Gorte, and W. Farneth, "An infrared spectroscopy study of simple alcohols adsorbed on H-ZSM-5," *Journal of catalysis*, vol. 105, no. 2, pp. 455–468, 1987.
- [192] K. Van der Borght, R. Batchu, V. V. Galvita, K. Alexopoulos, M.-F. Reyniers, J. W. Thybaut, and G. B. Marin, "Insights into the reaction mechanism of ethanol conversion into hydrocarbons on H-ZSM-5," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 41, pp. 12 817–12 821, 2016.
- [193] M. Dubinin, G. Rakhmatkariev, and A. Isirikyan, "Heats of adsorption of methanol and ethanol on high-silicon ZSM-5 zeolite," *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, vol. 38, no. 11, pp. 2419–2421, 1989.
- [194] F. Dahms, R. Costard, E. Pines, B. P. Fingerhut, E. T. Nibbering, and T. Elsaesser, "The hydrated excess proton in the zundel cation H_5O^{2+} : The role of ultrafast solvent fluctuations," *Angewandte Chemie*, vol. 128, no. 36, pp. 10 758–10 763, 2016.
- [195] G. Barone, G. Casella, S. Giuffrida, and D. Duca, "H-ZSM-5 modified zeolite: Quantum chemical models of acidic sites," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 35, pp. 13 033–13 043, 2007.
- [196] D. Olson, G. Kokotailo, S. Lawton, and W. Meier, "Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, no. 15, pp. 2238–2243, 1981.
- [197] P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor, "Codata recommended values of the fundamental physical constants: 2014," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 45, no. 4, p. 043102, 2016.

APÊNDICE A

ENERGIAS

Tabela A.1: Energia total (u.a) de modelos de complexos MgO/gás de síntese usando método semi-empírico PM6 em camada única do ONIOM.

(np)	Adsorbatos					Adv livre
	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	
(1p)	-22,570	-22,683	-22,704	-22,631	-22,554	-22,525
(2p)	-22,572	-22,673	-22,709	-22,630	-22,554	-22,526
(3p)	-22,580	-22,684	-22,711	-22,637	-22,562	-22,533
(4p)	-22,581	-22,680	-22,711	-22,638	-22,563	-22,535
(5p)	-22,587	-22,692	-22,715	-22,644	-22,570	-22,541
(6p)	-22,589	-22,687	-22,715	-22,645	-22,571	-22,542
(7p)	-22,594	-22,691	-22,719	-22,649	-22,575	-22,547
(8p)	-22,602	-22,693	-22,725	-22,658	-22,584	-22,556
(9p)	-22,608	-22,698	-22,729	-22,663	-22,589	-22,561
(10p)	-22,617	-22,705	-22,741	-22,675	-22,601	-22,573
(11p)	-22,621	-22,713	-22,746	-22,677	-22,602	-22,574
(12p)	-22,631	-22,720	-22,756	-22,687	-22,613	-22,585
(13p)	-22,637	-22,726	-22,761	-22,693	-22,618	-22,591
(14p)	-22,638	-22,729	-22,762	-22,694	-22,620	-22,592
(15p)	-22,643	-22,731	-22,766	-22,698	-22,624	-22,596
(16p)	-22,653	-22,738	-22,776	-22,707	-22,634	-22,606
(17p)	-22,658	-22,745	-22,791	-22,713	-22,640	-22,612
(18p)	-22,659	-22,745	-22,779	-22,714	-22,641	-22,613
(19p)	-22,663	-22,749	-22,785	-22,717	-22,645	-22,617
(20p)	-22,675	-22,758	-22,794	-22,728	-22,656	-22,629
(21p)	-22,680	-22,762	-22,808	-22,733	-22,661	-22,633
(22p)	-22,688	-22,769	-22,817	-22,742	-22,670	-22,642
(23p)	-22,689	-22,771	-22,818	-22,744	-22,671	-22,643
(24p)	-22,707	-22,785	-22,824	-22,760	-22,688	-22,660
(25p)	-22,711	-22,789	-22,839	-22,764	-22,693	-22,665
(26p)	-22,720	-22,796	-22,848	-22,774	-22,701	-22,673
(27p)	-22,721	-22,798	-22,838	-22,775	-22,703	-22,675
(28p)	-22,739	-22,812	-22,853	-22,791	-22,720	-22,692
Adb livre	-0,041	-0,022	-0,135	-0,086	-0,020	

Tabela A.2: Energia de ligação de complexos ZnO/gás de síntese utilizando ONIOM em diferentes combinações de teorias.

ONIOM	Modelo	Energia total (u.a)		Energia de ligação		
		Complexo	Adb	u.a	kcal.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹
PM6:UFF	ZnO/H ₂	-1,66467916	-0,04100666	-0,00158147	-0,99237532	-4,15209834
	ZnO/CO	-1,69359700	-0,02180120	-0,04970477	-31,18989229	-130,49850934
	ZnO/CO ₂	-1,77159675	-0,13501308	-0,01449264	-9,09417572	-38,05003120
	ZnO/H ₂ O	-1,73793917	-0,08640666	-0,02944148	-18,47461702	-77,29779763
	ZnO/CH ₄	-1,64335756	-0,01958519	-0,00168134	-1,05504635	-4,41431391
	Adv	-1,62209103				
B3LYP:UFF	ZnO/H ₂	-5570,59941563	-1,17548241	-0,00412362	-2,58758392	-10,82645113
	ZnO/CO	-5682,75109826	-113,31732206	-0,05379639	-33,75739733	-141,24095041
	ZnO/CO ₂	-5758,02765561	-188,58987113	-0,01797488	-11,27928861	-47,19254356
	ZnO/H ₂ O	-5645,88280271	-76,42257337	-0,04041974	-25,36350951	-106,12092378
	ZnO/CH ₄	-5609,89600703	-40,52061488	-0,00578590	-3,63067268	-15,19073448
	Adv	-5569,41980960				
B3LYP:PM6	ZnO/H ₂	-5572,15277966	-1,1754824100	-0,00392194	-2,461029540	-10,29694758
	ZnO/CO	-5684,34627079	-113,31732206	-0,05557342	-34,87248777	-145,90648883
	ZnO/CO ₂	-5759,58332982	-188,58987113	-0,02008338	-12,60238263	-52,72836893
	ZnO/H ₂ O	-5647,43490838	-76,422573370	-0,03895970	-24,44733140	-102,28763456
	ZnO/CH ₄	-5611,51131034	-40,520614880	-0,01732015	-10,86844590	-45,47357766
	Adv	-5570,97337531				

Tabela A.3: Energia de ligação de complexos H-ZnO/gás de síntese utilizando ONIOM em diferentes combinações de teorias.

ONIOM	Modelo	Energia total (u.a)		Energia de ligação		
		Complexo	Adb	u.a	kcal.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹
PM6:UFF	H-ZnO/H ₂	-1,61314369	-0,04100666	-0,00180188	-1,130685043	-4,7307862200
	H-ZnO/CO	-1,63311140	-0,02180120	-0,04097505	-25,71196680	-107,57886909
	H-ZnO/CO ₂	-1,71529716	-0,13501308	-0,00994893	-6,242983422	-26,120642640
	H-ZnO/H ₂ O	-1,68587283	-0,08640666	-0,02913102	-18,27980244	-76,482693420
	H-ZnO/CH ₄	-1,59236060	-0,01958519	-0,00244025	-1,531266793	-6,4068202600
	Adv	-1,57033515				
B3LYP:UFF	H-ZnO/H ₂	-5570,54895107	-1,1754824100	-0,00325010	-2,039445806	-8,533041250
	H-ZnO/CO	-5682,70238535	-113,31732206	-0,02273392	-14,26560534	-59,68729273
	H-ZnO/CO ₂	-5757,97634686	-188,59012676	-0,00765390	-4,802845425	-20,09510526
	H-ZnO/H ₂ O	-5645,82970408	-76,422573370	-0,02856451	-17,92431572	-74,99533697
	H-ZnO/CH ₄	-5609,84053286	-40,520614880	-0,00219301	-1,376117674	-5,757676350
	Adv	-5569,37021856				
B3LYP:PM6	ZnO/H ₂	-5572,67599159	-1,1754824100	-0,00920146	-5,773945740	-24,15818899
	ZnO/CO	-5684,81850208	-113,31732206	-0,03103795	-19,47640964	-81,48929792
	ZnO/CO ₂	-5760,09193153	-188,59012676	-0,01049705	-6,586932790	-27,55972681
	ZnO/H ₂ O	-5647,93661667	-76,422573370	-0,02273559	-14,26664842	-59,69165700
	ZnO/CH ₄	-5611,90645122	-40,520614880	-0,01299332	-8,153350170	-34,11361710
	Adv	-5571,49130772				

Tabela A.4: Energia de ligação de complexos H-ZSM-5/Álcoois utilizando método ONIOM (PM6:UFF).

Álcool	Modelo	Energia total em u.a		Energia de ligação		
		Complexo	Adv	u.a	kcal.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹
MetOH	2T	17,034	17,132	-0,020	-12,841	-53,725
	3T	16,679	16,786	-0,030	-18,850	-78,868
	4T	15,915	16,242	-0,251	-18,850	-78,867
	5T	15,583	15,690	-0,030	-18,960	-79,329
	6T	15,055	15,162	-0,030	-19,077	-79,820
	7T	14,523	14,631	-0,031	-19,160	-80,166
	8T	13,839	13,945	-0,028	-17,690	-74,015
	9T	13,553	13,659	-0,028	-17,765	-74,329
	10T	13,025	13,132	-0,030	-18,690	-78,197
	Adb	-0,077				
EtOH	2T	17,010	17,132	-0,035	-21,849	-91,418
	3T	16,660	16,786	-0,039	-24,359	-101,918
	4T	16,118	16,242	-0,037	-23,204	-97,086
	5T	15,564	15,690	-0,038	-24,061	-100,671
	6T	15,038	15,162	-0,037	-23,500	-98,322
	7T	14,361	14,486	-0,038	-23,799	-99,576
	8T	13,941	14,066	-0,038	-23,777	-99,482
	9T	13,534	13,659	-0,037	-23,177	-96,972
	10T	12,889	13,017	-0,041	-25,528	-106,808
	Adb	-0,087				
1-PropOH	2T	17,260	17,398	-0,044	-27,655	-115,707
	3T	16,646	16,786	-0,046	-28,610	-119,704
	4T	16,104	16,242	-0,044	-27,464	-114,911
	5T	15,552	15,690	-0,044	-27,718	-115,972
	6T	14,859	14,997	-0,043	-27,289	-114,178
	7T	14,496	14,631	-0,040	-25,304	-105,872
	8T	13,929	14,066	-0,043	-27,161	-113,641
	9T	13,523	13,659	-0,042	-26,121	-109,289
	10T	12,995	13,132	-0,043	-26,754	-111,938
	Adb	-0,094				
1-ButOH	2T	17,250	17,398	-0,046	-28,701	-120,084
	3T	16,630	16,786	-0,053	-33,176	-138,807
	4T	16,089	16,242	-0,050	-31,514	-131,853
	5T	15,538	15,690	-0,049	-30,908	-129,320
	6T	14,825	14,976	-0,048	-30,203	-126,370
	7T	14,480	14,631	-0,048	-30,162	-126,199
	8T	13,753	13,901	-0,045	-28,371	-118,702
	9T	13,507	13,659	-0,049	-30,632	-128,166
	10T	12,984	13,132	-0,045	-28,519	-119,322
	Adb	-0,103				

Tabela A.5: Energia de ligação de complexos H-ZSM-5/Álcoois utilizando método ONIOM (B3LYP:UFF).

Álcool	Modelo	Energia total em u.a		Energia de ligação		
		Complexo	Adv	u.a	kcal.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹
MetOH	2T	-1160,860	-1045,100	-0,035	-22,018	-92,122
	3T	-1677,439	-1561,680	-0,034	-21,164	-88,551
	4T	-2194,131	-2078,370	-0,036	-22,604	-94,574
	5T	-2710,734	-2594,980	-0,029	-18,113	-75,786
	6T	-3227,383	-3111,625	-0,033	-20,894	-87,420
	7T	-3744,010	-3628,252	-0,033	-20,534	-85,916
	8T	-4260,645	-4144,888	-0,032	-20,384	-85,285
	9T	-4626,753	-4510,996	-0,032	-19,887	-83,206
	10T	-5217,604	-5101,847	-0,032	-19,984	-83,612
	Adb	-115,725				
EtOH	2T	-1200,190	-1045,100	-0,044	-27,503	-115,073
	3T	-1716,766	-1561,680	-0,041	-25,488	-106,641
	4T	-2233,457	-2078,370	-0,041	-25,850	-108,158
	5T	-2750,058	-2594,980	-0,033	-20,508	-85,804
	6T	-3266,706	-3111,625	-0,036	-22,501	-94,143
	7T	-3783,332	-3628,252	-0,034	-21,430	-89,663
	8T	-4299,967	-4144,888	-0,034	-21,250	-88,911
	9T	-4666,076	-4510,996	-0,034	-21,540	-90,122
	10T	-5256,927	-5101,847	-0,034	-21,374	-89,427
	Adb	-155,046				
1-PropOH	2T	-1239,510	-1045,100	-0,050	-31,483	-131,727
	3T	-1756,090	-1561,680	-0,050	-31,096	-130,107
	4T	-2272,774	-2078,370	-0,044	-27,782	-116,241
	5T	-2789,380	-2594,980	-0,040	-25,275	-105,750
	6T	-3306,023	-3111,625	-0,038	-23,890	-99,956
	7T	-3822,650	-3628,252	-0,037	-23,414	-97,966
	8T	-4339,288	-4144,888	-0,040	-25,269	-105,724
	9T	-4705,396	-4510,996	-0,040	-25,023	-104,697
	10T	-5296,248	-5101,847	-0,040	-25,171	-105,315
	Adb	-194,360				
1-ButOH	2T	-1278,828	-1045,100	-0,053	-33,021	-138,161
	3T	-1795,405	-1561,680	-0,050	-31,302	-130,969
	4T	-2312,095	-2078,370	-0,051	-31,711	-132,681
	5T	-2828,697	-2594,980	-0,043	-26,696	-111,695
	6T	-3345,338	-3111,625	-0,041	-26,000	-108,784
	7T	-3861,973	-3628,252	-0,046	-28,837	-120,654
	8T	-4378,607	-4144,888	-0,045	-28,112	-117,622
	9T	-4744,714	-4510,996	-0,043	-27,216	-113,874
	10T	-5335,565	-5101,847	-0,043	-26,986	-112,909
	Adb	-233,675				

Tabela A.6: Energia de distorção de complexos H-ZSM-5/Álcoois utilizando método ONIOM (PM6:UFF).

Álcool	Modelo	Energia total (u.a)			Energia de distorção (kcal.mol ⁻¹)		
		ZSM (ISCF)	ZSM (Opt)	Adb (ISCF)	ZSM	Adb	Complexo
MetOH	2T	17,13491550	17,13182844	-0,07657945	-1,93713941	-0,22059868	-2,15773809
	3T	16,80810093	16,78625144	-0,07500711	-13,71062052	-1,20724675	-14,91786727
	4T	16,27637891	16,24232687	-0,07480518	-21,36775726	-1,33395843	-22,70171568
	5T	15,77626719	15,69016312	-0,07344218	-54,03056224	-2,18924502	-56,21980725
	6T	15,20707837	15,16244415	-0,07299411	-28,00810695	-2,47041029	-30,47851724
	7T	14,49811773	14,46744687	-0,07389206	-19,24605666	-1,90694397	-21,15300063
	8T	13,97699197	13,94453228	-0,07378250	-20,36855285	-1,97569320	-22,34424605
	9T	13,69048277	13,65862718	-0,07382784	-19,98947829	-1,94724221	-21,93672050
	10T	13,17091849	13,13204609	-0,07252300	-24,39254762	-2,76603322	-27,15858084
	Adb (Opt)		-0,07693100				
EtOH	2T	17,13623083	17,13182844	-0,08601593	-2,76251293	-0,82583787	-3,58835081
	3T	16,74597043	16,78625144	-0,08364205	25,27645462	-2,31545469	22,96099992
	4T	16,29481429	16,24232687	-0,08164736	-32,93601351	-3,56712865	-36,50314217
	5T	15,79936864	15,69016312	-0,08134852	-68,52679142	-3,75465165	-72,28144307
	6T	15,04156621	15,16244415	-0,08217349	75,85126998	-3,23698050	72,61428948
	7T	14,51506196	14,46744687	-0,08542771	-29,87861182	-1,19494769	-31,07355951
	8T	14,34291767	13,94453228	-0,08111250	-249,9880273	-3,90275491	-253,8907822
	9T	13,70997695	13,65862718	-0,08189226	-32,22213472	-3,41345317	-35,63558789
	10T	13,03193487	13,13204609	-0,08873598	62,82009088	0,88100166	63,70109255
	Adb (Opt)		-0,08733200				
1-PropOH	2T	17,25122782	17,13182844	-0,09749191	-74,92346915	1,96845809	-72,95501106
	3T	16,59798041	16,78625144	-0,09207733	118,14063614	-1,42920711	116,71142903
	4T	16,27633562	16,24232687	-0,09152863	-21,34059265	-1,77351800	-23,11411066
	5T	15,77750087	15,69016312	-0,09276948	-54,80470014	-0,99488091	-55,79958104
	6T	15,02182339	15,16244415	-0,09646208	88,23994876	1,32223667	89,56218543
	7T	14,72715199	14,46744687	-0,09300517	-162,9657419	-0,84698472	-163,8127266
	8T	13,96376370	13,94453228	-0,09034228	-12,06777374	-2,51795619	-14,58572993
	9T	13,70878116	13,65862718	-0,09034875	-31,47177291	-2,51389624	-33,98566916
	10T	13,44427078	13,13204609	-0,08926411	-195,9219296	-3,19451110	-199,1164407
	Adb (Opt)		-0,09435494				
1-ButOH	2T	17,13346657	17,13182844	-0,10078284	-1,02793149	-1,36245334	-2,39038483
	3T	16,74870909	16,78625144	-0,09812914	23,55793725	-3,02765805	20,53027920
	4T	16,27623605	16,24232687	-0,09734877	-21,2781121	-3,51734257	-24,7954547
	5T	15,76592079	15,69016312	-0,10017740	-47,5381652	-1,74236876	-49,2805339
	6T	15,00756638	15,16244415	-0,09961920	97,18626531	-2,09264093	95,09362438
	7T	14,85964374	14,46744687	-0,09724287	-246,104712	-3,58379513	-249,688507
	8T	13,95608135	13,94453228	-0,09682180	-7,24707607	-3,84801782	-11,0950938
	9T	13,71151105	13,65862718	-0,09672476	-33,1847870	-3,90891071	-37,0936977
	10T	13,44215758	13,13204609	-0,09687582	-194,595890	-3,81412011	-198,410010
	Adb (Opt)		-0,09687582				

Tabela A.7: Energia de distorção de complexos H-ZSM-5/Álcoois utilizando método ONIOM (B3LYP:UFF).

Álcool	Modelo	Energia total (u.a)			Energia de distorção (kcal.mol ⁻¹)		
		ZSM (ISCF)	ZSM (Opt)	Adb (ISCF)	ZSM	Adb	Complexo
MetOH	2T	-1045,042014	-1045,100113	-115,724656	-36,45725	-0,336881	-36,79413
	3T	-1561,676596	-1561,680010	-115,724628	-2,142220	-0,354070	-2,496290
	4T	-2078,366462	-2078,369859	-115,724802	-2,131697	-0,245303	-2,377000
	5T	-2594,965946	-2594,979847	-115,724825	-8,723195	-0,230717	-8,953911
	6T	-3111,620591	-3111,624641	-115,724707	-2,541845	-0,304471	-2,846316
	7T	-3628,247933	-3628,252000	-115,724693	-2,552053	-0,313467	-2,865519
	8T	-4144,883107	-4144,887573	-115,724728	-2,802184	-0,291230	-3,093414
	9T	-4510,991000	-4510,996000	-115,724728	-3,137515	-0,291519	-3,429034
	10T	-5083,842704	-5083,847000	-115,724725	-2,695966	-0,293402	-2,989368
	Adb (Opt)		-115,725193				
EtOH	2T	-1045,041645	-1045,100113	-155,044396	-36,68919	-0,769275	-37,458465
	3T	-1561,676589	-1561,680010	-155,044031	-2,146252	-0,998599	-3,144852
	4T	-2078,366603	-2078,369859	-155,045161	-2,043068	-0,289348	-2,332416
	5T	-2594,967827	-2594,979847	-155,043673	-7,542466	-1,222900	-8,765366
	6T	-3111,527692	-3111,624641	-155,045063	-60,835857	-0,350755	-61,186613
	7T	-3628,303268	-3628,252000	-155,044848	-9380,3739	-0,486017	-31,685023
	8T	-4144,881858	-4144,887573	-155,044726	-3,586323	-0,562128	-4,148451
	9T	-4510,990254	-4510,996000	-155,044649	-3,531133	-0,610651	-4,141784
	10T	-5101,841476	-5083,847000	-155,044679	11291,5877	-0,592062	-4,058281
	Adb (Opt)		-155,045622				
1-PropOH	2T	-1045,042534	-1045,100113	-194,359537	-36,13110	-0,368457	-36,49956
	3T	-1561,677141	-1561,680010	-194,359391	-1,800285	-0,460048	-2,260332
	4T	-2078,365828	-2078,369859	-194,359153	-2,529232	-0,609381	-3,138613
	5T	-2594,967513	-2594,979847	-194,359412	-7,739453	-0,447036	-8,186489
	6T	-3111,613523	-3111,624641	-194,359565	-6,977104	-0,350738	-7,327842
	7T	-3628,247273	-3628,252000	-194,359444	-45,32537	-0,426560	-45,75193
	8T	-4144,881922	-4144,887573	-194,359285	-3,545834	-0,526686	-4,072520
	9T	-4510,979072	-4510,996000	-194,359376	-10,62248	-0,469363	-11,09185
	10T	-5101,841518	-5083,847000	-194,359246	-3,439921	-0,551186	-3,991107
	Adb (Opt)		-194,360124				
1-ButOH	2T	-1045,041591	-1045,100113	-233,673820	-36,72284	-0,597990	-37,32083
	3T	-1561,677744	-1561,680010	-233,674019	-1,421508	-0,473376	-1,894884
	4T	-2078,366480	-2078,369859	-233,673886	-2,120000	-0,556332	-2,676332
	5T	-2594,968600	-2594,979847	-233,673493	-7,057858	-0,803386	-7,861245
	6T	-3111,613504	-3111,624641	-233,673360	-6,988836	-0,886433	-7,875270
	7T	-3628,248111	-3628,252000	-233,673778	-44,79972	-0,624576	-45,42430
	8T	-4144,882935	-4144,887573	-233,673776	-2,910283	-0,625777	-3,536060
	9T	-4510,991107	-4510,996000	-233,673751	-3,070421	-0,641379	-3,711800
	10T	-5083,842213	-5083,847000	-233,673732	-3,004126	-0,653168	-3,657294
	Adb (Opt)		-233,674773				

Tabela A.8: Energia do ponto zero (ZPE) de complexos H-ZSM-5/Álcoois usando ONIOM em diferentes combinações de teorias.

Combinação ONIOM	Modelo	ZPE (hartree/partícula)			ΔZPE		
		Produto Complexo Adv/Adb	Reagentes		hartree	kcal.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹
			Adsorvente (H-ZSM-5)	Adsorbato Álcool			
PM6:UFF	4T/MetOH	-1,44277500	-1,37964600	-0,03021700	-0,03291200	-20,652	-86,410
	5T/MetOH	-1,74512100	-1,65741200	-0,02892200	-0,05878700	-36,889	-154,344
	4T/EtOH	-1,31085600	-1,30440900	-0,01054300	0,00409600	2,570	10,754
	5T/EtOH	-1,73379100	-1,63636900	-0,01023200	-0,08719000	-54,712	-228,915
	4T/1-PropOH	-1,37564500	-1,33095200	0,00657600	-0,05126900	-32,171	-134,605
	5T/1-PropOH	-1,69795200	-1,65412000	0,00475900	-0,04859100	-30,491	-127,574
	4T/1-ButOH	-1,34250600	-1,31315000	0,02687100	-0,05622700	-35,283	-147,622
5T/1-ButOH	-1,69530100	-1,66661500	0,02391300	-0,05259900	-33,006	-138,097	
B3LYP:UFF	4T/MetOH	-2211,6968430	-2096,0040850	-115,6693340	-0,0234240	-14,699	-61,499
	5T/MetOH	-2728,2254600	-2612,5326480	-115,6692660	-0,0235460	-14,775	-61,819
	4T/EtOH	-2250,9860860	-2096,0039770	-154,9597970	-0,0223120	-14,001	-58,580
	5T/EtOH	-2767,5153200	-2612,5332620	-154,9598030	-0,0222550	-13,965	-58,430
	4T/1-PropOH	-2290,2637180	-2096,0052360	-194,2441020	-0,0143880	-9,023	-37,754
	5T/1-PropOH	-2806,8050490	-2612,5356310	-194,2442620	-0,0251560	-15,785	-66,046
	4T/1-ButOH	-2329,5582230	-2096,0056110	-233,5289580	-0,0236540	-14,843	-62,103
5T/1-ButOH	-2845,9867820	-2612,4336540	-233,5286070	-0,0245210	-15,387	-64,379	

APÊNDICE B

DISTÂNCIAS E ÂNGULOS.

Tabela B.1: Distância (Angstrom) e ângulos ($^{\circ}$) de modelos de complexos MgO/gás de síntese usando ONIOM

ONIOM	Adv...	Adsorbatos																		
		H ₂		CO		CO ₂			H ₂ O			CH ₄								
		³⁹ H	⁴⁰ H	³⁹ C	⁴⁰ O	³⁹ C	⁴⁰ O	⁴¹ O	³⁹ O	⁴⁰ H	⁴¹ H	³⁹ C	⁴⁰ H	⁴¹ H	⁴² H	⁴³ H				
PM6:UFF	¹⁸ Mg...	2,743	2,729	2,646	3,119	2,700	2,373	3,886	4,223	4,456	3,333	4,400	4,491	3,456	5,197	4,771				
	²³ O...	3,122	3,597	3,379	3,034	3,419	3,108	4,426	4,896	5,497	4,032	4,963	5,116	3,954	5,400	5,660				
	¹⁰ O...	4,028	4,060	4,399	4,683	4,442	3,643	5,684	6,022	6,198	5,054	5,222	4,866	4,520	6,029	5,739				
	¹⁶ O...	3,736	3,261	3,411	4,381	3,455	3,205	4,447	4,571	4,324	3,871	4,708	4,685	4,082	5,728	4,654				
	²⁴ O...	2,448	2,357	1,500	2,221	1,555	2,299	2,286	2,578	2,915	2,000	4,179	4,744	3,178	4,824	4,304				
	¹⁴ Mg...	3,579	3,026	2,652	3,820	2,688	3,205	3,184	3,160	2,771	2,854	4,612	5,042	3,933	5,498	4,298				
	³² Mg...	3,722	3,615	2,576	3,065	2,588	3,775	2,164	2,203	2,560	2,492	5,068	5,920	4,240	5,470	4,945				
	²¹ Mg...	2,961	3,402	2,632	2,196	2,664	3,129	3,175	3,629	4,383	3,087	4,887	5,457	3,822	5,177	5,377				
	Adb	H...H	C...O		C...O		C...O		O...H		O...H		C...H		C...H		C...H		C...H	
		0,769	1,208		1,219		1,242		0,989		1,008		1,088		1,088		1,080		1,083	
Ângulo($^{\circ}$)	O...Mg...O	O...Mg...O		O...Mg...O			O...Mg...O			C...Mg...O										
	80,046	89,226		89,637			108,564			81,775										

Tabela B.2: Distância (Angstrom) e ângulos (°) em complexos ZnO/gás de síntese usando ONIOM em diferentes combinações de teorias

ONIOM	Adv...	Adsorbatos														
		H ₂		CO		CO ₂			H ₂ O			CH ₄				
		₇ H	₈ H	₇ O	₈ C	₇ C	₈ O	₉ O	₇ O	₈ H	₉ H	₇ C	₈ H	₉ H	₁₀ H	₁₁ H
PM6:UFF	₁ Zn...	3,762	3,756	2,937	1,804	3,875	4,573	3,478	2,090	2,537	2,581	4,424	3,745	4,485	4,392	5,423
	₂ Zn...	3,733	3,744	3,725	3,405	2,877	3,901	2,117	3,559	3,341	4,542	4,508	4,580	3,795	4,503	5,493
	₃ Zn...	5,461	5,659	4,122	3,572	3,653	3,998	3,806	3,759	3,177	4,399	4,103	3,574	3,588	4,699	4,900
	₁ O...	4,903	5,094	3,386	2,538	3,868	4,187	3,970	2,725	2,534	3,012	3,950	3,046	4,000	4,325	4,784
	₂ O...	4,858	5,069	4,008	3,830	2,800	3,378	2,800	3,959	3,320	4,815	3,995	4,032	3,087	4,398	4,816
	₃ O...	3,735	3,495	3,852	2,975	3,987	4,990	3,160	3,223	3,470	4,104	5,235	4,906	4,882	5,145	6,305
	Adb...	H...H		C...O		C...O		C...O		H...O		O...H		C...H		C...H
	0,764		1,139		1,159		1,196		1,008		0,990		1,087		1,081	
	Adv..H..H		Adv...C..O		Adv...C...O			Adv...O...H			Adv...C...H					
Âng.	83,277		172,653		117,820			104,410			135,636					
B3LYP:UFF	₁ Zn...	3,791	3,862	3,305	2,220	3,346	4,280	2,613	2,166	2,394	2,840	3,105	2,532	2,876	3,588	4,035
	₂ Zn...	2,415	2,430	5,203	4,302	3,487	4,407	2,758	3,227	3,580	3,967	3,073	3,578	2,814	2,524	3,996
	₃ Zn...	4,118	4,561	5,761	4,716	3,480	3,948	3,418	3,554	3,081	4,481	4,204	4,461	3,273	4,498	5,038
	₁ O...	4,119	4,502	4,343	3,358	3,002	3,530	2,919	2,660	2,113	3,426	3,793	3,565	3,084	4,455	4,567
	₂ O...	2,963	3,411	5,770	4,857	3,105	3,633	3,001	3,475	3,293	4,282	3,731	4,390	2,974	3,566	4,496
	₃ O...	3,361	3,218	4,467	3,413	3,910	4,993	2,889	2,937	3,425	3,741	3,377	3,184	3,296	3,167	4,468
	Adb...	H...H		C...O		C...O		C...O		H...O		O...H		C...H		C...H
	0,749		1,139		1,156		1,185		0,985		0,971		1,097		1,095	
	Adv..H..H		Adv...C..O		Adv...C...O			Adv...O...H			Adv...C...H					
Âng.	79,986		159,595		118,552			90,920			142,413					
B3LYP:PM6	₁ Zn...	3,673	3,691	4,875	4,093	4,897	5,683	4,359	2,122	2,630	2,683	2,504	2,861	2,276	2,173	3,505
	₂ Zn...	3,637	3,674	3,155	2,030	3,638	4,447	3,226	4,038	4,313	4,925	3,952	4,902	3,165	3,987	4,150
	₃ Zn...	5,351	5,578	5,902	4,797	3,505	3,713	3,770	4,845	5,443	5,490	4,656	5,079	3,713	4,819	5,425
	₁ O...	4,805	5,022	6,028	5,105	4,358	4,831	4,222	3,620	4,299	4,018	3,566	3,638	2,975	3,657	4,587
	₂ O...	4,754	4,992	4,610	3,509	2,660	3,105	2,833	5,000	5,518	5,764	4,735	5,459	3,706	5,009	5,105
	₃ O...	3,643	3,431	3,813	2,900	4,998	5,819	4,468	3,019	3,035	3,957	3,387	4,248	2,994	2,886	3,933
	Adb...	H...H		C...O		C...O		C...O		H...O		O...H		C...H		C...H
	0,746		1,139		1,187		1,164		1,030		0,969		1,089		1,102	
	Adv..H..H		Adv...C..O		Adv...C...O			Adv...O...H			Adv...C...H					
Âng.	86,971		169,000		100,584			108,040			151,164					

Tabela B.3: Distância (Angstrom) e ângulos (°) em complexos H-ZnO/gás de síntese usando ONIOM em diferentes combinações de teorias

ONIOM	Adv...	Adsorbatos														
		H ₂		CO		CO ₂			H ₂ O			CH ₄				
		7H	8H	7O	8C	7C	8O	9O	7O	8H	9H	7C	8H	9H	10H	11H
PM6:UFF	1Zn...	3,666	4,327	2,976	1,840	2,935	3,951	2,158	2,090	2,586	2,536	5,141	4,387	5,024	5,346	6,089
	2Zn...	3,660	4,324	4,432	3,825	4,525	5,193	4,141	3,656	3,118	4,515	5,084	5,014	4,300	5,285	6,021
	3Zn...	5,537	6,300	4,881	4,032	4,353	4,773	4,334	3,787	3,295	4,066	4,129	3,604	3,591	4,859	4,799
	1O...	4,978	5,688	3,720	2,764	3,120	3,717	3,004	2,703	2,776	2,671	4,289	3,381	4,250	4,787	5,056
	2O...	4,956	5,672	4,969	4,383	4,690	5,061	4,680	4,027	3,230	4,610	4,158	4,153	3,232	4,663	4,913
	3O...	3,440	4,092	4,106	3,145	4,298	5,281	3,480	3,293	3,329	4,130	5,943	5,489	5,444	6,150	6,931
	Adb...	H...H		C...O		C...O		C...O		H...O		O...H		C...H		C...H
	0,764		1,139		1,161		1,191		1,003		1,001		1,087		1,087	
	Adv..H..H		Adv...C..O		Adv...C...O			Adv...O...H			Adv...C...H					
Âng.	147,545		174,923		119,603			108,265			129,081					
B3LYP:UFF	1Zn...	3,790	3,872	4,004	4,732	3,346	4,280	2,614	2,171	2,842	2,394	4,577	3,799	4,555	4,803	5,525
	2Zn...	2,415	2,426	2,215	3,325	3,482	4,402	2,756	3,205	3,939	3,561	4,589	4,583	3,801	4,810	5,534
	3Zn...	4,141	4,582	4,447	5,348	3,472	3,938	3,416	3,551	4,477	3,074	3,842	3,339	3,332	4,645	4,475
	1O...	4,134	4,524	4,510	5,183	2,999	3,526	2,918	2,660	3,422	2,109	3,879	2,936	3,928	4,446	4,607
	2O...	2,987	3,428	3,182	4,112	3,096	3,621	2,996	3,460	4,268	3,280	3,836	3,897	2,887	4,402	4,562
	3O...	3,353	3,212	3,323	4,347	3,909	4,992	2,890	2,933	3,737	3,419	5,375	4,937	4,922	5,585	6,385
	Adb...	H...H		C...O		C...O		C...O		H...O		O...H		C...H		C...H
	0,749		1,132		1,156		1,185		0,971		0,985		1,094		1,094	
	Adv..H..H		Adv...C..O		Adv...C...O			Adv...O...H			Adv...C...H					
Âng.	81,913		166,008		118,498			125,073			125,687					
B3LYP:PM6	1Zn...	2,141	2,094	4,140	4,818	3,591	2,955	4,464	2,452	3,125	2,352	2,920	2,482	3,469	2,513	3,813
	2Zn...	3,659	4,044	2,057	3,186	3,680	3,090	4,514	4,423	4,100	4,434	2,944	3,597	2,461	2,536	3,758
	3Zn...	3,925	4,423	4,860	5,923	3,410	3,510	3,735	4,095	4,245	3,428	3,654	3,354	3,217	3,839	4,704
	1O...	2,826	3,194	5,003	5,829	2,985	2,987	3,440	2,656	3,224	1,885	3,328	2,543	3,548	3,456	4,281
	2O...	3,971	4,569	3,597	4,701	3,037	3,063	3,461	4,378	4,065	4,028	3,308	3,655	2,436	3,444	4,191
	3O...	2,942	2,963	2,993	3,864	4,139	3,257	5,150	3,774	3,936	3,870	3,334	3,568	3,487	2,527	4,254
	Adb...	H...H		C...O		C...O		C...O		H...O		O...H		C...H		C...H
	0,754		1,140		1,175		1,164		0,969		0,990		1,096		1,098	
	Adv..H..H		Adv...C..O		Adv...C...O			Adv...O...H			Adv...C...H					
Âng.	83,273		170,429		113,654			126,354			139,103					

APÊNDICE C

TABELA DE CONVERSÕES DE UNIDADES.

Tabela C.1: Tabela de conversão de unidades.

Tabela de conversão de energia								
	hartree	eV	cm ⁻¹	kcal.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	°K	J	Hz
hartree	1	27,2107	219474,63	627,503	2625,5	315,777	43,60.10 ⁻¹⁹	6,57966.10 ¹⁵
eV	0,0367502	1	8065,73	23,0609	96486,9	11.604,9	1,60210.10 ⁻¹⁹	2,41804.10 ¹⁴
cm ⁻¹	4,55633.10 ⁻⁶	1,23981.10 ⁻⁴	1	0,00285911	0,0119627	1,42879	1,98630.10 ⁻²³	2,99793.10 ¹⁰
kcal.mol ⁻¹	0,00159362	0,0433634	349,757	1	4,18400	503,228	6,95.10 ⁻²¹	1,048.10 ¹³
kJ.mol ⁻¹	0,00038088	0,01036410	83,593	0,239001	1	120,274	1,66 x 10 ⁻²¹	2,50607.10 ¹²
°K	0,00000316678	0,0000861705	0,695028	0,00198717	0,00831435	1	1,38054.10 ⁻²³	2,08364.10 ¹⁰
J	2,294.10 ¹⁷	6,24181.10 ¹⁸	5,03445.10 ²²	1,44.10 ²⁰	6,02.10 ²⁰	7,24354.10 ²²	1	1,50930.10 ³³
Hz	1,51983.10 ⁻¹⁶	4,13558.10 ⁻¹⁵	3,33565.10 ⁻¹¹	9,53702.10 ⁻¹⁴	4,79930.10 ⁻¹¹	6,62561.10 ⁻³⁴	1	

Fonte Ref. [197]