



Simulação de filmes ultrafinos do líquido iônico $[C_4C_1Im]^+[BF_4]^-$ suportado em gama-alumina usando cálculos *ab initio*

M. J. F. Martins¹; A. R. Ferreira¹; S. S. X. Chiaro²; W. F. Souza²; A. A. Leitão¹

1-Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora
CEP: 36036-330 – Juiz de Fora - MG – Brasil

2-Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes)
Av. Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária
CEP: 21.941-915 – Rio de Janeiro – RJ - Brasil

Email: mjfmartins@ice.ufjf.br

RESUMO: Líquidos iônicos são sais líquidos à temperatura ambiente, e vêm sendo utilizados em diversas aplicações, dentre elas, uma nova técnica de catálise heterogênea denominada SILP. Essa técnica consiste em suportar um líquido iônico na superfície de um sólido poroso para que a fase líquida, atue como solvente, membrana ou catalisador. Nesse trabalho foi realizado um estudo teórico-experimental para compreender como se dá a interação entre o filme ultrafino de líquido iônico e o suporte sólido e propor um mecanismo para a degradação do sal suportado. Os experimentos ajudaram a propor os mecanismos de degradação do sal suportado. A simulação da adsorção do líquido iônico suportado, foi realizada através de cálculos de estrutura eletrônica. Nessa parte do trabalho foram obtidos resultados geométricos e energéticos de várias conformações do líquido iônico sobre as superfícies mais importantes do óxido para depois serem realizados cálculos de pós-processamento.

PALAVRAS-CHAVE: DFT; Líquidos Iônicos; Gama-Alumina; Adsorção; Termogravimetria.

ABSTRACT: Ionic liquids are salts liquid at room temperature, and have been used in several applications, among them, a new catalysis heterogeneous technique called SILP. This technique consists in supporting an ionic liquid on the surface of a porous to the liquid phase, acts as solvent, catalyst or solid membrane. In this work a theoretical and experimental study was conducted to understand how is the interaction between the ultrathin film of ionic liquid and the solid support and propose a mechanism for the degradation of salt supported. The experiments helped propose the degradation mechanisms of salt supported. The simulation of the adsorption of ionic liquid supported, was conducted through electronic structure calculations. In this part of the job geometrical and energetic results of multiple conformations of the ionic liquid on the most important oxide surfaces to be performed after post-processing calculations were obtained.

KEYWORDS: DFT; Ionic Liquids; Gamma-Alumina; Adsorption; Thermogravimetry.

1. INTRODUÇÃO.

Existem diversos tipos de sais, inclusive alguns que são líquidos à temperatura

ambiente. Esses são chamados de sais fundidos, ou como ficaram mais conhecidos recentemente, Líquidos Iônicos. Apesar de serem citados há bastante tempo por Faraday



(Blomberg, 1990), os líquidos iônicos eram considerados compostos raros antigamente. No entanto, com o avanço da “Química Verde” o estudo e a expectativa futura sobre os líquidos iônicos têm crescido bastante. Espera-se que esse tipo de composto venha a substituir os solventes orgânicos convencionais, pois, ao contrário desses, não são inflamáveis (Smiglak, 2007), não são voláteis, não são tóxicos, possuem grande estabilidade térmica, sendo estáveis à temperaturas bastante elevadas (Earle, 2006; Wassercheid, 2006) e são líquidos em uma ampla faixa de temperatura.

Líquidos iônicos vêm sendo utilizados em diversas aplicações, dentre elas, uma nova técnica de catálise heterogênea denominada de método SILP (do inglês, supported ionic liquid phase) (Riisager, 2003). Essa inovadora técnica consiste em suportar um líquido iônico na superfície de um sólido poroso para que a fase líquida, o líquido iônico, atue como solvente, membrana ou catalisador. A utilização de líquidos iônicos como solventes em catálises heterogêneas não é novidade, uma vez que essa aplicação já foi relatada há mais de duas décadas (Chauvin, 1990). Porém, como esses sais fundidos ainda possuem o preço relativamente alto e grandes quantidades desse composto são necessárias para essa aplicação, o emprego dos líquidos iônicos como solventes se torna inviável economicamente. A ideia de suportá-los, além de reduzir o custo desse tipo de sistema, possui todas as outras vantagens mencionadas no parágrafo anterior. Um outro motivo para que a aplicação de líquidos iônicos em fase líquida seja preterido em relação à utilização dos mesmos suportados, é que esses compostos apresentam uma alta viscosidade, logo, quando atuam como solvente podem limitar a transferência de massa da reação, se a mesma ocorrer rapidamente. Esse fato faz com que o processo ocorra na estreita camada de difusão, e não no interior da solução catalisadora. Dessa forma, grande parte do solvente se torna sobre sobressalente (Dyson, 2005). Esse problema de limitação da

transferência de massa pode ser corrigido, simplesmente, imobilizando um filme fino de líquido iônico em um suporte poroso de alta área superficial (Wassercheid, 2000). Assim sendo, apenas a fina camada onde a reação ocorre é utilizada no processo. Outras vantagens ao suportar os sais líquidos, são que os catalisadores sólidos são mais estáveis e mais fáceis de serem manuseados do que os líquidos.

2. METODOLOGIA.

O exposto trabalho pode ser dividido em duas partes: uma parte experimental, menor, e uma parte teórica, majoritária. Entretanto, embora tenha sido uma parte diminuta do presente estudo, os resultados experimentais foram relevantes nos trabalhos teóricos. As análises termogravimétricas foram obtidas em um aparelho Shimadzu DTG-60. As amostras líquidas (líquido iônico puro) e sólidas (líquidos iônicos suportados) foram cedidas pelo CENPES/PETROBRAS e as amostras sólidas continham 20% da massa de líquido iônico. As análises foram feitas com as amostras variando bastante em massa, sendo aquecidas em uma taxa de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 900°C em uma atmosfera controlada e inerte, de nitrogênio, e controlada e oxidante, de ar, ambas em uma taxa de fluxo de 100mL/min. Baseado nos resultados termogravimétricos, foi possível definir com segurança uma faixa de temperatura, e conseqüentemente o grau de hidratação superficial, para que fosse realizado o estudo de adsorção do filme ultrafino de líquido iônico sobre a superfície. E devido aos resultados termogravimétricos e os espectros vibracionais obtidos foi possível sugerir propostas para as reações de degradação, utilizado na simulação da degradação térmica do líquido iônico suportado.

Os resultados teóricos foram obtidos utilizando o pacote Quantum-ESPRESSO, que utiliza a teoria do funcional da densidade



(DFT) com condições de contorno periódicas e base de ondas planas para descrever as funções de onda. Foi utilizado o funcional GGA-PBE para a realização dos cálculos e DFT-D2 para computar as interações de dispersão nos sistemas em estudo.

3. RESULTADOS.

Os resultados foram divididos em três partes. A primeira, experimental, teve como finalidade estudar a degradação do líquido iônico suportado, para decidir qual a faixa de temperatura a ser considerada na simulação de adsorção do sal no suporte óxido. Outro objetivo dos experimentos foi auxiliar nas propostas das reações de degradação do líquido iônico adsorvido, utilizadas na simulação computacional do mesmo processo.

As outras duas partes dos resultados são teóricas e compreendem a simulação da adsorção do líquido iônico na superfície (110) de gama-alumina e da degradação do mesmo.

3.1. Estudo da degradação do líquido iônico suportado

O primeiro resultado obtido nesta parte do trabalho foi a obtenção dos termogramas do líquido iônico puro, tanto em atmosfera oxidante, quanto em atmosfera inerte (figura 1).

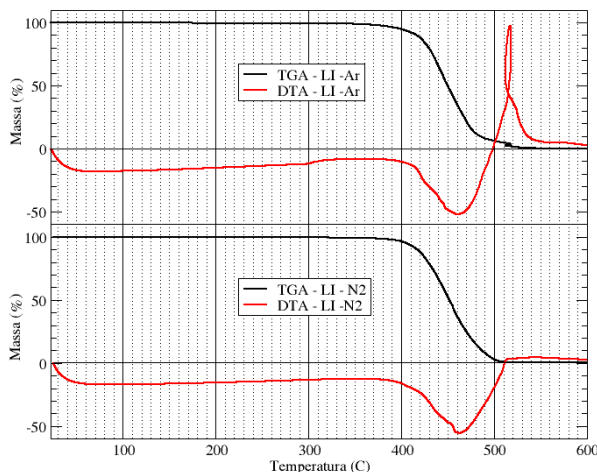


Figura 1. Termogramas obtidos em atmosfera oxidante (acima) e inerte (abaixo) para o líquido iônico puro.

Os termogramas mostrados acima sugerem a mesma reação de evaporação do líquido iônico em ambas as atmosferas.

Após o experimento obtido com a amostra líquida, o mesmo procedimento foi realizado para o sal suportado. Os termogramas, tanto em atmosfera oxidante, quanto em atmosfera inerte estão mostrados na figura 2.

Esse resultado indica que o processo de degradação do sal suportado é diferente quando o mesmo se encontra em estado líquido. Essa afirmação é baseada nas curvas de DTA observadas nas figuras 1 (pico endotérmico) e 2 (pico exotérmico).

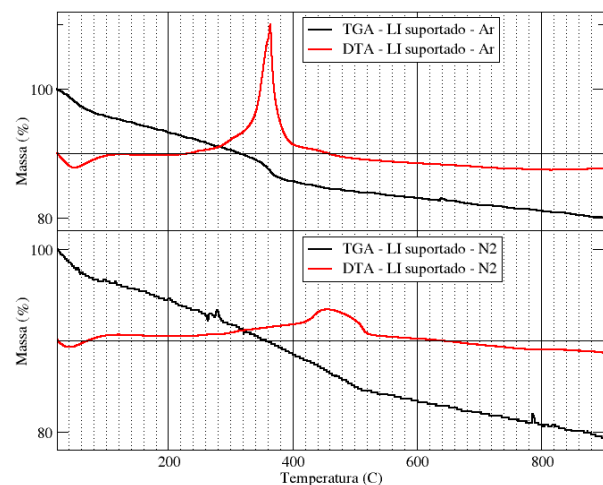


Figura 2. Termogramas obtidos em atmosfera oxidante (acima) e inerte (abaixo) para o líquido iônico suportado.

Espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos para a gama-alumina pura, com líquido iônico adsorvido, com líquido iônico adsorvido após tratamento térmico de 500°C e 900°C. Esses espectros estão mostrados na figura 3.

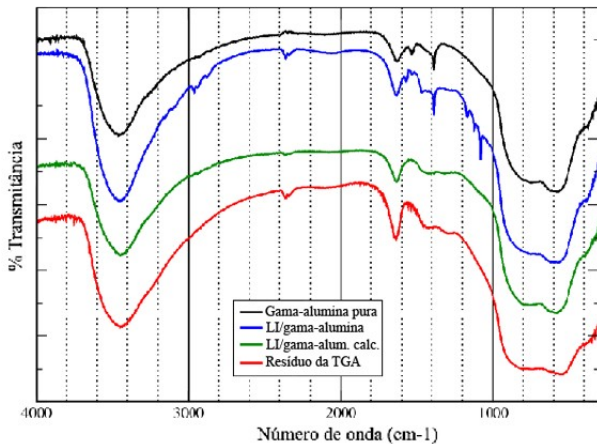
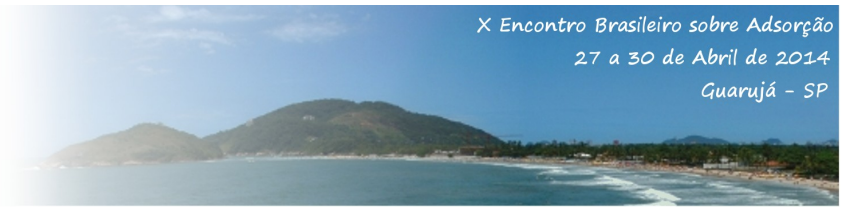


Figura 3. Espectros vibracionais na região de infravermelho para a gama-alumina pura (preto), líquido iônico adsorvido sobre gama-alumina em temperatura ambiente (azul), líquido iônico adsorvido sobre gama-alumina a 300°C e líquido iônico adsorvido sobre gama-alumina após o experimento de TGA (resíduo).

Os espectros vibracionais observados acima mostram que, após a calcinação, todo o cátion é decomposto, uma vez que as bandas atribuídas à ligação C-H, em torno de 1000 e 3000 cm^{-1} não são mais observadas.

Com os resultados obtidos, foram propostas as reações de degradação do líquido iônico suportado, em atmosfera oxidante e inerte. Essas propostas estão mostradas na figura 4.

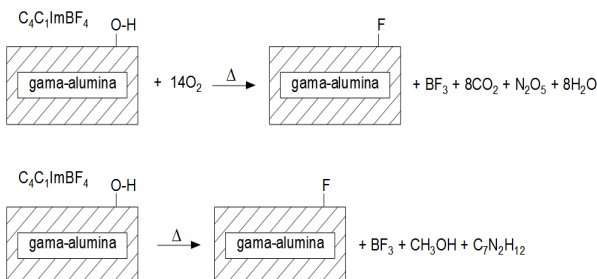


Figura 4. Propostas para as reações de degradação do líquido iônico suportado em gama-alumina em atmosfera de ar (acima) e em atmosfera inerte (abaixo).

3.2. Simulação da adsorção do líquido iônico sobre a superfície (110)

A simulação da adsorção do filme ultrafino de líquido iônico sobre a superfície (110) de gama-alumina foi feita sobre a mesma totalmente hidratada. Essa grau de hidratação foi escolhido baseado nos resultados termogravimétricos e em um trabalho teórico que propôs a hidratação dessa superfície em qualquer temperatura (Ferreira, 2013).

A simulação da adsorção foi realizada varrendo todas as opções possíveis de propagação da supercélula, os sítios catiônicos aptos a ancorar o ânion e a geometria do cátion em relação ao ânion. Uma representação do filme ultrafino de líquido iônico adsorvido na superfície está mostrada na figura 5.

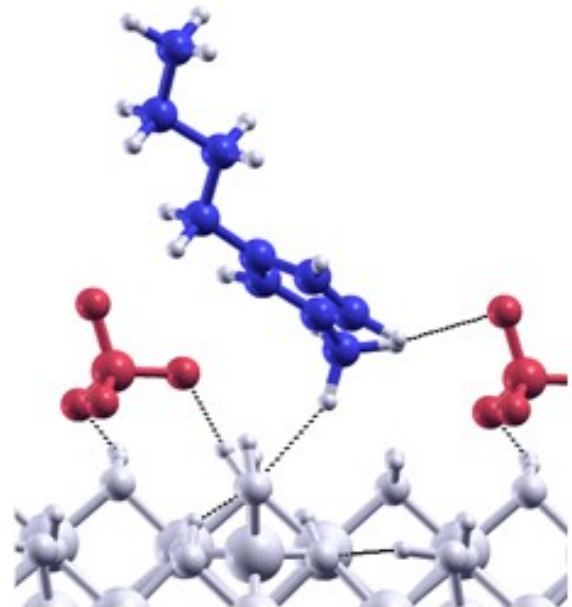


Figura 5. Representação da simulação da adsorção do filme ultrafino de líquido iônico adsorvido à superfície (110) de gama-alumina.

Para o sistema mostrado na figura 5, foram feitas análises de transferência de cargas da superfície para o líquido iônico, foram calculadas as diferenças na densidade de cargas e foi computada a interação de



dispersão, que representou cerca de 17% da energia de adsorção do líquido iônico sobre a superfície.

3.3. Simulação da degradação do líquido iônico suportado

Para simular a degradação do líquido iônico suportado, foram utilizadas as reações de degradação propostas na seção 3.1, mostradas na figura 4. As curvas da variação da energia livre de Gibbs para essas reações, tanto em atmosfera oxidante quanto inerte, estão mostradas na figura 6.

Analisando as curvas termodinâmicas, percebe-se que, segundo essa análise, a reação entre o líquido e a superfície acontece em qualquer temperatura, o que não é observado experimentalmente, a reação é observada apenas em 360°C em atmosfera oxidante e em 440°C em atmosfera inerte (figura 2).

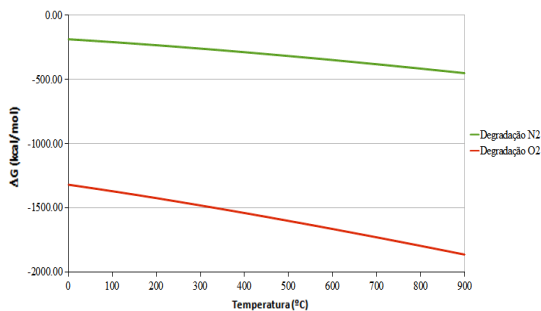


Figura 6. Curvas termodinâmicas obtidas para as reações propostas na figura 4.

O seguinte resultado indica que as barreiras que mantêm o líquido iônico adsorvido na superfície são cinéticas, uma vez que pela termodinâmica a degradação ocorre em qualquer temperatura.

4. CONCLUSÕES

Baseados nos resultados experimentais mostrados, as conclusões desta parte trabalho foram as propostas das reações do líquido iônico com a superfície, que levam à degradação do mesmo. Com os resultados obtidos através dos cálculos teóricos foi observado que a interação do sal com o suporte se dá exclusivamente através de ligações de hidrogênio entre os fluoretos presentes no ânion e as hidroxilas superficiais, que não há transferência de carga entre o adsorbato e o adsorvente e que as interações de dispersão são desprezíveis para esse tipo de sistema. Ainda sobre os cálculos quânticos, foi observado que a barreira que mantém o líquido iônico adsorvido à superfície é cinética, uma vez que pela termodinâmica ela ocorreria em qualquer temperatura.

5. REFERÊNCIAS

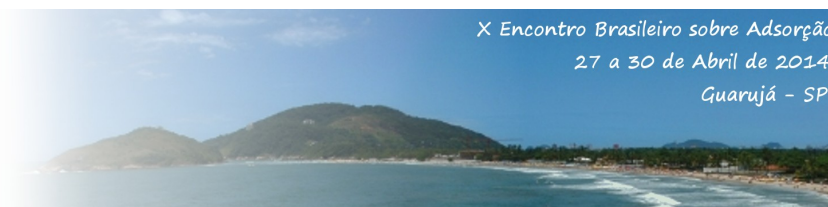
BLOMBERG, G. E; JONES, S. D. In Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division; Hussey, C. L; Wilkes, J. S; Flengas, S. N; Ito, Y. Eds; v. 90, p. 379, 1990.

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

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

EARLE, M. J.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; GILEA, M. A.; LOPES, J. N. C.; REBELO, L. P. N.; MAGEE, J. W.; SEDDON, K. R.; WIDEGREN, J. A. The distillation and volatility of ionic liquids. Nature, v. 439, p. 831-834, 2006.

FERREIRA, A. R.; KÜÇÜKBENLİ, E.; GIRONCOLI, S.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; KONSTANTINOVA, E.; LEITÃO, A. A. Structural models of activated γ -alumina surfaces revisited: thermodynamics, NMR and IR



spectroscopies from ab initio calculations. *Chemical Physics*, v. 423, p. 62-72, 2013.

SMIGLAK, M.; METLEN, A.; ROGERS, R. The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials—Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook. *Acc. Chem. Res.*, v. 40, n. 11, pp 1182–1192, 2007.

WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 39, p. 3772-3789, 2000.

WASSERSCHIED, P. Chemistry: Volatile times for ionic liquids. *Nature*, v. 439, n. 7078, p. 797, 2006.