



UFRJ

ESTUDO TEÓRICO DA REDUÇÃO DO ÍON GALIL A DIHIDRETO DE GÁLIO EM ZEÓLITAS
MODIFICADAS COM GÁLIO

Beatriz Fonseca de Mendonça

Projeto final de curso em Química com Atribuições Tecnológicas apresentado no Instituto de Química da UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Chaer Nascimento

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Soares Pereira

Rio de Janeiro

2012

RESUMO

Zeólitas são aluminosilicatos cristalinos amplamente utilizados como um catalisador heterogêneo na indústria petroquímica. Alguns de seus usos são em processos de craqueamento catalítico e hidrotratamento. Diferentes espécies de gálio podem ser encontradas em zeólitas modificadas com gálio. A principal aplicação destas zeólitas é na conversão de alcanos leves em hidrocarbonetos aromáticos. Neste trabalho, os esforços são focados em espécies de gálio extra-rede, especialmente no íon galil e no dihidreto de gálio. Estudos prévios mostraram que as espécies de hidreto de gálio são o catalisador ativo mais provável e que a espécie oxidada não pode ser um catalisador ativo em condições redutoras, que é o caso nas reações de aromatização de alcanos leves. Além disso, na reação de aromatização do propano, uma produção inicial baixa de hidrogênio foi observada durante a etapa de ativação desse alcano, sugerindo a existência de um período de indução para essa reação. Durante esse período, o íon galil seria reduzido a dihidreto de gálio pelo hidrogênio evanescente produzido na desidrogenação do propano sobre um sítio ativo adjacente. Os cálculos foram realizados em nível DFT, usando o funcional B3LYP e a base LACVP, e aglomerados T5 e T22 como modelos da cavidade zeolítica. Três mecanismos diferentes foram estudados: um mecanismo concertado, um mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário proposto e um mecanismo em duas etapas com formação de ZO^-Ga^+ e água como intermediários. Apenas o estado de transição para a segunda etapa do mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário I foi encontrado e, portanto, a ausência de dados mecanísticos mais completos impossibilita a comparação entre os diferentes mecanismos propostos. No entanto, cálculos da variação da energia livre de Gibbs de reação para as diferentes reações envolvidas e a diferentes temperaturas permitiu concluir que a proposta de redução do galil por hidrogênio evanescente é plausível e que a redução do íon galil por hidrogênio leva, preferencialmente, a formação do intermediário I às espécies ZO^-Ga^+ e $ZO^-GaH_2^+$, mas a formação do primeiro ainda é mais favorável do que a formação do segundo. Demasiada distorção do aglomerado T22 foi observada, o que leva a crer que esse modelo não é apropriado para estudo desses sistemas.

Palavras-chave: zeólita, gálio, dihidreto de gálio, íon galil.

ABSTRACT

Zeolites are crystalline aluminosilicates largely used as a heterogeneous catalyst, especially in the petrochemical industry. Some of its various uses are in processes of catalytic cracking, hydrotreatment and aromatization. Different species of gallium can be found in Ga-exchanged zeolites, namely framework Ga or extraframework gallium. The main application of these zeolites is in the conversion of small alkanes to aromatic hydrocarbons. In this study, we focus our efforts in extraframework gallium species: the gallyl ion and the dihydridegallium. Studies have shown that the hydride species is the likely active catalyst form of gallium and that the oxidized species cannot be a working catalyst in non-oxidative conditions, which happens to be the case in reactions of aromatization of small alkanes. Furthermore, in the reaction of aromatization of propane an initial low production of hydrogen during the activation of this alkane has been observed, therefore suggesting the existence of an induction period for the reaction. During this period, the gallyl ion would be reduced to dihydridegallium by the evanescent hydrogen produced in the dehydrogenation of the propane molecule over the gallyl ion center. Studies of this reaction were made using a T5 and a T22 cluster as a model for the zeolite cavity. The calculations were made in the DFT level, using the B3LYP functional and the LACVP basis set. Three different mechanisms were proposed: a concerted mechanism, a 2-step mechanism with the formation of a proposed intermediate and another 2-step mechanism with the formation of ZO^-Ga^+ and water as intermediates. Only the transition state structure for the second step in the 2-step mechanism with the formation of an intermediate I was found and, therefore the absence of more complete mechanistic data precludes the comparison between the different mechanisms proposed. However, the calculations of the variation in the Gibbs free energy for the different reactions involved, at different temperatures, made it possible to conclude that the hypothesis of the reduction of the gallyl ion by evanescent hydrogen is plausible and that this reaction preferably leads to the formation of the intermediate I rather than the species ZO^-Ga^+ and $ZO^-GaH_2^+$, even though the formation of the first is still more favorable than the formation of the second. Exceeding distortion of the T22 cluster was observed, suggesting that this model is not appropriate for the study of these systems.

Key words: zeolite, gallium, dihydridegallium, gallyl ion.

LISTA DE FIGURAS

	p.
1. Modelo do íon galil em aglomerado T5.	11
2. Modelo do dihidreto de gálio em aglomerado T5.	12
3. Modelo do íon Ga^+ em aglomerado T5.	12
4. Modelo esquemático de uma hipersuperfície de energia potencial.	15
5. Modelo de um aglomerado T22 com o íon galil.	18
6. Estrutura obtida a partir da otimização de geometria dos reagentes do mecanismo concertado em aglomerado T5.	21
7. Estrutura proposta para o intermediário do mecanismo em duas etapas.	21
8. Estrutura encontrada para o intermediário do mecanismo em duas etapas para a redução do ZO^-GaO^+ a $\text{ZO}^-\text{GaH}_2^+$, usando aglomerado T5.	22
9. Estrutura encontrada para o intermediário do mecanismo em duas etapas para a redução do ZO^-GaO^+ a $\text{ZO}^-\text{GaH}_2^+$, usando aglomerado T22.	23
10. Estado de transição para a segunda etapa do mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário I, com o aglomerado T5.	24
11. Estado de transição para a segunda etapa do mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário I, com o aglomerado T22.	25
12. Gráfico do IRC, realizado com o aglomerado T5, a partir do estado de transição, nos sentidos direto e reverso.	26

LISTA DE TABELAS

	p.
1. Energias livres de reação (kcal/mol), calculadas com o aglomerado T5, para a reação global, e suas três etapas, do mecanismo para a redução do íon galil por propano proposto por Rodrigues ²⁹ .	19
2. ΔG de reação (kcal/mol) da reação global da redução do ZO^-GaO^+ a $ZO^-GaH_2^+$ por H_2 .	20
3. ΔG 's de reação (kcal/mol) para as duas etapas do mecanismo com formação de um intermediário I, calculados com o aglomerado T5.	22
4. Energias de ativação (kcal/mol) para a segunda etapa do mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário I, com os aglomerados T5 e T22, em diferentes temperaturas.	26
5. ΔG de reação (kcal/mol) para as duas etapas do mecanismo com formação de ZO^-Ga^+ como intermediário, calculadas com o aglomerado T5.	27

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
1.1 Zeólitas	7
1.2 Zeólita ZSM5	9
1.3 Zeólita H-ZSM5 modificada com gálio	9
1.4 A aromatização de hidrocarbonetos leves (processo Cyclar) e a zeólita Ga-ZSM5	10
2. OBJETIVO	13
3. MÉTODOS E MODELOS	13
3.1 Teoria do Funcional de Densidade	13
3.2 Hipersuperfície de energia potencial	15
3.3 Detalhes computacionais	17
3.4 Modelos das espécies de Ga-ZSM5	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 Mecanismo concertado	20
4.2 Mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário I	21
4.3 Mecanismo em duas etapas com formação de ZO^-Ga^+ como intermediário	27
5. CONCLUSÕES	29
6. PERSPECTIVAS	30
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

7. Introdução

1.1 Zeólitas

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Fredrik Crönstedt descobriu um mineral, a estilbita ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$), que efervescia, com grande liberação de vapor d'água, quando aquecido por uma chama. A esta nova família de minerais, deu o nome de zeólitas, derivado das palavras gregas *zeo*, ferver, e *litho*, pedra (zeólito: a pedra que “ferve”). Até os dias de hoje, só foram encontradas cerca de quarenta zeólitas naturais, enquanto que especialistas já sintetizaram mais de 130 materiais desta família com estruturas diferentes¹.

Seu uso comercial em larga escala como adsorvente e catalisador só passou a ser feito nos anos 50, quando as zeólitas A, X e Y foram sintetizadas. Então, suas principais aplicações se faziam em três grandes domínios: adsorção (secagem de gases refrigerantes e de gás natural), catálise (processos de isomerização e craqueamento) e troca iônica (remoção de polifosfatos poluentes e de íons de água dura, como Ca^{2+} e Mg^{2+} , de detergentes)^{1,2}.

Atualmente, as zeólitas são largamente utilizadas numa infinidade de processos na indústria petroquímica. Alguns exemplos destes processos são o craqueamento catalítico, aromatização de alcanos leves, isomerização de xilenos, hidrocraqueamento, hidrotreatamento, desparafenização e alquilação de benzeno^{2,3}.

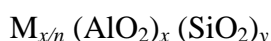
As zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos compostos por tetraedros TO_4 , considerados as unidades de construção primária de zeólitas, onde T é um átomo de silício ou alumínio, ligado a átomos de oxigênio, formando subunidades e estruturas com cavidades de dimensões moleculares (3 a 12Å). Esta característica confere a estes materiais a propriedade de peneira molecular.

Uma das possibilidades de classificação de zeólitas é quanto ao tamanho de seus poros. Zeólitas consideradas de poros pequenos são aquelas que possuem 8 átomos tetraédricos na delimitação de seus canais, com diâmetros livres em torno de 0,30 a 0,45 nm. As de poros intermediários possuem canais com 10 átomos tetraédricos, conferindo-lhes um diâmetro livre que varia entre 0,45 e 0,60nm. Já as zeólitas de poros largos são aquelas com canais de diâmetro livre entre 0,60 e 0,80nm e 12 átomos tetraédricos¹.

Uma rede zeolítica sem defeitos formada apenas por SiO_4 possui uma carga total neutra, visto que cada átomo de silício possui carga +4 e cada oxigênio possui carga -2. Cada

tetraedro possuiria uma carga residual de -4, no entanto, como cada oxigênio está ligado a dois átomos de silício, isto não ocorre. Quando um átomo de silício é substituído por outro de alumínio, que possui valência +3, a rede cristalina fica com carga total negativa, sendo cada carga -1 associada a cada Al presente na rede. Esta carga é balanceada por um cátion, normalmente de um metal alcalino ou alcalino terroso². Quando o cátion em questão é um próton, formam-se sítios ácidos de Brønstead, aos quais é atribuída a atividade catalítica das zeólitas^{2,4}. No entanto, a acidez total de uma zeólita deve-se também a sítios ácidos de Lewis, associados à presença de alumina extra-rede, formada durante a secagem e ativação da zeólita com conseqüente desaluminização da mesma¹.

A fórmula geral da célula unitária das zeólitas é:



onde n é a valência do cátion M e $x+y$ o número total de tetraedros TO_4 por malha elementar. A razão y/x é chamada de razão Si/Al e está associada à quantidade total de sítios ácidos de Brønstead na rede zeolítica. Quanto maior esta razão, maior a força destes sítios ácidos, pois há uma quantidade menor de átomos de alumínio⁴. Segundo Löwenstein⁵, não há ligações Al-O-Al na rede cristalina da zeólita devido à menor estabilidade de aglomerados de cargas negativas frente a cargas negativas isoladas, o que mantém os átomos de alumínio mais afastados. Sendo assim, necessariamente, a razão Si/Al será sempre maior ou igual a um.

Devido ao seu complexo sistema de canais e aos tamanhos de seus poros, as zeólitas são catalisadores que apresentam alta área específica, elevada capacidade de adsorção e seletividade, além de alta estabilidade química, térmica e mecânica. Alguns exemplos de seletividade que podem ser encontrados em zeólitas são^{1,2}:

- seletividade de reagentes – apenas reagentes com geometria e tamanho adequados conseguem atingir os sítios ativos nas cavidades da zeólita;
- seletividade para o estado de transição – ocorrem apenas reações com um estado de transição com estrutura compatível à dimensão da cavidade zeolítica;
- seletividade de produtos – apenas produtos com tamanho e geometria adequados ao tamanho das cavidades e canais da zeólita são formados e, portanto, capazes de se difundir para fora dos poros;

- seletividade por efeito de concentração – devido ao aumento da concentração dos reagentes no poro, tornando preferencial reações bimoleculares.

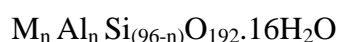
Tais características tornam as zeólitas uma família de catalisadores e suportes altamente versátil quanto a sua possibilidade de usos na indústria.

1.2 Zeólita ZSM5

A zeólita ZSM5 (Zeolite Socony Mobil - 5) ou MFI (Mobil Five) foi primeiramente sintetizada, em 1967, por Argauer e Landolt e patenteada pela Mobil Oil Company em 1972⁶.

Esta zeólita possui poros medianos de diâmetros entre 5,1 e 5,6Å com canais definidos por anéis de 10 átomos tetraédricos⁷. Ela é formada por várias unidades pentasil ligados entre si para formar cadeias. Cada unidade pentasil é formada por oito anéis de cinco átomos, com Al ou Si nos vértices, ligados entre si por um átomo de oxigênio^{8,9}. Tal formação resulta numa estrutura de canais retos e senoidais que se cruzam, formando uma cavidade de 8,6Å de diâmetro, onde estão localizados os sítios ácidos¹.

A fórmula empírica da célula unitária da zeólita ZSM5 é dada por:



onde M é o cátion de valência n. Esta zeólita possui um alto teor de silício, com razão Si/Al > 15¹⁰. Tal fato lhe confere alta força ácida, responsável por sua atividade catalítica, que, associada a sua alta seletividade e ao seu alto grau de estabilidade térmica, tornou-a um catalisador amplamente utilizado na indústria petroquímica¹⁰. Alguns exemplos de processos que usam esta zeólita são a conversão de metanol para gasolina, a isomerização de m-xileno para p-xileno e a aromatização de alcanos leves.

1.3 Zeólita H-ZSM5 modificada com gálio

Embora originalmente classificadas como aluminosilicatos, as zeólitas podem ser sintetizadas com incorporação de outros elementos, que ocupariam a posição do silício como centro tetraédrico, a fim de ampliar sua capacidade catalítica e, por sua vez, suas possibilidades de aplicações.

Um desses elementos é o gálio, que pode ser incorporado à estrutura zeolítica

utilizando-se técnicas variadas, sob a forma de diversas espécies distintas já descritas na literatura. Há as espécies de gálio estrutural¹¹⁻¹⁴, em que um átomo de gálio ocupa a posição de um átomo de alumínio, as espécies de gálio não-estrutural (ou gálio extra-rede)^{11,14,15} e, também, sob a forma de misturas físicas de H-ZSM5 e Ga₂O₃¹⁶.

Entretanto, há ainda grande controvérsia quanto à natureza e ao papel catalítico dessas espécies. Alguns autores acreditam que apenas espécies de gálio não-estrutural são responsáveis pela atividade catalítica¹¹⁻¹⁶, enquanto outros dizem que esta está associada não apenas a estas espécies de gálio, mas também a quantidade de sítios ácidos de Brønstead gerados por espécies de gálio estrutural¹¹. Takeguchi *et al.*¹² afirmam que as espécies de gálio estrutural são o sítio catalítico, enquanto as espécies não-estruturais atuam como promotores, num mecanismo bifuncional.

As espécies de gálio estrutural já foram bem caracterizadas por diferentes técnicas^{12,14}. No entanto, há ainda grande discussão quanto às espécies de gálio não-estrutural. Algumas estruturas sugeridas para o gálio extra-rede são de espécies reduzidas, como os hidretos de gálio^{17,18,20,23}, GaH_x^{+δ}, e o Ga⁺¹⁹⁻²², e de espécies oxidadas como o íon galil^{21-23,25}, GaO⁺, e o Ga₂O₃²⁴.

1.4 A aromatização de hidrocarbonetos leves (processo Cyclar) e a zeólita Ga-ZSM5

A British Petroleum, em conjunto com a UOP, desenvolveu um processo, chamado Cyclar²⁶, para conversão de gás liquefeito de petróleo (GLP) em benzeno, tolueno e xileno (BTX), que têm grande relevância industrial como fonte de derivados de petróleo.

O processo Cyclar consiste numa reação de desidrociclodimerização e é termodinamicamente favorável a temperaturas acima de 425°C. O primeiro passo é a etapa limitante da reação e consiste na desidrogenação de hidrocarbonetos leves. As olefinas formadas, então, oligomerizam para formar intermediários maiores e, posteriormente, ciclizam, formando naftenos. Todas essas reações são catalisadas por ácido e, portanto, é possível o uso de zeólitas ZSM5 neste processo. A última etapa é a conversão dos naftenos aos aromáticos correspondentes por desidrogenação²⁷. Claramente, o mecanismo destes processos no interior dos zeólitos é complexo e muitos esforços têm sido feitos no sentido de se elucidar esta questão.

Estudos mostraram que a substituição de zeólitas H-ZSM5 com pequenas

porcentagens de gálio aumenta a taxa de ativação de alcanos e a seletividade para aromáticos^{14,15,26}. Muitos trabalhos já foram feitos no sentido de se determinar a localização e o estado de oxidação do gálio na sua forma cataliticamente ativa^{12,14,17-20}. Rane et al.²⁰ demonstraram que o íon galil (Fig. 1) é mais ativo que as espécies reduzidas na desidrogenação de propano. No entanto, a barreira de ativação para sua regeneração é muito alta e, portanto, há rápida desativação do catalisador.

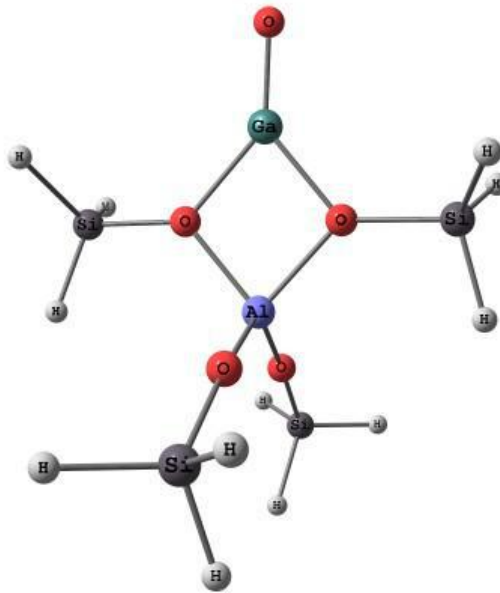


Fig.1- modelo do íon galil em aglomerado T5.

van Santen et al.¹⁸ modelaram a reação de desidrogenação de etano a eteno sobre zeólita ZSM5 modificada com gálio e concluíram que o dihidreto de gálio (Fig. 2) é a forma cataliticamente ativa de gálio mais provável e que o íon galil não pode ser o catalisador sob condições redutoras.

Meitzner et al.¹⁷ e Kazansky et al.²⁸ mostraram que o gálio está presente sob a forma Ga^+ (Fig. 3) no catalisador ativo e que esta espécie é mais estável a altas temperaturas do que o dihidreto de gálio. Porém, é importante notar que este último também é relativamente estável e que sua decomposição a Ga^+ é lenta²⁸.

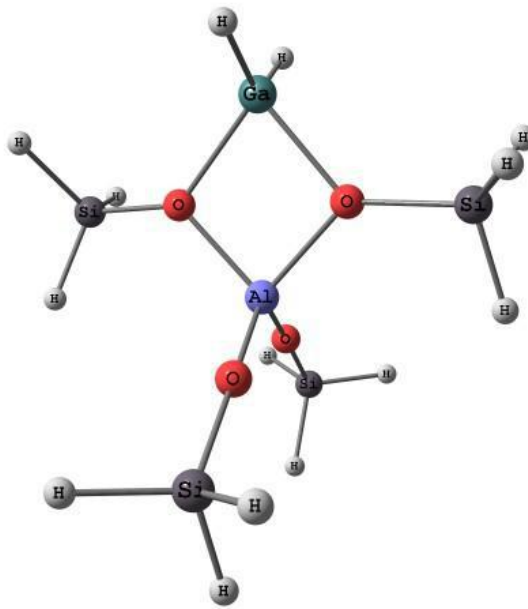


Fig. 2 – Modelo do dihidreto de gálio em aglomerado T5.

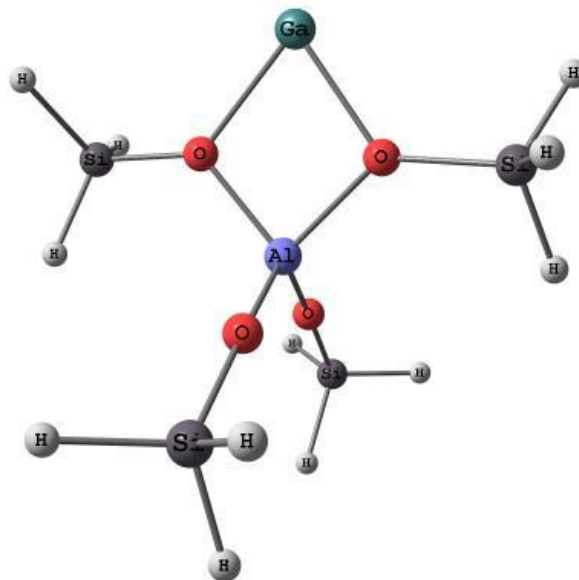


Fig. 3 – Modelo do íon Ga^+ em aglomerado T5.

Rodrigues²⁹ mostrou, através de experimentos com pulso de propano, que há um período de indução durante a ativação deste hidrocarboneto, uma vez que, inicialmente, há uma baixa taxa de produção de hidrogênio simultaneamente ao aumento da produção de propeno. Durante este período, o íon galil estaria sendo reduzido pelo hidrogênio da molécula de propano.

2. Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo estudar os aspectos termodinâmicos e mecanísticos da redução do íon galil à espécie reduzida, que, no caso, foi considerada como sendo o dihidreto de gálio, a fim de dar mais um passo no sentido da compreensão do mecanismo das reações de ativação de alcanos leves e sua posterior aromatização.

3. Métodos e Modelos

3.1 Teoria do Funcional de Densidade

Para um sistema de N elétrons, um estado eletrônico estacionário é descrito pela função de onda $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, que satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi = (\hat{T} + \hat{V} + \hat{U})\Psi = E\Psi \quad (1)$$

onde E é a energia total do sistema, T é a energia cinética, V é o potencial elétron-núcleo e U é o potencial elétron-elétron, que torna o problema de muitas partículas difícil de resolver, uma vez que não se pode separar o problema inicial em equações monoelétrônicas mais simples.

Em 1964, Hohenberg e Kohn sugeriram que a equação de Schrödinger para N elétrons, com a função de onda com 3N variáveis, pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. Eles demonstraram que, para um sistema multi-elétrônico, as propriedades do estado fundamental podem ser univocamente determinadas pela densidade eletrônica $\rho(x,y,z)$, o que implica que a energia do estado fundamental E_0 seria um funcional da densidade $E_0[\rho]$ ³⁰. Além disso, eles demonstraram que o princípio variacional se aplica à densidade eletrônica do sistema.

Sendo assim, a teoria do funcional da densidade é baseada em dois teoremas³¹:

1. O potencial externo $v(r)$ sentido pelos elétrons, num sistema de N elétrons, é um funcional único da densidade;
2. A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(r)$ exata.

Considerando a equação (1), podemos escrever:

$$E(\rho) = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2)$$

onde o termo $\langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle$ pode ser chamado de $F[\rho]$ e é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano, enquanto o termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema em questão.

Separando-se a parte coulombiana de $F[\rho]$, tem-se um termo isolado, que podemos chamar de $G[\rho]$, e também é um funcional universal.

Em 1965, Kohn e Sham³² desenvolveram uma proposta, com elétrons não interagentes, para a relação da energia do estado fundamental com a densidade eletrônica, que pode ser escrita na forma da equação:

$$E_0 = \int v(r)\rho(r)d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d\tau d\tau' + G[\rho] \quad (3)$$

onde o primeiro termo é o potencial elétron-núcleo, o segundo termo é a parte coulombiana da interação elétron-elétron e $G[\rho]$ pode ser escrito na forma:

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4)$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons, com densidade $\rho(r)$, que não interagem entre si e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca-correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(r)$ mais a correção da energia cinética. A densidade $\rho(r)$ pode ser aproximada como:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (5)$$

onde $\psi_i(r)$ são os orbitais de Kohn-Sham e não possuem qualquer significado físico, servindo apenas para propósito de cálculo da densidade eletrônica e da energia do estado fundamental.

A forma do funcional $E_{xc}[\rho]$ não é conhecida e, portanto, muitas aproximações para este termo já foram discutidas. A aproximação LDA (*local density approximation*) assume uma uniformidade na densidade de um gás de elétrons e, portanto, a energia de troca-correlação de um sistema com densidade $\rho(r)$ no ponto r seria igual à energia de troca-

correlação de um gás de elétrons uniforme. Entretanto, em sistemas reais, tal premissa não é verdadeira, o que ocasionou na proposta de uma nova aproximação, que expressa o funcional $E_{xc}[\rho]$ em função do gradiente da densidade de carga total e é conhecida como GGA (*generalized gradient approximation*).

Algumas formas para este funcional foram propostas e dentre as mais utilizadas atualmente estão os funcionais de Perdew e Wang (PW86 e PW91)³³ e de Lee, Yang e Parr (LYP)³⁴. Há ainda funcionais híbridos que misturam uma fração da troca Hartree-Fock, obtida com orbitais Kohn-Sham, no funcional de troca-correlação DFT. Alguns exemplos deste tipo de funcional são o B3LYP^{34,35} e B3PW91.

3.2 Hipersuperfície de energia potencial

A aproximação de Born-Oppenheimer permite separar os movimentos nuclear e eletrônico, baseando-se na disparidade entre a massa dos núcleos e a dos elétrons, uma vez que a primeira é muito maior que a segunda. Desta forma, torna-se possível calcular a energia eletrônica do sistema para uma dada posição nuclear, visto que a separação da função de onda total (Ψ_T) do sistema em suas componentes eletrônica ($\psi_{el.}$) e nuclear ($\psi_{nuc.}$) é, agora, viável.

$$\Psi_T = \psi_{el.} \times \psi_{nuc.}$$

Repetindo-se o procedimento para cada posição nuclear, obtém-se uma hipersuperfície de energia potencial (Fig. 4), que relaciona a energia do sistema às suas coordenadas internas.

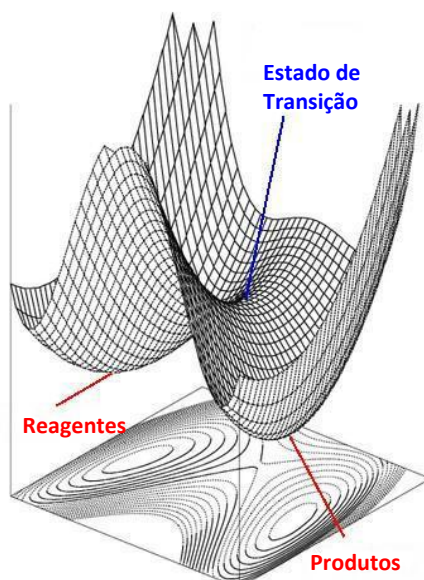


Fig. 4 – Modelo esquemático de uma hipersuperfície de energia potencial.

Nesta superfície, há pontos que são do interesse no estudo de reações químicas. Seus mínimos, por exemplo, representam pontos de equilíbrio, como reagentes e produtos de uma dada reação química. Além disso, adotando-se a teoria do estado de transição canônica convencional, o caminho de menor energia entre dois mínimos, separados por um máximo, seria o caminho de reação mais provável. Este ponto de máxima energia é chamado de ponto de sela, já que a energia é máxima ao longo de apenas uma coordenada e mínima em todas as outras. O ponto correspondente na hipersuperfície de energia livre é chamado de estado de transição.

O ponto de sela e, conseqüentemente, o estado de transição pode ser caracterizado pelas derivadas primeira e segunda da energia em relação às coordenadas nucleares. Sendo um ponto crítico na superfície de energia potencial, suas primeiras derivadas parciais serão zero, enquanto que as segundas derivadas parciais, que constituem a matriz Hessiana, seriam positivas em relação a todas as coordenadas, menos na coordenada de reação, em que o ponto de sela é um máximo. Ou seja, a matriz Hessiana apresentaria apenas um autovalor negativo.

Ao diagonalizar esta matriz, encontrando um conjunto de coordenadas em que todos os termos são zero, exceto os da diagonal, torna-se possível separar o movimento de cada oscilador associado ao sistema, uma vez que os termos cruzados são eliminados. Tais coordenadas definem os modos normais de vibração. Como a energia está relacionada à energia potencial de um oscilador harmônico unidimensional pela expressão abaixo:

$$V = \frac{1}{2} kx^2,$$

onde k é a constante de força e x o deslocamento no sentido do afastamento da posição de equilíbrio, os autovalores da matriz Hessiana estão, necessariamente, associados a k . No ponto de sela, a superfície de energia potencial tem a curvatura negativa no sentido do caminho de reação, ou seja, a força exercida sobre a massa reduzida do oscilador não é restauradora e, portanto, a constante de força neste ponto é negativa. Isto implica na aparição de uma frequência imaginária associada ao estado de transição, uma vez que a frequência de oscilação é proporcional à raiz quadrada de k .

$$\nu_{osc.} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

onde μ é a massa reduzida do oscilador.

Os processos de busca de estado de transição e otimização de geometria consistem em encontrar, numericamente, os pontos de sela e os mínimos, respectivamente, da hipersuperfície de energia potencial, caracterizando-os pelas frequências associadas aos modos normais de vibração.

3.3 Detalhes computacionais

Todos os cálculos foram realizados utilizando-se o método da teoria do funcional de densidade, já que este produz resultados razoáveis com custo computacional relativamente baixo. O funcional híbrido de troca-correlação B3LYP^{34,35} e a base LACVP foram escolhidos, uma vez que estudos teóricos prévios de reações em zeólitas modificadas com gálio utilizando esta combinação produziram uma boa descrição desses sistemas^{18,21,23}. O programa utilizado em todos os cálculos realizados foi o Jaguar v.7.6³⁶.

Todas as propriedades termodinâmicas foram calculadas a partir dos dados obtidos nos cálculos de frequência e às temperaturas de 703K e 723K, reportadas na literatura como aquelas da reação de aromatização do propano²⁹, e a 298,15K para efeito de comparação.

Para os cálculos de coordenada intrínseca de reação (IRC) foram utilizados 30 pontos, nos sentidos direto e reverso, a partir do estado de transição, com intervalo de 0.1 na coordenada de reação.

3.4 Modelos das espécies de Ga-ZSM5

Todos os mecanismos propostos para a redução do íon galil a dihidreto de gálio foram estudados com os aglomerados T5 (Figs. 1, 2 e 3) e T22 (Fig. 5).

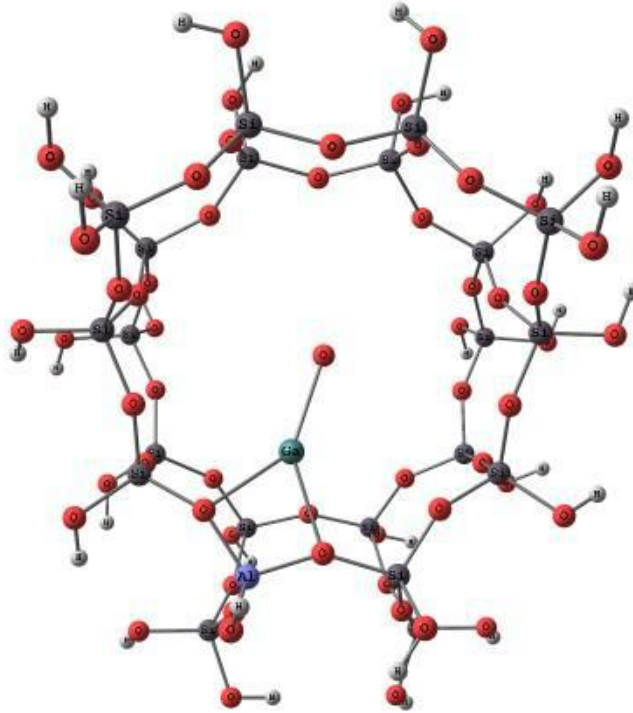
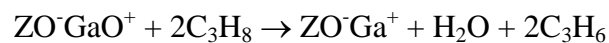


Fig. 5 – Modelo de aglomerado T22 com o íon galil.

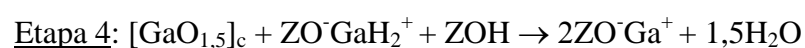
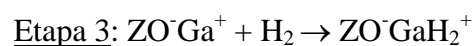
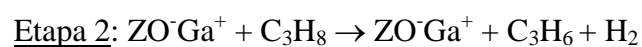
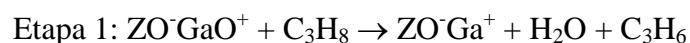
Os modelos utilizados para representação do íon galil, do dihidreto de gálio e do Ga^+ usando o aglomerado T5, estão representados nas Figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

4. Resultados e Discussão

Inicialmente, calcularam-se as energias livres de reação para a proposta de redução do íon galil por propano de Rodrigues²⁹. A reação global é dada por:



O esquema de reações abaixo “mostra a redução de *clusters* de óxido de gálio por derramamento de hidrogênio a partir de espécies Ga^+ atômicamente dispersas”²⁹:



Como, neste trabalho, o foco de estudo é a formação da espécie dihidreto de gálio, a última etapa foi desconsiderada. As energias livres de Gibbs de reação, calculadas com o aglomerado T5, estão apresentadas na Tabela 1 abaixo:

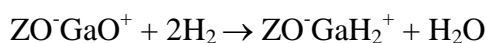
Tabela 1 – Energias livres de reação (kcal/mol), calculadas com o aglomerado T5, para a reação global, e suas três etapas, do mecanismo para redução do íon galil por propano proposto por Rodrigues²⁹.

	298,15K	703K	723K
Global	20,75	9,06	8,50
Etapa 1	-3,72	-16,85	-17,46
Etapa 2	24,62	13,25	12,69
Etapa 3	-0,14	12,65	13,28

Devido à alta deformação da cavidade zeolítica no aglomerado T22 durante a otimização de geometria do íon galil no mesmo, só foi possível calcular o ΔG de reação da etapa 3 neste caso. Os valores obtidos para tal foram de 11,68kcal/mol, 21,39kcal/mol e 21,90kcal/mol às temperaturas de 298,15K, 703K e 723K, respectivamente. Tais dados sugerem que a formação de dihidreto a partir da adição de H_2 ao íon Ga^+ é menos propícia em temperaturas mais elevadas, uma vez que o equilíbrio da reação estará mais deslocado para formação dos reagentes. Isto está de acordo com dados da literatura de que a espécie Ga^+ é mais estável a altas temperaturas do que a espécie GaH_2^+ . No entanto, uma vez formado, a decomposição do dihidreto de gálio é lenta²⁸ e, portanto, não é possível descartar a presença deste tipo de sítio a temperaturas mais altas.

Pelos valores de ΔG obtidos (Tabela 1), pode-se concluir que apenas a redução do íon galil a Ga^+ por propano, com formação de propeno e água, referente à etapa 1, é termodinamicamente favorável e, portanto, esta rota mecanística para a redução de dihidreto de gálio é pouco provável.

Sendo assim, foram propostos e investigados mecanismos em que o galil é reduzido pelo hidrogênio evanescente proveniente da reação de desidrogenação do propano em um sítio de Brønsted em uma cavidade adjacente. A reação global é dada por:



As energias livres de Gibbs obtidas para esta reação, às diferentes temperaturas, são:

Tabela 2 – ΔG de reação (kcal/mol) da reação global da redução do $ZO^{\cdot-}GaO^+$ a $ZO^{\cdot-}GaH_2^+$ por H_2 .

	298,15K	703K	723K
ΔG reação	-28,48	-17,46	-16,87

Desta forma, pode-se observar que a redução do $ZO^{\cdot-}GaO^+$ a $ZO^{\cdot-}GaH_2^+$ por hidrogênio é mais favorável do que a redução por propano em todas as temperaturas estudadas, uma vez que a diferença entre os ΔG 's, nas temperaturas de reação, é de, aproximadamente 25kcal/mol. É interessante notar que o ΔG para esta reação aumenta com o aumento da temperatura e que, portanto, a formação de dihidreto de gálio a partir da redução do galil por hidrogênio é menos favorável a valores mais elevados de temperatura.

Três mecanismos foram propostos e investigados para esta reação: um mecanismo concertado e dois em duas etapas, como apresentados a seguir.

4.1 Mecanismo concertado

No mecanismo concertado, duas moléculas de hidrogênio reagem simultaneamente com o íon galil para formar dihidreto e água. A energia de reação para este mecanismo, calculada com o aglomerado T5, é obviamente equivalente ao ΔG de reação da reação global, já que este mecanismo ocorre em apenas uma etapa, e está apresentado na Tabela 2.

Não foi possível calcular essas energias utilizando o aglomerado T22, visto que há grande deformação da cavidade zeolítica, principalmente no caso do íon galil, o que dificulta o processo de otimização da estrutura.

Não foi possível obter um estado de transição para este mecanismo com nenhum dos dois aglomerados e, portanto, não há nenhum dado concreto sobre o mesmo. No entanto, o processo de otimização de geometria dos reagentes, com o aglomerado T5, levou a formação da estrutura apresentada na Figura 6, que corresponde àquela dos produtos esperados.

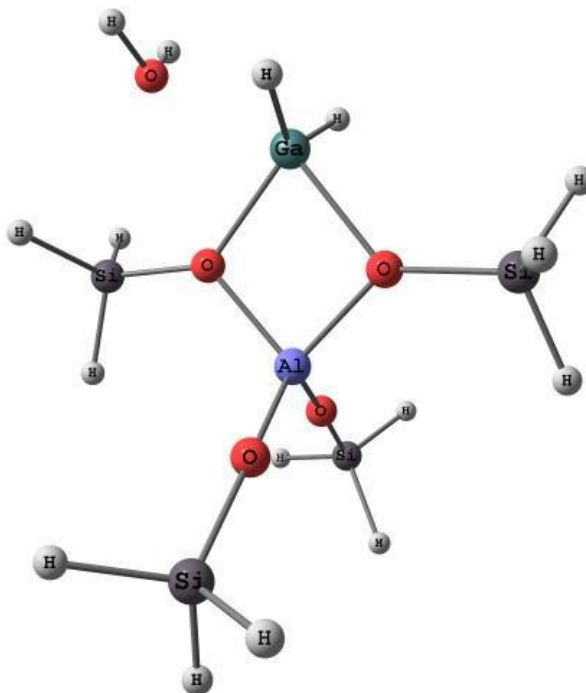


Fig. 6 – Estrutura obtida a partir da otimização de geometria dos reagentes em aglomerado T5.

4.2 Mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário I

A primeira hipótese para um mecanismo em duas etapas sugere a formação de um intermediário, cuja estrutura proposta está representada na Figura 7, a partir do galil e de uma molécula de hidrogênio. Posteriormente, a adição da segunda molécula de hidrogênio a este intermediário geraria o dihidreto de gálio e uma molécula de água.

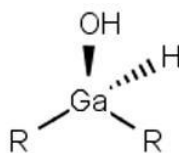
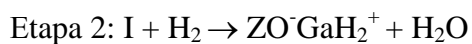


Fig. 7 – Estrutura proposta para o intermediário do mecanismo em duas etapas.



Os valores das energias livres de Gibbs, calculados em T5, para cada uma dessas etapas estão apresentados na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3 – ΔG 's de reação (kcal/mol) para as duas etapas do mecanismo com formação de um intermediário I, calculados com o aglomerado T5.

	298,15K	703K	723K
Etapa 1	-46,47	-31,71	-31,01
Etapa 2	16,98	14,25	14,15

Em todas as temperaturas, o ΔG de reação da primeira etapa é negativo e sempre maior em módulo do que o ΔG , sempre positivo, da segunda etapa da reação, em qualquer temperatura. Desta forma, há uma compensação entre as energias das duas etapas e o ΔG global da reação é negativo.

No caso do aglomerado T22, foi possível calcular a variação de energia livre de Gibbs apenas para a segunda etapa, uma vez que o íon galil causa demasiada distorção na estrutura da zeólita, impossibilitando o cálculo da energia do mesmo. Os valores obtidos para tais energias da segunda etapa da reação foram 29,83kcal/mol, 27,32kcal/mol e 27,25kcal/mol às temperaturas de 298,15K, 703K e 723K, respectivamente, e, assim como com o aglomerado T5, eles diminuem com o aumento da temperatura.

As buscas pelo estado de transição da primeira etapa não lograram êxito. No entanto, a estrutura convergiu para outra parecida com a do intermediário proposto, tanto no aglomerado T5 (Fig. 7) quanto no aglomerado T22 (Fig.8).

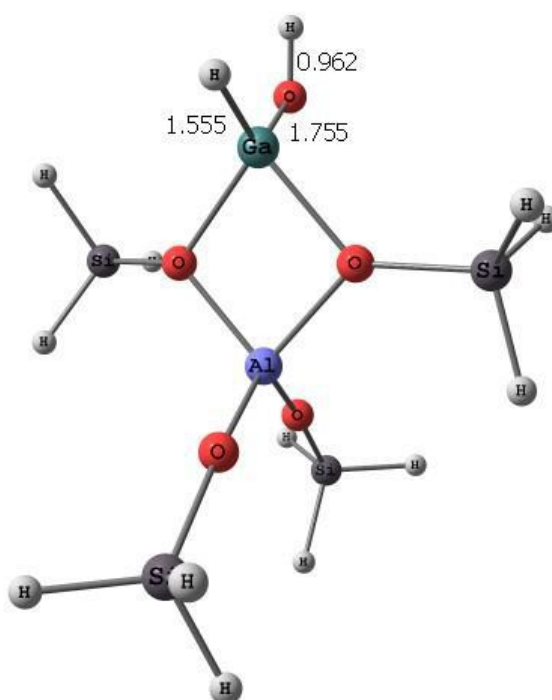


Fig. 7 – Estrutura encontrada para o intermediário de mecanismo em duas etapas para redução do ZO^-GaO^+ a $ZO^-GaH_2^+$, usando o aglomerado T5. As distâncias de ligação estão apresentadas em angstroms (Å).

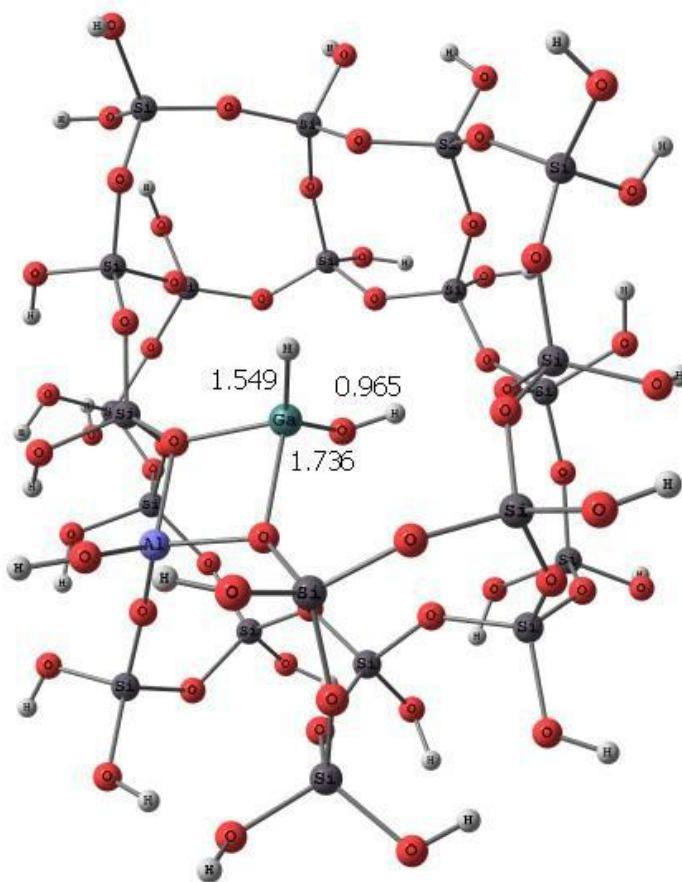


Fig. 8 - Estrutura encontrada para o intermediário de mecanismo em duas etapas para redução do ZO^-GaO^+ a $\text{ZO}^-\text{GaH}_2^+$, usando o aglomerado T22. As distâncias de ligação estão apresentadas em angstroms (Å).

Embora o mínimo de uma SEP seja caracterizado apenas por frequências positivas (vide seção 3.2), no caso de cálculos com zeólitas, podem aparecer frequências imaginárias, que são, em módulo, muito pequenas, correspondentes a vibrações da estrutura da mesma. Tais frequências podem ser desprezadas na caracterização de um mínimo em uma primeira aproximação. Este foi o caso das estruturas acima, em que apareceram duas frequências do tipo, no caso do T5, e uma frequência imaginária, no caso do T22. Desconsiderando tais valores, foi possível caracterizar as estruturas encontradas para o intermediário como mínimos na superfície de energia potencial.

Em ambos os casos, os valores obtidos para as distâncias de ligações do Ga-H e O-H são típicos para essas ligações, ou seja, aproximadamente 1,55Å para a ligação gálio-hidrogênio e 0,96Å para a ligação oxigênio-hidrogênio.

No caso da segunda etapa, foi encontrada uma estrutura para o estado de transição em ambos os aglomerados (Figs. 9 e 10), caracterizada como um ponto de sela pela presença de uma frequência imaginária nos cálculos de frequência para tais.

Valores típicos para as ligações Ga-H, H-H e O-H são 1,55Å, 0,74Å e 0,96Å, respectivamente. Observa-se que os valores de todos esses parâmetros são maiores nas estruturas obtidas para o estado de transição, como era de se esperar.

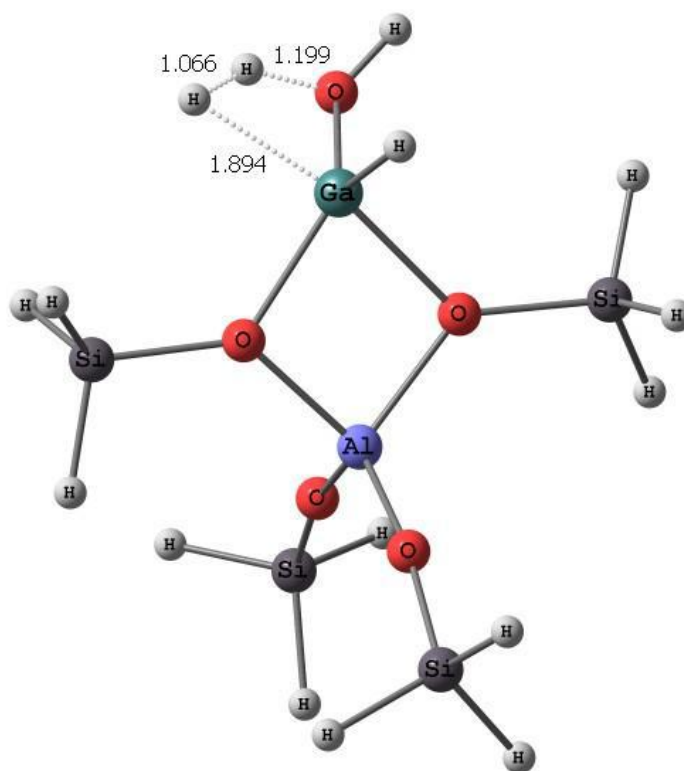


Fig. 9 – Estado de transição para a segunda etapa do mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário I, com o aglomerado T5. Distâncias de ligação em angstroms (Å).

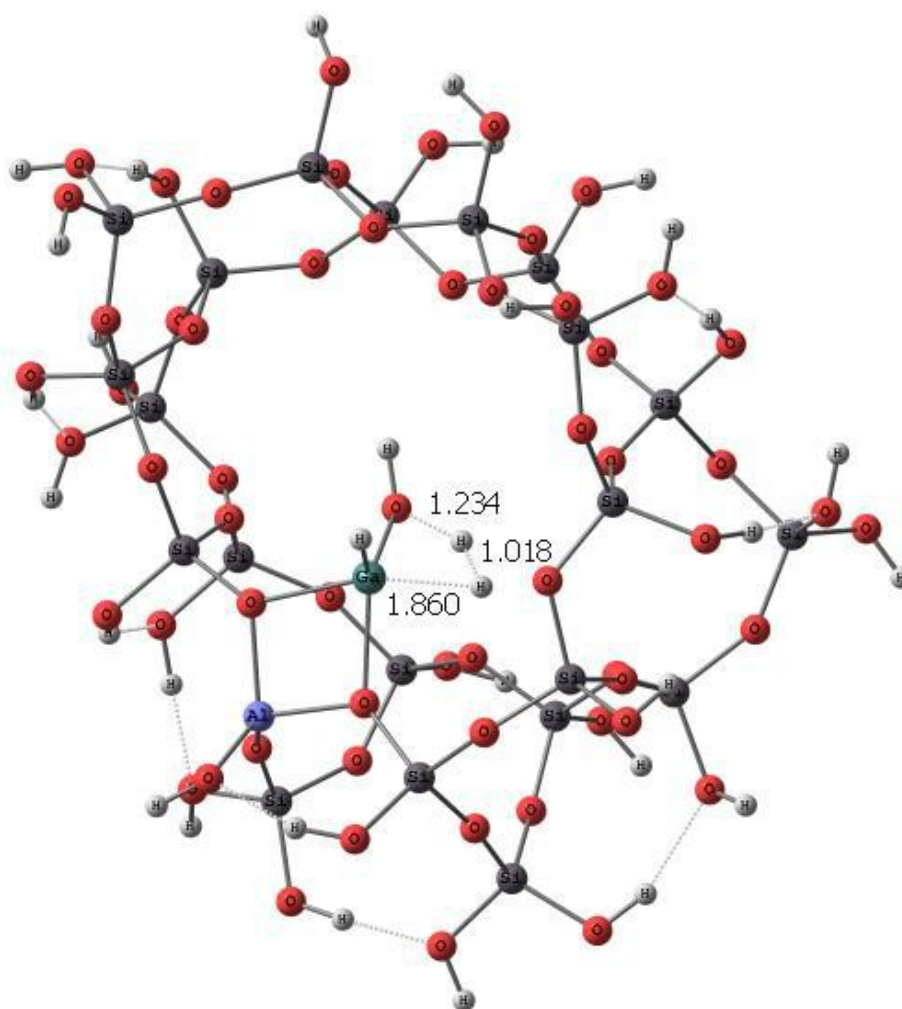


Fig. 10 – Estado de transição para a segunda etapa do mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário I, com o aglomerado T22. Distâncias de ligação em angstroms (Å).

A fim de verificar se o estado de transição encontrado correspondia àquele da reação estudada, foi calculada a coordenada intrínseca de reação com o aglomerado T5, partindo da estrutura do estado de transição e seguindo nos sentidos direto e reverso, para certificar que este levaria aos reagentes e produtos da etapa 2 deste mecanismo. O resultado deste cálculo pode ser conferido na Figura 11.

A IRC também foi calculada com o aglomerado T22, mas apenas em caráter exploratório, uma vez que não foi possível achar o mínimo de energia para a estrutura dos produtos, devido à grande deformação da estrutura zeolítica provocada pelos dipolos da molécula de água. Desta forma, não há como comparar as estruturas obtidas por este IRC com estruturas previamente obtidas para os reagentes e produtos. No entanto, o perfil obtido é

similar àquele obtido com o aglomerado T5 e o caminho nos sentidos reverso e direto parece levar a estruturas de reagentes e produtos parecidas com as obtidas em T5.

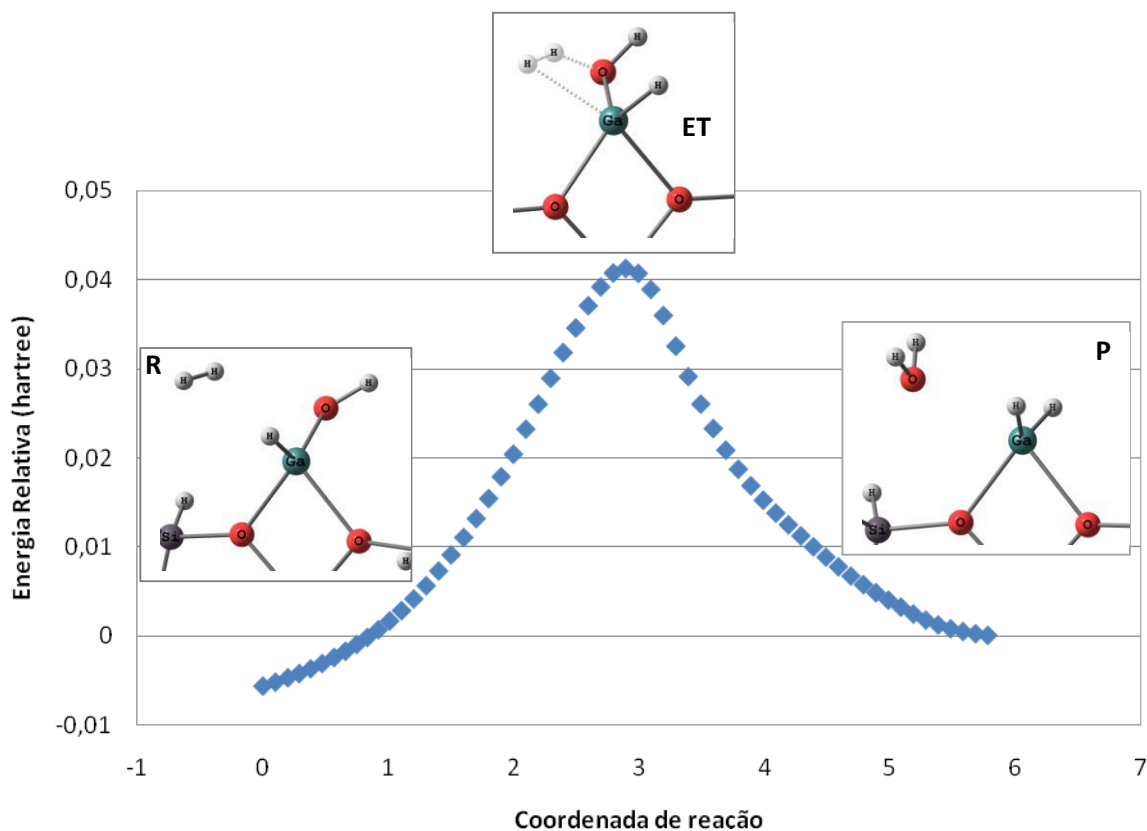


Fig. 11 – Gráfico do IRC, realizado com o aglomerado T5, a partir do estado de transição, nos sentidos direto e reverso.

Avaliando a Figura 11, é possível observar que o estado de transição, obtido com o aglomerado T5, levou à formação dos reagentes e produtos esperados, confirmando que a estrutura encontrada é, de fato, o estado de transição da segunda etapa deste mecanismo.

As energias livres de Gibbs de ativação, com correção da energia do ponto zero, para a segunda etapa da reação deste mecanismo em duas etapas, estão apresentadas na Tabela 4.

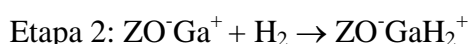
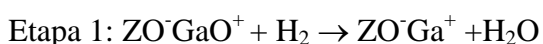
Tabela 4 – Energias de ativação (kcal/mol) para a segunda etapa do mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário I, com os aglomerados T5 e T22, em diferentes temperaturas.

	298,15K	703K	723K
T5	41,01	51,74	52,27
T22	43,99	58,75	59,52

Pode-se observar que os valores obtidos para a energia livre de ativação são altos e apresentam uma tendência a aumentar ainda mais à medida que se eleva a temperatura e quando se melhora a descrição da zeólita, fazendo com que a conversão do intermediário mais uma molécula de hidrogênio a dihidreto de gálio e água se torne mais lenta.

4.3 Mecanismo em duas etapas com formação de ZO^-Ga^+ como intermediário

A segunda hipótese sugere a redução de ZO^-GaO^+ a ZO^-Ga^+ , com formação de água, na primeira etapa e posterior formação de dihidreto de gálio pela adição de uma molécula de hidrogênio ao Ga^+ .



A Tabela 5 apresenta os valores das energias livres de Gibbs obtidos para as duas etapas, com o aglomerado T5. Note-se que a segunda etapa deste mecanismo é idêntica à terceira etapa do mecanismo proposto por Rodrigues²⁹.

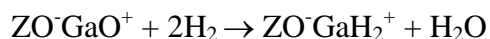
Tabela 5 - ΔG de reação (kcal/mol) para as duas etapas do mecanismo com formação de ZO^-Ga^+ como intermediário, calculadas com o aglomerado T5.

	298,15K	703K	723K
Etapa 1	-28,34	-30,10	-30,14
Etapa 2	-0,14	12,65	13,28

Assim como nos casos discutidos anteriormente e pelo mesmo motivo, com o aglomerado T22 só foi possível calcular o ΔG para a segunda etapa da reação, sendo obtidos os valores de 11,68kcal/mol, 21,39kcal/mol e 21,90kcal/mol, às temperaturas de 298,15K, 703K e 723K, respectivamente.

A partir dos resultados obtidos com o aglomerado T5, podemos dizer que à medida que a temperatura aumenta, a redução de ZO^-GaO^+ a ZO^-Ga^+ , com formação de água, torna-se mais favorável, ao passo que o inverso ocorre para a etapa de formação de $ZO^-GaH_2^+$ a partir de ZO^-Ga^+ e H_2 . Embora não tenha sido possível calcular ΔG para a segunda etapa do mecanismo (ΔG_2) com o aglomerado T22, é razoável supor que obteríamos um quadro bastante similar aos resultados com o aglomerado T5, ou seja, $\Delta G_2 > 0$, $\Delta G_1 < 0$ e $|\Delta G_1| >$

$|\Delta G_2|$ em todas as três temperaturas. Assim, embora somente a primeira etapa do mecanismo seja termodinamicamente favorável, para a reação global,



teríamos $\Delta G < 0$ em todas as temperaturas. Este resultado sugere fortemente que o mecanismo concertado, discutido anteriormente, é preferencial a este mecanismo em duas etapas.

Os cálculos de busca para o estado de transição da etapa 1 e da etapa 2 não tiveram êxito e, portanto, não há dados concretos sobre este mecanismo. Com o aglomerado T22, durante o processo de otimização de geometria dos reagentes da primeira etapa foi possível observar a formação de ZO^-Ga^+ e água. Porém, não foi possível encontrar um mínimo de energia para esta estrutura, visto que os dipolos pronunciados da molécula de água causaram excessiva distorção da cavidade da zeólita, impedindo a minimização energética da mesma. Desta forma, esta estrutura não será apresentada aqui. O mesmo não foi observado no aglomerado T5.

Não é possível estabelecer uma comparação entre os diferentes mecanismos propostos, pois não se obtiveram dados mecanísticos suficientes para tal. No entanto, pode-se observar que a formação do sítio ZO^-Ga^+ a partir da redução do ZO^-GaO^+ por hidrogênio é mais favorável do que a formação do sítio $\text{ZO}^-\text{GaH}_2^+$, em todas as temperaturas estudadas, uma vez que o ΔG de reação no primeiro caso é mais negativo do que o do segundo caso (vide Tabelas 2 e 5). Porém, seguindo o mesmo raciocínio, a formação do intermediário da primeira hipótese para o mecanismo em duas etapas é ligeiramente mais favorável do que a formação de ZO^-Ga^+ (vide Tabela 3).

Há algumas possibilidades para o fracasso nos cálculos de busca do estado de transição. Por exemplo: a) o tamanho dos aglomerados e/ou o nível de cálculo utilizado não são suficientes para descrever corretamente esses estados de transição ou b) certas regiões da superfície de energia potencial não foram devidamente exploradas.

Particularmente, os fracassos obtidos em alguns dos cálculos com o aglomerado T22 sugerem que este tamanho de aglomerado não é adequado para estudar sistemas como estes apresentados neste trabalho, uma vez que ele apresenta demasiada distorção frente a algumas

estruturas introduzidas na cavidade zeolítica. Sendo assim, seria interessante repetir os cálculos aqui realizados com um aglomerado maior, que seja capaz de manter sua forma e que represente mais realisticamente a estrutura da zeólita.

5. Conclusões

- A formação de dihidreto de gálio a partir de Ga^+ e H_2 é menos favorável a altas temperaturas, mas não se pode descartar a presença de sítios $\text{ZO}^-\text{GaH}_2^+$, visto que a decomposição do mesmo é lenta²⁸.
- O mecanismo proposto por Rodrigues²⁹ para a redução do íon galil por propano é pouco provável, uma vez que o ΔG de reação global é positivo e apenas a etapa de redução do ZO^-GaO^+ a ZO^-Ga^+ pelo propano é termodinamicamente favorável.
- A hipótese de redução do íon galil por hidrogênio evanescente proveniente da desidrogenação do propano em sítio adjacente é plausível, já que a reação global para este caso apresenta energia livre de Gibbs de reação negativa em todas as temperaturas estudadas, embora ela aumente com a mesma.
- Da mesma forma, o mecanismo concertado é provável, visto que seu ΔG de reação é equivalente ao da reação global e a minimização da energia de seus reagentes dentro da cavidade da zeólita levou à formação dos produtos esperados, em aglomerado T5.
- Em ambas as propostas para os mecanismos em duas etapas, o ΔG de reação da primeira etapa, ΔG_1 , é negativo, o da segunda etapa, ΔG_2 , é positivo e menor do que ΔG_1 em valor absoluto.
- As estruturas encontradas para o estado de transição correspondem, de fato, às da segunda etapa do mecanismo em duas etapas com formação de um intermediário I, como confirmado pelos cálculos de IRC, que geraram os reagentes e produtos esperados para tal reação.
- No mecanismo em duas etapas com formação de ZO^-Ga^+ como intermediário, a redução do ZO^-GaO^+ a ZO^-Ga^+ é favorável, especialmente a temperaturas mais elevadas.
- Comparando a redução do íon galil por hidrogênio, a formação do intermediário da primeira hipótese do mecanismo em duas etapas é mais favorável, em todas as temperaturas, do que a formação de ZO^-Ga^+ e $\text{ZO}^-\text{GaH}_2^+$, mas a formação do primeiro ainda é mais favorável que a

do segundo.

- O aglomerado T22 não é adequado para o estudo destes sistemas, uma vez que apresenta demasiada distorção em cálculos dos tipos realizados neste trabalho.

6. Perspectivas

- A utilização de um aglomerado maior, que não distorça muito, é interessante, a fim de se obter uma melhor descrição da zeólita e, conseqüentemente, dos processos estudados.

- Uma vez completados os dados mecanísticos de todas as rotas propostas, dar seqüência ao estudo daquela mais provável.

7. Referências Bibliográficas

1. GUISET, M.; RIBEIRO, F.R. *Zeólitos - Um Nanomundo a Serviço da Catálise*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 2004.
2. DAVIS, M.E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1675-1683.
3. DAVIS, M.E.; ZONES, S.I. *Solid State and Material Science* **1996**, 1, 107-117.
4. VAN SANTEN, R.A.; KRAMER, G.J. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 637-660.
5. LÖWENSTEIN, E. *An Mineral* **1954**, 39, 92.
6. ARGAUER, R.J.; LANDOLT, G.R. *Crystalline Zeolite ZSM-5 and method of preparing the same*. US Patent 3,702,886. 1972.
7. SHIRAZI, L.; JAMSHIDI, E.; GASHEMI, M.R. *Cryst. Res. Technol.* **2008**, 43, 1300-1306.
8. RENZO, F.D.; FAJULA, F. *Zeolites and Mesoporous Materials: Progress and Prospects*. Capítulo "Introduction to molecular sieves: trends of evolution of the zeolite community". Volume 157. ČEJKA, J.; VAN BEKKUM, H. (Ed.). Elsevier. Amsterdam, 2005.
9. MIGNONI, M.L.; DETONI, C.; PERGHER, S.B.C. *Química Nova* **2007**, 30, 45-48.
10. FOLETTO, E.L.; KUHNEN, N.C.; JOSÉ, H.J. *Cerâmica* **2000**, 46, 210-213.
11. CHOUDHARY, V.R.; KINAGE, A.; SIVADINARAYANA, S.; GUISET, M. *Journal of Catalysis* **1996**, 158, 34-50.
12. TAKEGUCHI, T.; KIM, J.B.; KANG, M.; INUI, T.; CHEUH, W.T.; HALLER, G.L. *Journal of Catalysis* **1998**, 175, 1-6.
13. LAHN, H.D.; TUAN, V.A.; KOSSLICK, H.; PARLITZ, B.; FRICKE, R.; VÖLTER, J. *Appl. Catal. A* **1993**, 103, 205-222.
14. BRABEC, L.; JESCHKE, M.; KLIK, R.; MEUSINGER, J. *Appl. Catal. A* **1998**, 167, 309-320.
15. IGLESIA, E.; BAUMGARTNER, J. E.; PRICE, G.L. *Journal of Catalysis* **1992**, 134, 549-571.
16. PRICE, G.L.; KANAZIREV, v.; DOOLEY, K.M.; HART, V.I. *Journal of Catalysis* **1998**, 173, 17-27
17. MEITZNER, G.D.; IGLESIA, E.; BAUMGARTNER, J.E.; HUANG, E.S. *Journal of Catalysis* **1993**, 140, 209-225.
18. VAN SANTEN, R.A.; FRASH, M.V. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 2468-2475.
19. HENSEN, E.M.; GARCÍA-SANCHEZ, M.; RANE, N; VAN SANTEN, R.A. *Catalysis Letters* **2005**, 101, 1-2.

20. RANE, N; OVERWEG, A.R.; KAZANSKY, V.B.; VAN SANTEN, R.A.; HENSEN, E.J.M. *Journal of Catalysis* **2006**, 239, 478-485.
21. PIDKO, E.A.; KAZANSKY, V.B.; HENSEN, E.J.M.; VAN SANTEN, R.A. *Journal of Catalysis* **2006**, 240, 73-84.
22. PIDKO, E.A.; HENSEN, E.J.M.; VAN SANTEN, R.A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 13068-13075.
23. PEREIRA, M.S.; NASCIMENTO, M.A.C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3231-3238.
24. MÉRIAUDEAU, P.; ABDUL-HAMID, S.B.; NACCACHE, C. *Appl. Catal.* **1991**, 73, L13.
25. DOOLEY, K.M.; CHANG, C.; PRICE, G.L. *Appl. Catal. A* **1992**, 84, 17-30.
26. MOWRY, J.R.; MARTINDALE, D.C.; HALL, P.H. *Arab. J. Sci. Eng.* **1985**, 10, 36.
27. ZHOU, L. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. Capítulo 2.4. UOP LLC. Des Plaines, Illinois, 2004.
28. KAZANSKY, V.B.; SUBBOTINA, I.R.; VAN SANTEN, R.A.; HENSEN, E.J.M. *Journal of Catalysis* **2004**, 227, 263-269.
29. RODRIGUES, V.O. *Estudo das Reações de Aromatização do Propano em Catalisadores de Gálio Suportados em Zeólitas ZSM5*. Tese de Doutorado. UFRJ. Rio de Janeiro, 2010.
30. HOHENBERG, P.; KOHH, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
31. VIANNA, J.D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional*. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2004.
32. KOHN, W.; SHAM, L. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
33. PERDEW, J.P.; WANG. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
34. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
35. BECKE, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
36. Jaguar 7.6, Schrödinger Inc. Portland, OR, 2011.