

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Bruna Nádía Neves da Silva**

**Investigação estrutural e aplicações de silicatos lamelares do tipo Magadiita a partir de cálculos *ab initio* baseados na DFT.**

Juiz de Fora

2022

**Bruna Nádia Neves da Silva**

**Investigação estrutural e aplicações de silicatos lamelares do tipo Magadiita a partir de cálculos *ab initio* baseados na DFT.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.  
Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora

2022

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Bruna Nádia Neves da.

Investigação estrutural e aplicações de silicatos lamelares do tipo Magadiita a partir de cálculos ab initio baseados na DFT. / Bruna Nádia Neves da Silva. -- 2022.

112 f.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

1. Magadiita. 2. Elucidação Estrutural. 3. Tratamento térmico. 4. Troca iônica. 5. Cálculos DFT. I. Leitão, Alexandre Amaral, orient. II. Título.

**Bruna Nádia Neves da Silva**

Investigação estrutural e aplicações de silicatos lamelares do tipo Magadiita a partir de cálculos *ab initio* baseados na DFT

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Aprovada em 28 de junho de 2022.

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão** - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt**  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

**Profa. Dra. Deyse Gomes da Costa**  
Universidade Federal de Viçosa

**Prof. Dr. Gustavo Fernandes de Souza Andrade**  
Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Luiz Antônio Sodré Costa**  
Universidade Federal de Juiz de Fora





Documento assinado eletronicamente por **Glauco Favilla Bauerfeldt, Usuário Externo**, em 28/06/2022, às 12:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Fernandes Souza Andrade, Professor(a)**, em 28/06/2022, às 12:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Amaral Leitao, Professor(a)**, em 28/06/2022, às 12:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Antonio Sodre Costa, Professor(a)**, em 28/06/2022, às 12:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Deyse Gomes da Costa, Usuário Externo**, em 28/06/2022, às 12:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0840166** e o código CRC **D96B9A47**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Josely e Humberto; irmãos, Carla e Hugo; equipe de pesquisa; colaboradores e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guiado nessa caminhada, abrindo os horizontes acadêmicos numa nova Universidade Federal com a luz, proteção e sabedoria do dia-a-dia. Agradeço aos meus pais Humberto e Josely pelo apoio incondicional, incentivo pessoal e exemplo de dedicação que adquiri em todas as minhas escolhas acadêmicas, desde a graduação em Química na UFV até a pós-graduação na UFJF. Aos meus irmãos Carla e Hugo pela paciência e carinho em todos os momentos dessa trajetória. À minha Tia Hilda, que reside em Juiz de Fora, pela acolhida nos finais de semana em sua casa.

Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre A. Leitão por ter me acolhido e aceito como sua orientanda, na qual tive a oportunidade de amadurecer o meu gosto pela química teórica. Agradeço também à Prof<sup>a</sup>. Dra. Heloíse O. Pastore, a principal colaboradora experimentalista desta tese, que foi construída somente graças aos seus conhecimentos e ampla experiência na área. Sou muito grata por todos os ensinamentos recebidos que contribuíram para o meu crescimento profissional até então. Agradeço aos integrantes que convivi no GFQSI durante o meu doutoramento (GP, Viviane, Florence, Carla Grijó, Carla Vieira, Anna C., Sérgio, Pedro, Juliana, Camila, Larissa, Inna, Marcio, Monize, Isabelle, Giullia) pelo espírito de equipe, companheirismo e dedicação mútua no trabalho. Também agradeço ao Prof. Dr. Fernando Júnior Quites (*in memoriam*) pela oportunidade de convivência que serviu de inspiração para prosseguir na caminhada.

Meus sinceros agradecimentos também aos amigos de Viçosa e Juiz de Fora (em especial Fernanda, Gisele, Nathan, Tamires, Frans, Marina, Renan) que estiveram presentes, embora distantes fisicamente. Vocês sempre presenciaram meu dia-a-dia com o apoio, carinho e alegria, cada um à sua maneira, e hoje celebraram minha nova vitória acadêmica. Obrigada a todos os demais professores da Pós-Graduação em Química da UFJF e aos funcionários do Departamento de Química que fizeram parte da construção da minha carreira. Agradeço também à Universidade Federal de Juiz de Fora, pela oportunidade de ingresso na PPG e pela estrutura física oferecida. Obrigada às agências de fomento em pesquisa pelos recursos financeiros (CAPES, FAPEMIG e Cnpq) e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais.

Gratidão a todos!

## RESUMO

A Na-Magadiita ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) é um silicato lamelar hidratado formada por lamelas de siloxanos ( $\text{SiO}_4$ ) e silanóis/silanolatos ( $\text{SiO}_3\text{OH}/\text{SiO}_3\text{O}^-$ ) neutralizadas por cátions de sódio hexacoordenados com moléculas de água. Este sólido é muito conhecido por produzir materiais modificados para uso em adsorventes de gases poluentes e/ou catalisadores. Sua estrutura passou muito tempo sem elucidação estrutural e várias propostas foram, sem sucesso, sugeridas na literatura. Assim, o objetivo principal desta tese é apresentar a investigação estrutural Na-magadiita, descrita recentemente através do refinamento de Rietveld da difração de elétrons 3D aliado aos cálculos DFT apresentados neste trabalho. A estrutura do refinamento experimental foi otimizada em suas geometrias, mantendo o padrão de picos principais no DRX. A região interlamelar mostrou duas posições de águas (axiais e equatoriais) coordenadas ao sódio, com ligações de hidrogênio com os oxigênios da lamela de 1,8 Å e 2,0 Å, respectivamente, e interações distintas confirmadas pela densidade de carga. Espectros simulados de RMNES corroboraram os dados experimentais quanto aos sítios  $\text{Q}^3$  (-95,0 ppm) e  $\text{Q}^4$  (-105,0 a -114,0 ppm) para o núcleo de  $^{29}\text{Si}$ , sinal de geometria octaédrica (0,0 ppm) no núcleo  $^{23}\text{Na}$ , e sinais relativos à água (3,0 a 10,0 ppm) diferenciados dos grupos silanol (15,0 ppm) no núcleo  $^1\text{H}$ . Em seguida, foram realizadas análises termodinâmicas de três etapas de calcinação deste sólido. A desidratação da região interlamelar mostrou duas curvas distintas para Gibbs, em que  $\Delta G^\circ < 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  com a saída de  $\text{H}_2\text{O}$  axial a partir de 32 °C, enquanto  $\Delta G^\circ < 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  equatorial a partir de 150 °C. Para ambas, as curvas de entalpia mostraram reações endotérmicas. Na segunda etapa, a curva de Gibbs sugeriu que o silicato de sódio zeolítico é termodinamicamente mais favorável em relação à zeólita  $\text{Si}_{14}\text{O}_{28}$  durante a condensação das lamelas. As etapas finais mostraram  $\Delta G^\circ < 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para formar silicato de sódio e quartzo. Na última parte, foram avaliados os modelos de troca catiônica: K-, Ca- e Mg-magadiita. A região interlamelar de cada material otimizado mostrou comportamento de águas semelhantes à forma sódica, reproduzindo mesmo padrão de picos de DRX em 25° – 30° em  $2\theta$ . Cátions bivalentes apresentaram maior interação água-lamela e menor comprimento de ligação coordenada, comparado a  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ . Bandas distintas relativo aos movimentos de águas equatoriais e axiais no infravermelho sugeriram que, nas isotermas de adsorção experimentais, as primeiras coordenações ao redor do cátion desidratado acontecem em águas axiais e, somente após o preenchimento da esfera de hidratação, posições equatoriais são identificadas na estrutural final.

Palavras-chave: Magadiita. DFT. Elucidação estrutural.

## ABSTRACT

Na-Magadiite ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) is a hydrous layered silicate formed by layers of siloxanes ( $\text{SiO}_4$ ) and silanols/silanolates ( $\text{SiO}_3\text{OH}/\text{SiO}_3\text{O}^-$ ) neutralized by sodium cations hexacoordinated with water molecules. This solid is well known for producing modified materials for use in polluting gas adsorbents and/or catalysts. Its structure has been without structural elucidation for a long time and several proposals have been unsuccessfully suggested in the literature. Thus, the main objective of this thesis is to present the structural investigation Na-magadiite, recently described through the Rietveld refinement of 3D electron diffraction combined with the DFT calculations of this work. The crystallographic data from the experimental refinement were optimized in their geometries and the main peaks in the XRD patterns were maintained after the calculation. The analysis of the interlayer region showed two positions of coordinated water molecules (axial and equatorial). The hydrogen bonds with oxygen atoms in the layer were 1.8 Å and 2.0 Å, respectively, and distinct interactions were confirmed by the charge density. Simulated RMNES spectra corroborated the experimental data regarding the  $\text{Q}^3$  (-95.0 ppm) and  $\text{Q}^4$  (-105.0 to -114.0 ppm) sites for the  $^{29}\text{Si}$  nucleus; octahedral geometry signal (0.0 ppm) in the  $^{23}\text{Na}$  nucleus; and signals related to water molecules (3.0 to 10.0 ppm) and silanol groups (15.0 ppm) in the  $^1\text{H}$  nucleus. The thermodynamic analysis of three steps of calcination of this solid were performed. The dehydration of the interlayer region showed two distinct line graphics for Gibbs, in which  $\Delta G^\circ < 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  with axial  $\text{H}_2\text{O}$  leaving from 32 °C, while  $\Delta G^\circ < 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  for equatorial  $\text{H}_2\text{O}$  molecules from of 150°C. For both, the enthalpy curves showed endothermic reactions. In the second step, the Gibbs curve suggested that zeolitic sodium silicate is thermodynamically more favorable in relation to  $\text{Si}_{14}\text{O}_{28}$  zeolite during layer condensation. The final step showed  $\Delta G^\circ < 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  to form sodium quartz silicate. In the last part, the cation-exchanged models were evaluated: K-, Ca- and Mg-magadiite. The interlayer region of each optimized material showed water behavior similar to the sodium form, leading to the same XRD pattern peaks at 25° – 30° in  $2\theta$ . Bivalent cations showed higher water-layer interaction and lower coordinated bond length compared to  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$ . Distinct bands related to equatorial and axial water movements in the infrared spectra suggested that, in experimental isotherms of adsorption, the first coordination around the dehydrated cation occurred by axial waters molecules and, only after filling the hydration sphere, equatorial positions are identified in the final structure.

Keywords: Magadiite. DFT. Structural elucidation.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Esquema da a) Na-magadiita e b) H-magadiita.....  | 12 |
| Figura 2 - Estrutura a H-magadiita proposto por Rojo.....  | 15 |
| Figura 3 - Estrutura a H-magadiita proposta por Pinnavaia et al., 1986.....  | 15 |
| Figura 4 - Estrutura a H-magadiita proposta por Brandt et al., 1988.....   | 16 |
| Figura 5 - Estrutura a H-magadiita proposta por Garcés et al., 1988.....   | 17 |
| Figura 6 - Estrutura a H-magadiita proposta por Almond et al., 1996.....   | 18 |
| Figura 7 - Estrutura da Na-magadiita proposta por Ide et al., 2018.....  | 19 |
| Figura 8 - Estrutura da Na-magadiita proposta por Krysiak et al., 2021.....  | 20 |
| Figura 9 - Publicações de 1995 a 2021 contendo “magadiite” no banco de dados do (a) ScienceDirect e (b) Web of Science. (Data da busca: 28 de maio de 2021).....   | 21 |
| Figura 10 - Magadiitas usadas como removedor de poluentes ambientais.....  | 23 |
| Figura 11 - Ciclo de autoconsistência.....   | 32 |
| Figura 12 - Função de onda de todos os elétrons (tracejado azul) e pseudofunção escrita por pseudopotencial (linha vermelha).....  | 40 |
| Figura 13 - Correlação entre deslocamento químico isotrópico experimental ( $\delta_{iso}$ ) e blindagem química isotrópica calculada ( $\sigma_{calc}$ ) para os núcleos de $^{23}\text{Na}$ , $^{29}\text{Si}$ e $^1\text{H}$ .....                            | 49 |
| Figura 14 - Estrutura otimizada da Na-magadiita por cálculo DFT.....   | 52 |
| Figura 15 - Comparação de DRX: refinamento de Rietveld (azul) e simulação DFT (vermelho). (u. a. = unidade arbitrária).....  | 54 |
| Figura 16 - Sobreposição atômica das duas estruturas da Na-magadiita (sem hidrogênio) no planos a) <i>cb</i> , b) <i>acb</i> e c) <i>ac</i> : Refinamento de Rietveld (vermelho) e após otimização DFT (azul).....   | 55 |
| Figura 17 - Região interlamelar otimizada da Na-magadiita, (a) Ligações de hidrogênio e (b) coordenação octaédrica do sódio.....   | 56 |
| Figura 18 - Espectros de RMNES experimental e simulado dos núcleos de (a) $^{23}\text{Na}$ , (b) $^{29}\text{Si}$ , (c) $^1\text{H}$ e (d) ligações de hidrogênio de grupos silanóis/silanolatos da Na-magadiita.....  | 58 |
| Figura 19 - Diferença da densidade de carga entre as lamelas (a) e as águas equatoriais ( $\text{H}_2\text{O}_{eq}$ ) (b) e as águas axiais ( $\text{H}_2\text{O}_{ax}$ ). O aumento da carga é indicado pelos lobos verdes e o decaimento, nos lobos azuis..... | 60 |
| Figura 20 - Densidade de Estados Projetada da Na-magadiita (Energia de Fermi foi normalizada em 0,0 eV) (u. a. = unidade arbitrária).....  | 61 |
| Figura 21- Análise experimental de TG (verde) e DTA (azul) da Na-magadiita.....  | 62 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 22 - a) Energia livre de Gibbs padrão e b) Entalpia padrão da calcinação completa da Na-magadiita em função da temperatura.....   | 63 |
| Figura 23 - Estruturas otimizadas das magadiitas a) $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , b) $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e c) $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ .....                            | 64 |
| Figura 24 - DRX experimental e simulado das Na-magadiitas. (u. a. = Unidade arbitrária)....  | 65 |
| Figura 25 - a) Energia livre de Gibbs padrão e b) Entalpia padrão das reações de desidratação da Na-magadiita em função da temperatura.....  | 67 |
| Figura 26 - Energia livre de Gibbs padrão e Entalpia padrão das reações de desidratação da Na-magadiita, em função da temperatura, usando PBE-D3.....  | 68 |
| Figura 27 - Espectros de RMNES simulados dos núcleos de $^{29}\text{Si}$ da a) $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , b) $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e c) $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ ..... | 70 |
| Figura 28 - Estruturas otimizadas dos modelos intermediários a) $\text{Si}_{14}\text{O}_{28}$ e b) $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ .....  | 71 |
| Figura 29 - DRX's simulados dos intermediários da Na-magadiita.....  | 72 |
| Figura 30 - a) Energia livre de Gibbs e b) Entalpia de formação dos intermediários, a partir da Na-magadiita desidratada, em função da temperatura.....  | 73 |
| Figura 31 - a) Energia livre de Gibbs e b) Entalpia de formação da decomposição final da Na-magadiita, em função da temperatura.....   | 74 |
| Figura 32 - Espectros de infravermelho simulados das Na-magadiitas a) $3800\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ , b) $1750\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ e c) $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . (u. a. = unidade arbitrária).....  | 76 |
| Figura 33 - Termogravimetria experimental e teórica da Na-magadiita hidratada.....   | 78 |
| Figura 34- Modelos otimizados (geometria tetraédrica) da a) K-magadiita, b) Mg-magadiita e c) Ca-magadiita.....  | 79 |
| Figura 35 - Modelos otimizados (geometria octaédrica) da a) Na-magadiita, b) K-magadiita, c) Mg-magadiita e d) Ca-magadiita.....   | 80 |
| Figura 36 - DRX's simulados das estruturas M-magadiitas. (u. a. = unidade arbitrária).....   | 83 |
| Figura 37 - Ligações de hidrogênio das regiões interlamelares da (a) Na-magadiita, (b) K-magadiita, (c) Mg-magadiita e (d) Ca-magadiita.....   | 85 |
| Figura 38 - Diferença de densidade de carga entre águas axiais/equatoriais e as lamelas das (a, b) Na-, (c, d) K-, (e, f) Ca- e (g) Mg-magadiita. O aumento e a perda das densidades de carga estão em amarelo e azul, respectivamente.....  | 86 |
| Figura 39 - Densidade de estados projetada de (a) Na-magadiita, (b) K-magadiita, (c) Ca-magadiita e (d) Mg-magadiita. A energia de Fermi foi normalizada em zero.....  | 87 |
| Figura 40 - RMNES simulados do núcleo de $^{29}\text{Si}$ de (a) Na-magadiita, (b) K-magadiita, (c) Ca-magadiita e (d) Mg-magadiita.....   | 89 |

Figura 41 - Espectros de infravermelho simulados das magadiitas a) 3800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , b) 1750-1500  $\text{cm}^{-1}$  e c) 1400-400  $\text{cm}^{-1}$  (u. a. = unidade arbitrária).....90



## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 1 - Parâmetros experimentais e teóricos de RMNES dos núcleos $^{23}\text{Na}$ , $^{29}\text{Si}$ , e $^1\text{H}$ de sistemas de referências de estruturas conhecidas..... | 48  |
| Tabela 2 - Parâmetros estruturais dos modelos de Na-magadiita.....  | 53  |
| Tabela 3 - Ligações químicas e ângulos das esferas de hidratação $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]$ da Na-magadiita.....   | 57  |
| Tabela 4 - Parâmetros de RMNES do núcleo de $^{23}\text{Na}$ da Na-magadiita.....   | 58  |
| Tabela 5 - Parâmetros de rede dos modelos otimizados das Na-magadiitas.....   | 64  |
| Tabela 6 - Assinalamentos ( $h k l$ ) dos picos principais de DRX de Na-magadiitas.....   | 65  |
| Tabela 7 - Assinalamentos experimentais ( $h k l$ ) do DRX in situ em alta temperatura das Na-magadiitas. <sup>f</sup> .....  | 66  |
| Tabela 8 - Energias eletrônicas de dessorção das etapas de desidratação da Na-magadiita usando os funcionais PBE e PBE-D3.....  | 68  |
| Tabela 9 - Parâmetros de RMNES calculados dos núcleos de $^{29}\text{Si}$ e $^{23}\text{Na}$ da Na-magadiita.....   | 69  |
| Tabela 10 - Parâmetros otimizados dos modelos intermediários da Na-magadiita.....   | 72  |
| Tabela 11 - Assinalamentos dos principais modos vibracionais calculados de Na-magadiitas.....   | 76  |
| Tabela 12 - Energias eletrônicas das M-magadiitas otimizadas em diferentes geometrias.....  | 81  |
| Tabela 13 - Parâmetros estruturais dos modelos otimizados das M-magadiitas.....   | 82  |
| Tabela 14 - Assinalamentos ( $hkl$ ) dos picos principais de DRX das M-magadiitas.....  | 83  |
| Tabela 15 - Valores médios das ligações coordenadas cátion-água nas M-magadiitas.....   | 85  |
| Tabela 16 - Parâmetros $\sigma_{\text{iso}}$ e $\delta_{\text{iso}}$ calculados dos núcleos de $^{29}\text{Si}$ de magadiitas.....  | 88  |
| Tabela 17 - Assinalamentos dos principais bandas calculadas das M-magadiitas.....   | 92  |
| Tabela 18 - Potenciais Termodinâmicos ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para as reações de troca catiônica Na-magadiita $\rightarrow$ M-magadiita a 298,15 K.....               | 93  |
| Tabela 19 – Parâmetros de rede e posições atômicas otimizadas da Na-magadiita.....  | 103 |
| Tabela 20 – Parâmetros de rede e posições atômicas otimizadas das Na-magadiitas obtidas por tratamento térmico.....   | 105 |
| Tabela 21 – Parâmetros de rede e posições atômicas otimizadas das $\text{M}^{+n}$ -magadiitas.....  | 109 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|        |   |
|--------|---|
| ABO    | <i>Aproximação de Born-Oppenheimer</i>                |
| CCDC   | <i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>         |
| DFT    | <i>Density Functional Theory</i>                      |
| DFT-D3 | <i>Density Functional Theory with Dispersion</i>      |
| DFPT   | <i>Density Functional Perturbation Theory</i>         |
| DOS    | <i>Density of States</i>                              |
| DRX    | <i>Difração de raios X</i>                            |
| DTA    | <i>Differential thermal analysis</i>                  |
| FT-IR  | <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>        |
| FWHM   | <i>Full width at half maximum</i>                     |
| GIPAW  | <i>Gauge Augmented Plane Wave</i>                     |
| GGA    | <i>Generalized Gradient Approximation</i>             |
| PAW    | <i>Projected Augmented Wave</i>                       |
| PBE    | <i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>                         |
| pDOS   | <i>Projected Density of States</i>                    |
| PP     | <i>Pseudopotenciais</i>                               |
| RMNES  | <i>Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido</i> |
| TG     | <i>Thermogravimetry</i>                               |
| USPP   | <i>Ultrasoft Pseudopotentials</i>                     |
| VdW-DF | <i>Van der Waals Density Functional</i>               |
| ZPE    | <i>Zero Point Energy</i>                              |

## SUMÁRIO

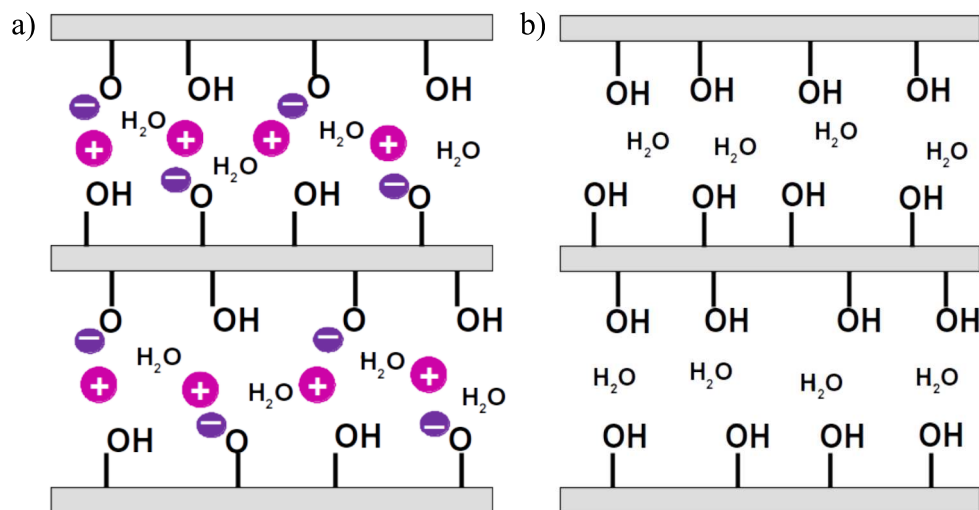
|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>12</b> |
| 1.1      | A HISTÓRIA DA MAGADIITA - DA DESCOBERTA DO MINERAL À<br>RESOLUÇÃO DA ESTRUTURA..... | 13        |
| 1.1.1    | A magadiita natural e sintetizada.....  | 13        |
| 1.1.2    | O modelo descrito por Rojo et al., 1986.....  | 14        |
| 1.1.3    | O modelo descrito por Pinnavaia et al., 1986.....                                   | 15        |
| 1.1.4    | O modelo descrito por Brandt et al., 1988.....                                      | 16        |
| 1.1.5    | O modelo descrito por Garcés et al., 1988.....                                      | 16        |
| 1.1.6    | O modelo descrito por Almond et al., 1994.....                                      | 17        |
| 1.1.7    | O modelo descrito por Ide et al., 2018.....   | 18        |
| 1.1.8    | O modelo descrito neste trabalho.....   | 19        |
| 1.2      | APLICAÇÕES DA MAGADIITA.....  | 20        |
| 1.2.1    | Magadiita e a catálise heterogênea.....   | 21        |
| 1.2.2    | Magadiita e a adsorção molecular.....   | 22        |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS E ESTRATÉGIA DE AÇÃO.....</b>  | <b>24</b> |
| 2.1      | SIMULAÇÃO DOS MODELOS DA NA-MAGADIITA.....  | 24        |
| 2.2      | ANÁLISE DO TRATAMENTO TÉRMICO DA NA-MAGADIITA.....                                  | 24        |
| 2.3      | SIMULAÇÃO DE TROCAS CATIÔNICAS DA NA-MAGADIITA.....                                 | 25        |
| <b>3</b> | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>   | <b>26</b> |
| 3.1      | A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....  | 27        |
| 3.2      | TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE.....  | 28        |
| 3.3      | EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM.....  | 30        |
| 3.3.1    | Potencial de troca e correlação.....  | 32        |
| 3.3.2    | Forças de dispersão na DFT.....   | 35        |
| 3.4      | O PROBLEMA DE SÓLIDOS PERIÓDICOS: TEOREMA DE BLOCH.....                             | 37        |
| 3.5      | APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....   | 39        |
| 3.6      | O MÉTODO PAW (PROJECTOR AUGMENTED-WAVE).....  | 40        |
| 3.7      | DENSIDADE DE ESTADOS E DENSIDADE DE ESTADOS PROJETADA....                           | 42        |
| 3.8      | ANÁLISE VIBRACIONAL E TERMODINÂMICA APLICADA À DFT.....                             | 43        |
| <b>4</b> | <b>METODOLOGIA TEÓRICA ADOTADA.....</b>   | <b>47</b> |
| 4.1      | CÁLCULO ESTRUTURAL E ELETRÔNICO.....  | 47        |
| 4.2      | RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO.....                                 | 48        |

|       |  |            |
|-------|--|------------|
| 4.3   | TERMODINÂMICA DE CALCINAÇÃO E TROCA-IÔNICA.....  | 49         |
| 5     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>  | <b>52</b>  |
| 5.1   | A CONSTRUÇÃO DO MODELO DA NA-MAGADIITA.....  | 52         |
| 5.1.1 | <b>Otimização e comparação estrutural teórico-experimental da Na-magadiita</b>                                     | <b>52</b>  |
| 5.1.2 | <b>Análise da região interlamelar por cálculos DFT.....</b>  | <b>55</b>  |
| 5.1.3 | <b>Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido dos núcleos <sup>1</sup>H, <sup>23</sup>Na e <sup>29</sup>Si</b> | <b>57</b>  |
| 5.1.4 | <b>Densidade de carga e Densidade de Estados Projetada.....</b>  | <b>59</b>  |
| 5.2   | TRATAMENTO TÉRMICO DA NA-MAGADIITA.....  | 61         |
| 5.2.1 | <b>Primeira etapa – perda de água estrutural.....</b>  | <b>63</b>  |
| 5.2.2 | <b>Teste de funcional – Termodinâmica de desidratação com PBE-D3.....</b>  | <b>67</b>  |
| 5.2.3 | <b>Ressonância Magnética Nuclear da desidratação.....</b>  | <b>69</b>  |
| 5.2.4 | <b>Segunda etapa – condensação das lamelas.....</b>  | <b>71</b>  |
| 5.2.5 | <b>Terceira etapa – formação de produtos finais.....</b>   | <b>74</b>  |
| 5.2.6 | <b>Análise Vibracional.....</b>  | <b>75</b>  |
| 5.2.7 | <b>Análise teórico-experimental da termogravimetria.....</b>   | <b>77</b>  |
| 5.3   | SIMULAÇÃO DAS TROCAS CATIÔNICAS DA MAGADIITA.....  | 78         |
| 5.3.1 | <b>Análise estrutural das M-magadiitas.....</b>  | <b>79</b>  |
| 5.3.2 | <b>Cálculo eletrônico das M-magadiitas.....</b>  | <b>86</b>  |
| 5.3.3 | <b>Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido do núcleo <sup>29</sup>Si.....</b>                               | <b>88</b>  |
| 5.3.4 | <b>Análise Vibracional.....</b>  | <b>89</b>  |
| 5.3.5 | <b>Análise termodinâmica de troca catiônica.....</b>   | <b>92</b>  |
| 6     | <b>CONCLUSÕES.....</b>   | <b>94</b>  |
|       | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>   | <b>96</b>  |
|       | <b>ANEXO A – DADOS DA NA-MAGADIITA.....</b>  | <b>103</b> |
|       | <b>ANEXO B – DADOS DO TRATAMENTO TÉRMICO DA NA-MAGADIITA</b>   | <b>105</b> |
|       | <b>ANEXO C – DADOS DA TROCA CATIÔNICA DA NA-MAGADIITA.....</b>   | <b>109</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Magadiita é um material do tipo silicato lamelar, cuja lamelas são formadas por ligações de tetraedros de siloxanos  $[\text{SiO}_4]$  e silanóis/silanolatos  $[\text{SiO}_3\text{OH}/[\text{SiO}_3\text{O}^-]]$  com hidroxilas e grupos iônicos direcionadas para a região interlamelar. Na forma sódica (Na-magadiita, Figura 1a), a região interlamelar fica carregada positivamente pela presença de sódio hidratado (íons de  $\text{Na}^+$ ) e os grupos silanolatos neutralizam a estrutura mantendo a lamela carregada negativamente. Com a protonação dos silanolatos em reações de troca iônica, o sódio é removido da região interlamelar e a magadiita assume sua forma ácida (H-Magadiita, Figura 1b).

Figura 1 - Esquema da a) Na-magadiita e b) H-magadiita.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Tal mineral que pertence à família de silicatos lamelares hidratados, a qual incluem kanemita (GARVIE et al., 1999), kenaita (MARLER; GROSSKREUZ; GIES, 2021), RUB-18 (BOROWSKI; MARLER; GIES, 2002), entre outros. Mesmo com muitas informações sobre a composição da lamela e da região interlamelar, sua descoberta a natureza levou à décadas de tentativas de resolução completa da estrutura, conforme é discutido a seguir.

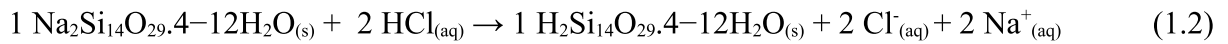
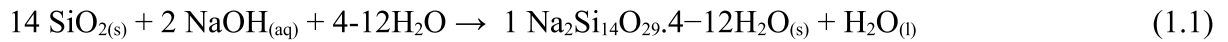
## 1.1 A HISTÓRIA DA MAGADIITA - DA DESCOBERTA DO MINERAL À RESOLUÇÃO DA ESTRUTURA

### 1.1.1 A magadiita natural e sintetizada

Descoberta no *Lago Magadi* (Quênia, 100 km da capital Nairóbi), a Na-Magadiita foi descrita pela primeira vez em 1967 (EUGSTER, 1967). A primeira fórmula mínima sugerida na literatura para Na-magadiita foi  $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e parâmetros:  $a = b = 12,62 \text{ \AA}$  e  $c = 15,57 \text{ \AA}$  (admitindo uma célula unitária tetragonal). Os primeiros trabalhos mostravam que seu tratamento com HCl levava à perda de  $\text{Na}_2\text{O}$ , resultando na H-magadiita com fórmula mínima e  $\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$  e parâmetros  $a = b = 13,00 \text{ \AA}$  e  $c = 13,68 \text{ \AA}$  (EUGSTER, 1967). Durante os primeiros anos, os valores estruturais mais aceitos foram: Na-magadiita ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) e H-magadiita ( $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), parâmetros  $a = b = 7,25 \text{ \AA}$ , ângulo  $\beta = 96,8^\circ$ , espaçamento basal de  $15,7 \text{ \AA}$  (Na-magadiita) e  $11,2 \text{ \AA}$  (H-magadiita) (BRINDLEY, 1969; LEGALY; BENEKE, 1975).

Por outro lado, o método de síntese hidrotérmica é considerada hoje uma rota padrão para a preparação de magadiitas, pois oferece baixo custo com uso de água como solvente, excelente reprodutibilidade e rendimentos promissores. As primeiras reações para obter a Na-magadiita foram com  $\text{SiO}_2$  com solução de NaOH (proporção mol/mol NaOH: $\text{H}_2\text{O}$  de 2:75) por 4 semanas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . A obtenção de um sólido branco foi lavado cuidadosamente com água para manter o  $\text{pH} = 9,0$ , e então a amostra foi seca em dessecador. Quando este sólido passa por um tratamento em suspensão com solução concentrada de HCl por 24h e  $\text{pH} = 2,0$ , há perda de NaCl e formação da H-Magadiita (EUGSTER, 1967; LEGALY; BENEKE, 1975). No entanto, alguns trabalhos reportaram que uma magadiita bem cristalizada é obtida em reação realizada acima de 40 h de procedimento, sob temperatura de até  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , pois acima desse valor há indícios de formação de Kenianita (SANTOS et al., 2022). Nesse sentido, há relatos de Na-magadiita sintetizada hidrotermicamente a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  por 48 h, com espaçamento basal de  $1,54 \text{ nm}$ . Quando essa amostra foi tratada de  $150 \text{ }^\circ\text{C} - 300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h, há remoção da água na região interlamelar e o espaçamento basal reduz para  $1,39 \text{ nm}$  a  $150^\circ\text{C}$  e para  $1,29 \text{ nm}$  a  $300^\circ\text{C}$ , respectivamente. Assim, esse método de síntese sugeriu que a magadiita submetida a  $300^\circ\text{C}$  perde sua estrutura lamelar, confirmada pelos deslocamentos de picos de difração de

raios-X (MOURA; PRADO, 2009). As equações químicas sugeridas nestes primeiros trabalhos são mostradas a seguir:

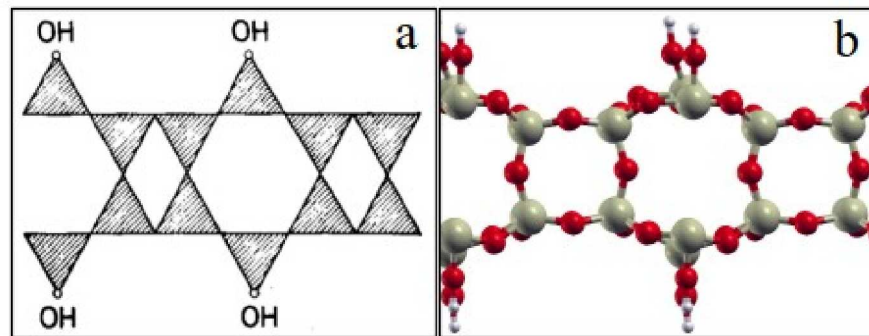


Embora as magadiitas podem ser obtidas de forma natural e sintética, os sólidos em geral possuem cristalitos muito pequenos e com muitos defeitos, gerando dificuldades no refinamento e elucidação estrutural. Além disso, as porosidades variadas em que são formadas as lamelas aumenta o grau de complexidade estrutural do material. Por estas razões a magadiita permaneceu por décadas com uma descrição estrutural desconhecida e isto levou a vários autores sugerirem por décadas alguns esquemas de lamelas baseado nas caracterizações experimentais, os quais são mostrados a seguir:

### 1.1.2 O modelo descrito por Rojo et al., 1986

O primeiro esquema de lamela foi reportado em 1986 por Rojo (ROJO et al., 1986) através de análises de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMNES) do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  em diferentes temperaturas da H-magadiita. Nele, o autor reporta uma região de sinais entre os grupos silanóis (sítios  $\text{Q}^3$ ) de 95,0 – 98,0 ppm e siloxanos (sítios  $\text{Q}^4$ ) por volta de 110,0 ppm. Em 200 °C, a intensidade dos sinais de RMNES indicaram uma relação  $\text{Q}^3/\text{Q}^4 = 1:2$  (Figura 2) e os sinais  $\text{Q}^3$  foram diminuindo com o aumento de temperatura até 500 °C, o que sugeriu início da decomposição da H-magadiita com a junção das lamelas, até à formação de silicato contendo somente grupos siloxanos (sinais  $\text{Q}^4$ ) no espectro à 800 °C. Pela análise elementar, a fórmula mínima sugerida foi  $\text{H}_{5,2}\text{Si}_{14}\text{O}_{30}.n\text{H}_2\text{O}$ , o espaçamento basal de 11,2 Å e o esquema de lamela foi formado por folha dupla de silicatos, formando um anel de 4 e um de 6 membros, respectivamente (Figura 2a).

Figura 2 - Estrutura a H-magadiita proposto por Rojo.

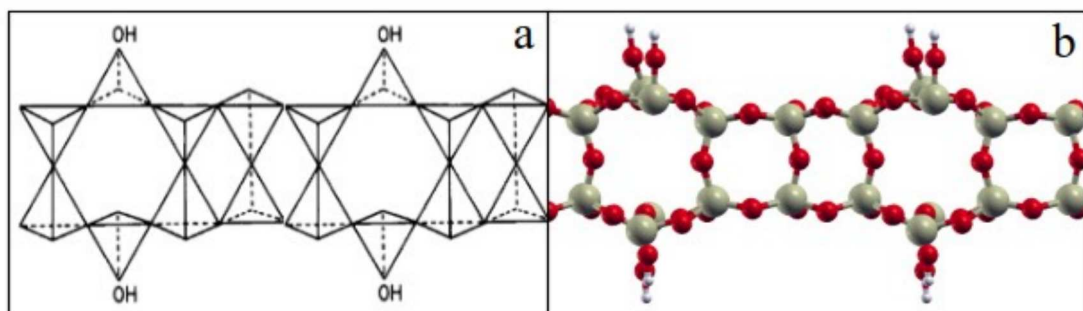


Fonte: a) (ROJO et al., 1986), b) Adaptada pela autora (2022)

### 1.1.3 O modelo descrito por Pinnavaia et al., 1986

No mesmo ano foi publicado um outro esquema de lamela por Pinnavaia (PINNAVAIA; JOHNSON; LIPSICAS, 1986) com espectros de RMNES do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  da H-magadiita e da Na-magadiita. O espectro da H-magadiita mostrou sinais de sítios  $\text{Q}^3$  e  $\text{Q}^4$  e um decaimento da intensidade do sinal  $\text{Q}^3$  com o aumento de temperatura, de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  para  $230\text{ }^\circ\text{C}$ . Para ambos os modelos notou-se pela intensidade dos sinais de RMNES uma relação  $\text{Q}^3/\text{Q}^4 = 1:3$ . A fórmula mínima para H-magadiita e Na-magadiita sugerida pelo autor foi  $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}.n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}.n\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. O espaçamento basal para os materiais desidratados foram de  $11,2\text{ \AA}$  (ácida) e  $11,5\text{ \AA}$  (sódica), e o esquema de lamela proposto foi de folha dupla de silicatos, formando dois anéis de 4 e um anel 6 membros (Figura 3a).

Figura 3 - Estrutura a H-magadiita proposta por Pinnavaia et al., 1986.



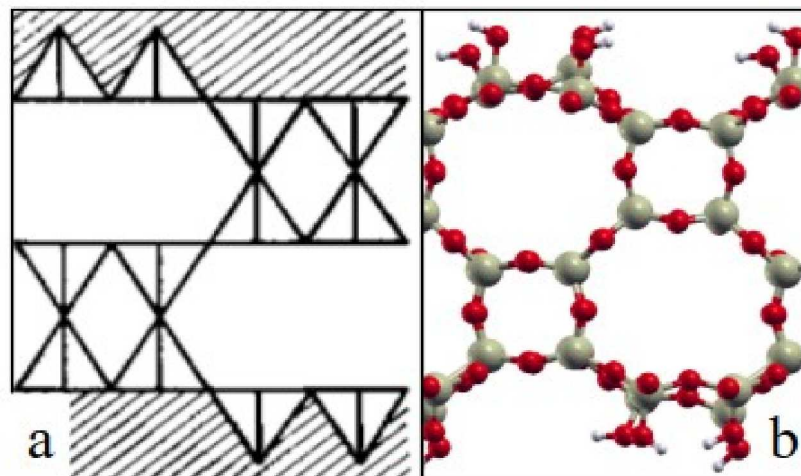
Fonte: a) (PINNAVAIA; JOHNSON; LIPSICAS, 1986), b) Adaptada pela autora (2022)



### 1.1.4 O modelo descrito por Brandt et al., 1988

O terceiro esquema de lamela foi publicado dois anos depois por Brandt e Schwieger (BRANDT et al., 1989; BRANDT; SCHWIEGER; BERGK, 1988) de acordo com o análise termogravimétrica (TG), termogravimetria diferenciada (DTA) e difração de raios-X (DRX) em função da temperatura da Na-magadiita. No DRX da Na-magadiita foi observado, entre 293 – 473 K, o decaimento do pico do espaçamento basal ( $5^\circ$  em  $2\theta$ ) e distorção das lamelas com formação de uma transição de fase durante a desidratação ( $25^\circ - 30^\circ$  em  $2\theta$ ), algo também visto pela TG/DTA. A decomposição irreversível do silicato foi notada nas regiões de alta temperatura (500 – 573 K). A relação  $Q^3/Q^4$  considerada pelo autor foi 1:2 e fórmula mínima de  $H_2Si_{14}O_{29}/Na_2Si_{14}O_{29}.nH_2O$ , O espaçamento basal reportado pela desidratação foi de 13,2 Å para 11,2 Å (H-magadiita), e 15,6 Å para 11,5 Å (Na-magadiita). Foi sugerido folha tripla de silicato como esquema de lamela com anéis de 4 e 8 membros, além de dois tipos de arranjos entre os planos de anéis devido à transição de fase observada (Figura 4a).

Figura 4 - Estrutura a H-magadiita proposta por Brandt et al., 1988.



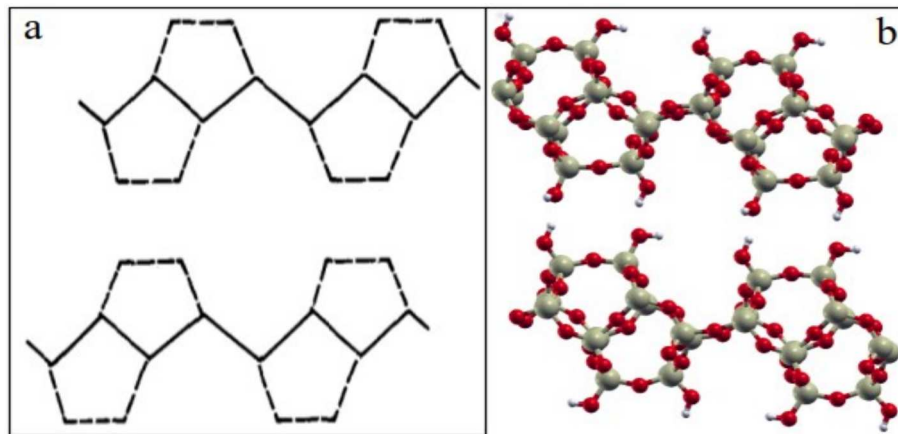
Fonte: a) (BRANDT; SCHWIEGER; BERGK, 1988),  
b) Adaptada pela autora (2022)

### 1.1.5 O modelo descrito por Garcés et al., 1988

Também em 1988 Garcés (GARCÉS, 1988) sugeriu um outro esquema de lamela baseado em caracterizações de DRX, RMNES e análises de infravermelho (FT-IR) da Na-

magadiita. O sinal de espaçamento basal no DRX também foi de 15,6 Å. Para os espectros de RMNES do núcleo de  $^{31}\text{Si}$  a relação  $Q^3/Q^4$  foi de 1:2 (25 °C) e o desaparecimento do sinal  $Q^3$  aconteceu à 250 °C. Na análise do espectro de FT-IR o autor identificou, pela comparação com o espectros de octossilicatos e de zeólitos, regiões de estiramentos atribuídos para silicatos com anéis de 5 membros. Com isso, um esquema de lamela com anéis duplos pentílicos foi publicado em um arquivo *cif*, gerando fórmula reduzida de  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  (Figura 5a).

Figura 5 - Estrutura a H-magadiita proposta por Garcés et al., 1988.

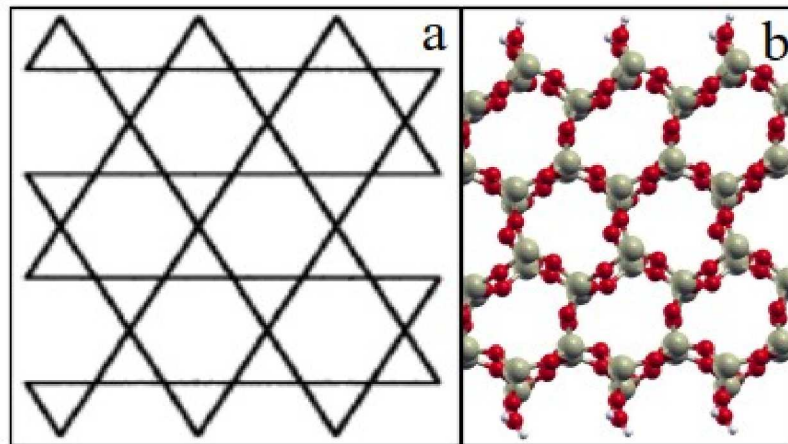


Fonte: a) (GARCÉS, 1988), b) Adaptada pela autora (2022)

### 1.1.6 O modelo descrito por Almond et al., 1994

Em 1994, Almond (ALMOND et al., 1996; ALMOND; HARRIS; GRAHAM, 1994) realizou uma análise de 2D RMNES (COSY) dos núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{Si}$  da Na-magadiita. Em seus resultados o autor identificou sinais  $Q^3$  (-99,0 ppm) e  $Q^4$  (região de -110,0 ppm) característicos para o espectro de silício, numa relação  $Q^3/Q^4$  de 1:3. Além disso, dois sinais no espectro de hidrogênio mostraram água (3,0 ppm) e grupos Si-OH (14,9 ppm) e a densidade de blindagem no diagrama sugeriu forte interação água e lamela na presença de sódio na região interlamelar. O autor também considerou fórmula mínima  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}.n\text{H}_2\text{O}$ , espaçamento basal de 15,6 Å e o esquema de lamela sugerido foi lamela dobrada de octossilicato (Figura 6a).

Figura 6 - Estrutura a H-magadiita proposta por Almond et al., 1996.

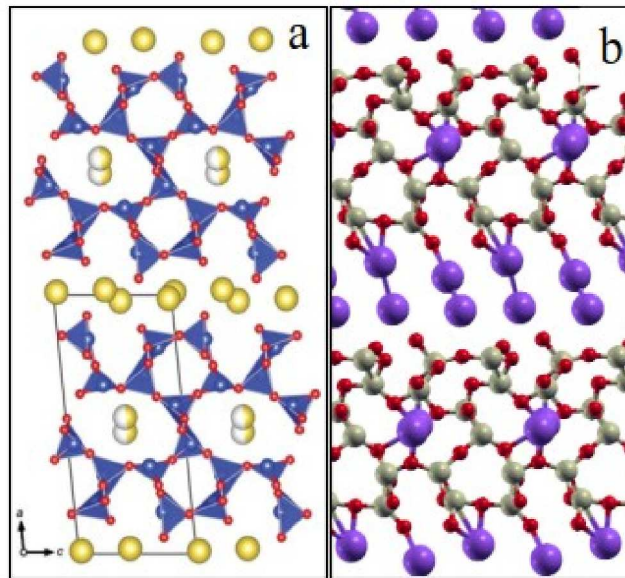


Fonte: a) (ALMOND et al., 1996), b) Adaptada pela autora (2022)

### 1.1.7 O modelo descrito por Ide et al., 2018

Um outro modelo para a magadiita foi desenvolvido por Ide (IDE et al., 2018), utilizando função de distribuição de pares de raios-X (PDF), RMNES de  $^1\text{H}$  e  $^{29}\text{Si}$  e DRX obtido por luz síncrotron. Descobriram para a Na-magadiita uma estrutura triclinica com grupo espacial  $P1$  cuja fórmula mínima reportada é  $\text{Na}_{1,44}\text{Si}_{10}\text{O}_{22}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e parâmetros de rede:  $a = 15,75 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,930 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,365 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96,382^\circ$ ,  $\beta = 95,92^\circ$ ,  $\gamma = 96,18^\circ$  (Figura 7a). O modelo consiste em duas camadas de octossilicato condensado formando uma espécie zeolítica incomum com microcanais e uma relação  $\text{Q}^3/\text{Q}^4 = 6:4$ . Os dados estruturais foram disponibilizado em um arquivo *cif*, porém alguns problemas foram encontrados. Primeiramente, o modelo não descreveu posições de moléculas de água e sugeriu que elas pudessem estar eventualmente na mesma região de ocupação dos cátions sódio. Além disso, ele contém tetraedros de siloxanos com uma geometria extremamente distorcida. Também não houve caracterização dos grupos silanóis/silanolatos, que deveriam ser responsáveis pela distribuição de carga negativa do silicato para neutralizar a presença de  $\text{Na}^+$  na estrutura (Figura 7b). Embora o trabalho tenha oferecido caracterizações interessantes, seu refinamento foi questionado posteriormente por demais pesquisadores que apresentaram uma nova estrutura para a Na-magadiita, como é mostrado a seguir.

Figura 7 - Estrutura da Na-magadiita proposta por Ide et al., 2018.



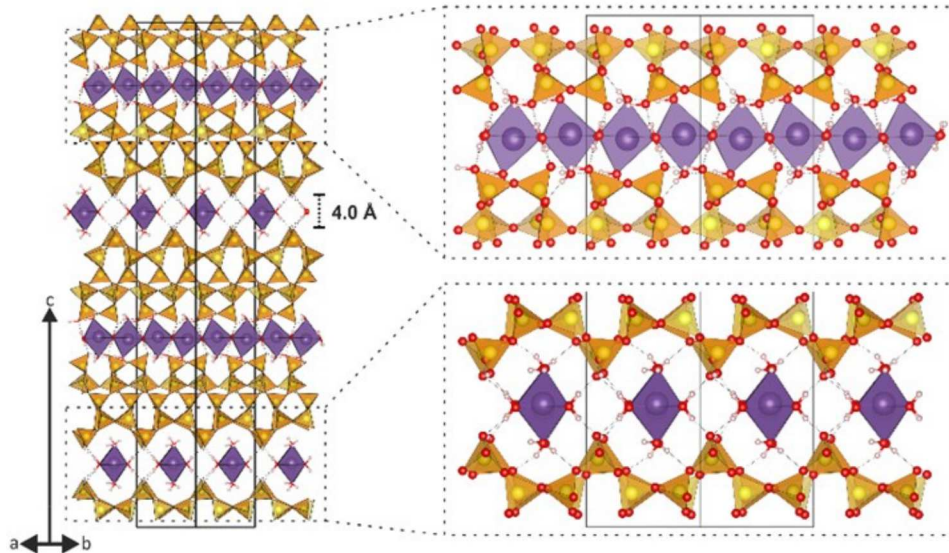
Fonte: a) (IDE et al., 2018) b) Adaptada pela autora (2022)

### 1.1.8 O modelo descrito neste trabalho

Um modelo mais recente da Na-magadiita foi publicado através de equipe de pesquisadores de química teórica e experimental, o qual envolveu síntese do material, caracterizações experimentais, refinamento de Rietveld e cálculos computacionais baseados na Teoria Funcional da Densidade (DFT) (KRYSIK et al., 2021). A técnica experimental usada para elucidação do cristal a difração de elétrons 3D tratada por tomografia de difração automatizada (ADT). Inicialmente, a fórmula mínima encontrada para Na-magadiita foi  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , onde as lamelas foram construídas a partir da estrutura conhecida da  $\text{NH}_4$ -magadiita, que apresentava maior cristalinidade. Assim, as camadas de silicato foram copiadas e colocadas na célula unitária de modo que o intervalo entre elas aumentasse para obter o espaçamento basal correto de  $15,5\text{Å}$ , ajustado no pico de DRX  $d(001)$ . O refinamento de Rietveld revelou as posições dos átomos de sódio e das moléculas de água coordenadas semelhantes aos da estrutura da Na-RUB-18, que possui octaedros  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$  interconectados (VORTMANN et al., 1997). A célula unitária encontrada foi do tipo ortorrômbica de grupo espacial  $F2dd$  e seus parâmetros de rede foram:  $a = 10,542\text{ Å}$ ,  $b = 10,130\text{ Å}$ ,  $c = 62,068\text{ Å}$ ,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 90,00^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$  (Figura 8). A contribuição dos cálculos computacionais foram primordiais para a validação da estrutura, uma vez que as

simulações concordaram com todas as caracterizações experimentais apresentadas: DRX, RMNES dos núcleos de  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^1\text{H}$ , FT-IR, TG/DTA. Portanto, o modelo foi abordado neste trabalho e os cálculos DFT são mostrados a seguir.

Figura 8 - Estrutura da Na-magadiita proposta por Krysiak et al., 2021.



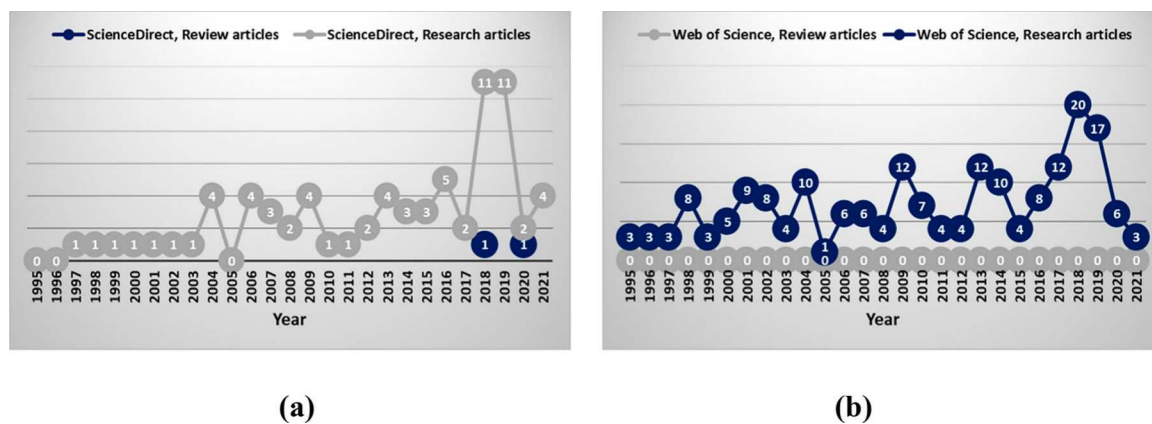
Fonte: (KRYSIK et al., 2021)

## 1.2 APLICAÇÕES DA MAGADIITA

Magadiita é um material que se destaca pela versatilidade para produzir modificações estruturais, que tem sido um grande atrativo na indústria. Há uma vasta literatura sobre seu uso em adsorventes, trocadores de íons, fotocatalise e catálise heterogênea. Assim, há na literatura (Figura 9) um interesse crescente nas últimas décadas em publicações abrangendo vários aspectos das magadiitas, desde rotas sintéticas de lamelares e superfícies, elucidção estrutural até aplicações tecnológicas (SANTOS et al., 2022).



Figura 9 - Publicações de 1995 a 2021 contendo “magadiite” no banco de dados do (a) ScienceDirect e (b) Web of Science. (Data da busca: 28 de maio de 2021).



Fonte: (SANTOS et al., 2022)

### 1.2.1 Magadiita e a catálise heterogênea

Magadiitas são capazes de expandir o espaço entre as lamelas, permitindo produzir sólidos por substituição isomórfica, tais como H-[Al]-magadiita ou H-[V]-magadiita. Embora as hidroxilas dos silanóis são reativas, a substituição de Si por Al e/ou V em diferentes razões Si/Al e Si/V promovem uma ativação ácida na estrutura, que melhora as propriedades físico-químicas como catalisadores heterogêneos. Essas estruturas modificadas já se mostraram promissoras para reações catalíticas no tratamento de etanol e derivados (MOURA et al., 2011; PAZ; MUNSIGNATTI; PASTORE, 2016; SUPERTI et al., 2007; WANG; PINNAVAIA, 1998).

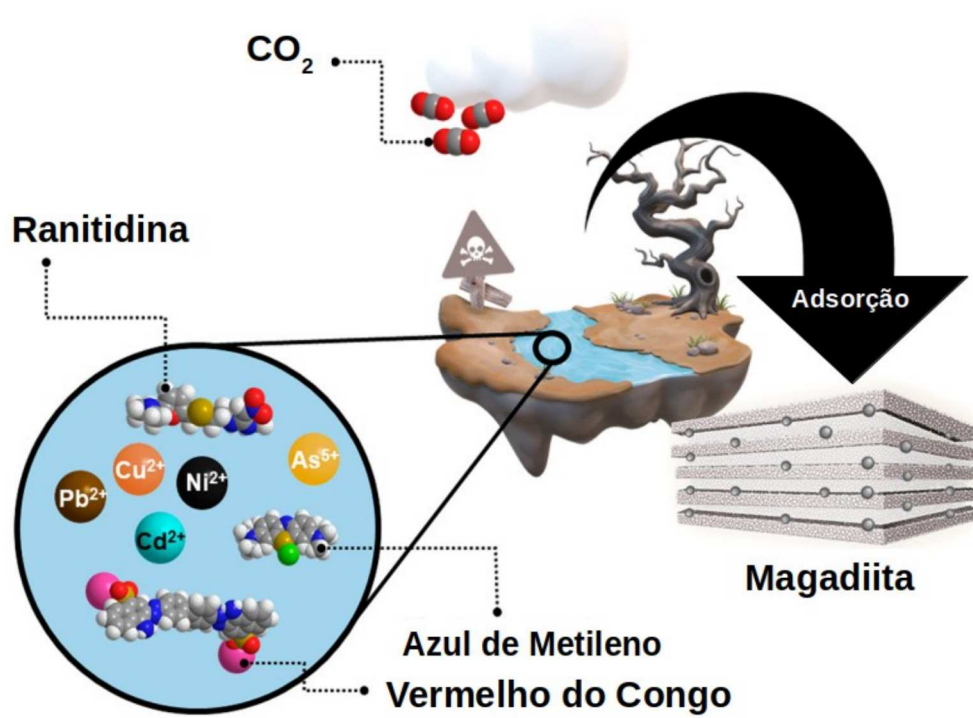
Devido às crescentes preocupações ambientais, é de grande interesse industrial obter derivados de petróleo a partir de matérias-primas não-fósseis, como o caso do etileno a partir de desidratação do etanol. Nestes casos, catalisadores à base de alumina (DENG et al., 2022) e zeólitos (MASIH et al., 2019) são os mais comuns. Ao contrário de H-[Al]-magadiitas, os zeólitos são sólidos de alto custo, complexa sintetização e menos estáveis estruturalmente em contato com a água. Em reações de hidrólise de dissacarídeos com produção de água (CAMPOS et al., 2021), a estrutura da [Al]-magadiita é estável em altas temperaturas e em pressão de vapor d'água. Nessa situação, os sítios ácidos de Brønsted e Lewis do material são ativos após várias horas de reação em fluxo. Sob essas condições, a desaluminação dos zeólitos e sua desativação é observada.

### 1.2.2 Magadiita e a adsorção molecular

Magadiita também possui capacidade de adsorção de moléculas de gases potencialmente tóxicos, através de produção de materiais híbridos na intercalação e pilarização de organossilanos (MOURA; BONK; PASTORE, 2012; VIEIRA; PASTORE, 2014). Quando presentes em solução aquosas, alguns híbridos se mostram promissores através de reações de troca-iônica (Figura 10) (HOMHUAN et al., 2017; SANTOS et al., 2022). Por exemplo, híbridos modificados com sulfeto de etileno foram capazes de reter  $Pb^{2+}$  em seu espaço interlamelar (OLIVEIRA et al., 2014; LIM et al., 2017), bem como magadiita intercaladas com Cyanex 272 para retenção de  $Cd^{2+}$  (ATTAR et al., 2018). Quando produzidas à base de alginato, os sólidos foram interessantes na adsorção de  $Pb^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  respectivamente (ATTAR et al., 2019). Na-magadiita com pirazolona também removeu uma quantidade considerável de  $Cu^{2+}$  (BOUDAHRI et al., 2018).

Além da potencial adsorção de espécies metálicas, magadiitas modificadas com quitosana foram utilizadas para troca completa e retenção de corantes e apresentaram capacidade máxima de adsorção para Vermelho do Congo e Azul de Metileno, respectivamente, este último usando um material híbrido magadiita- $Fe_3O_4$  (GE et al., 2019b). Quanto aos gases de efeito-estufa, a magadiita pilarizada com aminoalquil também é relatada como um material adequado para material de captura de  $CO_2$  (VIEIRA et al., 2018; VIEIRA; PASTORE, 2014) e tratamento de efluentes devido às suas excelentes propriedades de adsorção combinadas com baixo preço, composição ecologicamente correta e fácil industrialização (GE et al., 2019a).

Figura 10 - Magadiitas usadas como removedor de poluentes ambientais.



Fonte: (SANTOS et al., 2022)



## 2 OBJETIVOS E ESTRATÉGIA DE AÇÃO

Visando aos vários usos da Magadiita modificada e ao grande interesse experimental em compreender materiais modificados, o projeto tem, como objetivo geral, resolver a estrutura da Na-magadiita a partir de cálculos *ab initio* baseados na DFT. Para isso, têm-se como objetivos específicos:

- A) propor e descrever detalhadamente um modelo teórico da Na-magadiita;
- B) avaliar o comportamento da Na-magadiita em tratamentos térmicos de calcinação;
- C) estudar possíveis modelos de troca catiônica a partir da Na-magadiita.

Como estratégia de ação, o trabalho foi dividido e organizado em três partes, as quais são mostradas a seguir:

### 2.1 SIMULAÇÃO DOS MODELOS DA Na-MAGADIITA

Através dos dados cristalográficos do arquivo *cif* da Na-magadiita recentemente publicado, foi simulada uma célula unitária primitivas, adicionando os átomos de hidrogênio. Otimizações de geometria e análises estruturais foram feitas, para comparação com os dados experimentais. Caracterizações estruturais (DRX, RMNES dos núcleos de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{23}\text{Na}$  e  $^1\text{H}$ ) validaram o modelo obtido. Para complementar, dados eletrônicos de densidade de cargas e Densidade de Estados Projetada (pDOS) também foram oferecidos.

### 2.2 ANÁLISE DO TRATAMENTO TÉRMICO DA Na-MAGADIITA

Foram investigadas cada uma das sucessivas transformações da Na-magadiita: a desidratação, condensação das camadas e decomposição total. Estruturas intermediárias foram propostas ao longo do caminho de calcinação. A comparação teórico-experimental de RMNES de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido e FT-IR foram realizadas. Potenciais termodinâmicos foram associados às análises experimentais de TG/DTA.

### 2.3 SIMULAÇÃO DE TROCAS CATIÔNICAS DA Na-MAGADIITA

Foram estudados modelos de magadiitas hidratadas com cátions monovalentes ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) e divalentes ( $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Ca}^{+2}$ ). Foram avaliados parâmetros otimizados e descrição da região interlamelar de acordo com os números de coordenação de cada cátion. As distribuições de carga e acidez eletrônica foram comparadas com a forma sódica. Simulações de RMNES e FT-IR e potenciais termodinâmicos de cada composto foram discutidos usando cálculos de DFT.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A química teórica tem auxiliado os trabalhos experimentais na interpretação de propriedades atômicas e eletrônicas através de cálculos computacionais. Para isso, tais cálculos provém da solução inicial da equação de Schrödinger independente do tempo, cuja função de onda  $\Psi$  é dada pela equação 3.1:

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.1)$$

Em que  $\hat{H}$ ,  $\Psi$  e  $E$  são o operador hamiltoniano, a função de onda e a energia total do sistema, respectivamente. Para sistema atômicos, a função de onda  $\Psi$  possui todas as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, dadas por  $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$  e  $\Psi_N(\vec{R})$ , respectivamente:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_N(\vec{R}) \quad (3.2)$$

O hamiltoniano, por sua vez, é descrito por:

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2 M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M Z_A \frac{Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.3)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_N \quad (3.4)$$

onde, na equação 3.3,  $M_A$  e  $Z_A$  são a massa e a carga do núcleo A, respectivamente. Quando o hamiltoniano é reescrito na equação 3.4, as contribuições encontradas são:  $\hat{T}_N$  é operador da energia cinética nuclear;  $\hat{T}_e$  é operador da energia cinética eletrônica;  $\hat{V}_{Ne}$  o operador de energia potencial núcleo-elétron;  $\hat{V}_{ee}$  o operador de energia potencial elétron-elétron e  $\hat{V}_N$  o operador de energia potencial núcleo-núcleo. Para sistemas de configurações simples, como átomo de hidrogênio, a função de onda possui solução exata. Mas o problema de muitos corpos, que representa a maior parte da composição química da natureza, não apresenta solução analítica. Com isso, aproximações devem ser feitas, como é o caso da *Aproximação de Born-Oppenheimer* (ABO).

### 3.1 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Max Born e Robert Oppenheimer observaram a possibilidade de desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear porque a massa do núcleo é muito maior que a dos elétrons e sua velocidade correspondente é pequena. Desta forma, os elétrons são admitidos como uma nuvem de carga, enquanto os núcleos são admitidos como estáticos. Com isso, os elétrons podem se adaptar instantaneamente a qualquer posição dos núcleos e a função de onda total é uma função capaz de separar as coordenadas eletrônicas das coordenadas nucleares:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_N(\vec{R}) \quad (3.5)$$

onde  $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$  representam a função de onda eletrônica, que depende das coordenadas nucleares, e  $\Psi_N(\vec{R})$  é uma função de onda nuclear. Com a aproximação de Born-Oppenheimer,  $\Psi_e(\vec{r}, \vec{R})$  de um átomo de  $N$  elétrons é reescrito somente em função de  $\vec{r}$  :

$$\Psi_e(r_1, \dots, r_N) = \Psi_e(r_1, \dots, r_N) \quad (3.6)$$

Logo, seu respectivo hamiltoniano pode ser dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{r_{ij}} \sum_{i \neq j}^N \frac{i}{|r_i - r_j|} \quad (3.7)$$

onde  $r_i$  é a posição do elétron  $i$ ,  $\nabla_i^2$  indica o laplaciano tomado em relação à  $r_i$ ,  $m_e$  e  $e$  são a massa do elétron e a carga do elétron, respectivamente, enquanto  $v_{ext}(\vec{r}_i)$  é o potencial externo que atua nos elétrons e depende parametricamente das posições nucleares. Por outro lado, o operador hamiltoniano nuclear é dada por:

$$\hat{H}_N = \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + V(\vec{R}) \quad (3.8)$$

As soluções da equação 3.8 descrevem a vibração, rotação e translação de um dado sistema molecular para as configurações nucleares de interesse. Com relação à parte eletrônica, embora a ABO simplifique o problema multieletrônicos ao tornar as coordenadas  $\vec{R}$  constantes, ainda é necessário outras aproximações para o termo da interação entre os elétrons da equação 3.7. Para a repulsão de Coulomb entre os elétrons, não é possível descrever exatamente a dinâmica da interação entre estas partículas (CAPELLE, 2006; M. VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004). Assim, foi postulada uma nova abordagem, que hoje é frequentemente bem-sucedida ao comparar valores experimentais: a teoria de funcional da densidade (do inglês *Density Functional Theory – DFT*).

### 3.2 TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade, tornou-se na últimas décadas um importante método para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Problemas que eram resolvidos por métodos Hartree-Fock são, agora, tratados através da DFT e obtém, em alguns casos, melhores acordos com os dados experimentais disponíveis (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). A princípio, ela baseia-se no fato de que a energia do sistema pode ser escrita não em termos de função de onda eletrônica  $\Psi_i(\vec{r})$ , mas em função da densidade de probabilidade eletrônica ( $\rho(\vec{r})$ ) como variável básica, adotada para sistemas com N-elétrons:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.9)$$

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (3.10)$$

Conforme descrito na equação 3.9, o uso da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  como variável básica foi matematicamente explorada por Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964), que forneceram teoremas fundamentais da DFT:

#### **Teorema 1 - Teorema da relação potencial e densidade**

*“Existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  o potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  menos de uma constante, para um sistema de muitos elétrons.”*

Isto é, o potencial externo só pode ser obtido a partir da densidade eletrônica, na qual todas as propriedades da DFT são extraídas. Desta forma, a densidade eletrônica no estado fundamental pode ser determinada como um funcional de  $\rho(\vec{r})$ .

### **Teorema 2 – Teorema da Energia no Estado Fundamental**

*“Para qualquer potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , um funcional universal da energia  $E[\rho(\vec{r})]$  pode ser definido em termos da densidade  $\rho(\vec{r})$ . No estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ , a energia é também um funcional de densidade e atinge um valor mínimo global, dado como  $E[\rho_0(\vec{r})]$ .”*

Neste caso, o teorema indica que, embora existam um número infinito de possíveis densidades, apenas a densidade do estado fundamental pode minimizar a energia do sistema. Para que a energia seja minimizada, ela deve satisfazer a equação variacional abaixo:

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (3.11)$$

Assim, a expressão da energia como funcional da densidade é dada por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (3.12)$$

sendo  $T_e(\rho(\vec{r}))$  a contribuição cinética da densidade eletrônica,  $V_{ee}(\rho(\vec{r}))$  correspondente à interação elétron-elétron e o terceiro termo  $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3 \vec{r}$  devido a interação elétron-núcleo. Os dois primeiros termos correspondem a um funcional universal e, embora a DFT seja uma teoria exata, esse funcional continua desconhecido devido a complexidade do sistema de muitos corpos. Com isso, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965)

apresentaram o tratamento da equação do autovalor possível de mapear o sistema de elétrons interagentes para um conjunto de sistemas formados por um único corpo, o qual é mostrado a seguir.

### 3.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Para analisar a equação de  $E[\rho_0(\vec{r})]$ , Kohn e Sham propuseram um novo funcional a partir de elétrons não interagentes, denominado auxiliar ou de referência, que apresenta uma densidade eletrônica equivalente à adotada inicialmente (KOHN; SHAM, 1965). Então, têm-se  $N$  equações de uma partícula e não mais uma equação de  $N$  partículas interagentes. Partindo da equação de energia do estado fundamental, se  $\phi_i(\vec{r})$  são as funções de onda de uma partícula então a energia cinética exata de um sistema de elétrons não-interagentes com a mesma densidade de um sistema interagente é dada por:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (3.13)$$

Por outro lado, o termo potencial de interação elétron-elétron pode ser dividido em duas partes, onde há uma estimativa de auto-interação entre as distribuições de carga, descrita como um somatório de Hartree, e um termo não clássico que contém a troca e correlação Coulombiana. Assim, o potencial elétrico é substituído pelo *potencial efetivo de Kohn-Sham*,  $v_{ef}^{KS}(\vec{r})$ , o qual pode ser escrito como a soma de três partes:

$$v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\rho(\vec{r})) + v_H(\rho(\vec{r})) + v_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (3.14)$$

Sendo

- $v_{ext}(\rho(\vec{r}))$ : O potencial externo, que em uma molécula ou sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos;
- $v_H(\rho(\vec{r}))$ : O potencial de Hartree, que considera a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média da carga de todos os elétrons do sistema;

- $v_{xc}(\rho(\vec{r}))$  : O potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação;

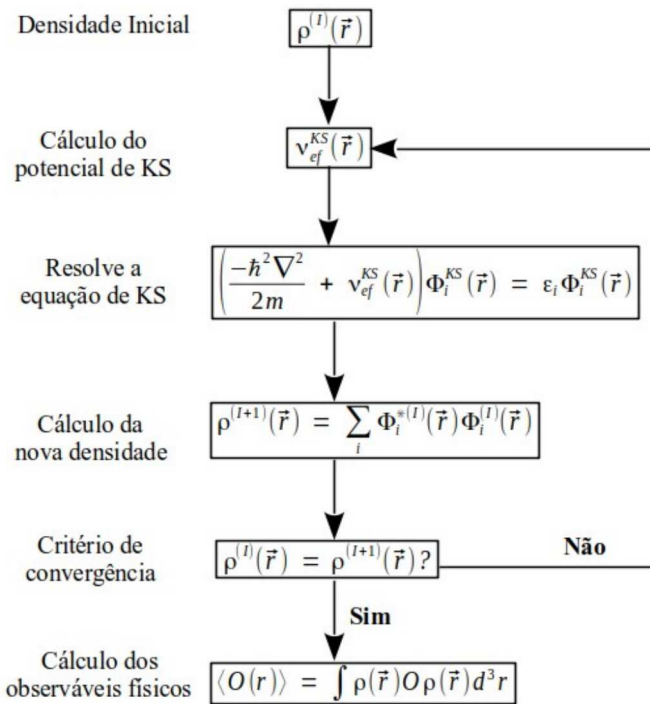
Como este é um sistema que obedece a uma equação de Schrödinger, a equação de Kohn-Sham se assemelha à equação para o átomo de hidrogênio. Com o potencial efetivo devido a muitos elétrons, é possível calcular a energia do sistema resolvendo na equação abaixo, que tem o formato da equação para partículas independentes;

$$\left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Esta equação é conhecida como a equação de Kohn-Sham e deve ser resolvida um por um procedimento iterativo auto-consistente. O Hamiltoniano da equação 3.15 descreve um elétron que se move em um potencial gerado pelos núcleos e pelos outros elétrons através da sua densidade de carga. Para resolver o problema, inicia-se o cálculo com uma densidade inicial  $\rho^{(i)}(\vec{r})$  e encontra-se a o potencial de Kohn-Sham  $v_{ef}^{KS}(\vec{r})$  da equação 3.14. Em seguida, esse potencial é aplicado no Hamiltoniano para a obtenção dos autovalores e de uma nova densidade,  $\rho^{(i+1)}(\vec{r})$ . Com isso, a condição de convergência é aplicado, e se precisar, o processo é repetido até que a diferença entre duas soluções consecutivas seja menor que um critério pré-definido. Quando a autoconsistência é alcançada, a densidade obtida é a densidade do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  para aquele potencial e os observáveis físicos são obtidos (MORGON; CUSTODIO, 1995) (Figura 11).



Figura 11 - Ciclo de autoconsistência.



Fonte: (MORGON; CUSTODIO, 1995)

Adaptada pela autora (2022)

### 3.3.1 Potencial de troca e correlação

As equações de KS podem ser consideradas exatas, uma vez que incorpora totalmente os termos de troca e correlação. No entanto, a ausência de uma fórmula explícita para este termo torna-se uma grande limitação da DFT, e para isso os cálculos são simplificados pelo uso de aproximações. Em sistemas eletrônicos de densidade não-uniforme e cuja as interações são de Coulomb, a função pode ser reescrita através da distribuição eletrônica local de partículas. Assim, a energia de troca é tratada como um modelo de gás homogêneo de elétrons, onde a densidade  $\rho(\vec{r})$  varia suavemente nas proximidades de  $\vec{r}$ . Essa é a *Aproximação de Densidade Local – LDA* e a energia relativa é:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.16)$$

onde  $\epsilon_{xc}$  é o operador da energia de troca-correlação por elétron de um gás homogêneo de densidade  $\rho(\vec{r})$ . É possível particionar a energia  $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$  em um termo para

troca  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ , que possui uma forma exata conhecida, e um para correlação  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ , ainda não conhecido exatamente (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001):

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (3.17)$$

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -3 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (3.18)$$

Posteriormente, o termo  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  é obtido com precisão com os cálculos de Monte Carlo Quântico para o gás de elétrons uniforme e interagente, e serviram de base para a proposta de Perdew et al, (1981). Por outro lado, modelos não homogêneos são melhor descrito com o termo de troca descrita através de um gradiente de densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$ , chamada de *Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA*, que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d^3\vec{r} \quad (3.19)$$

onde a função  $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$  é denominada fator de intensificação (*enhancement factor*), que modifica a energia de acordo com a proximidade de densidade eletrônica ao ponto  $r$ . Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam pelo modo de construção da função, por exemplo: I) o funcional PW91 proposto por Perdew e Wang (BURKE; PERDEW; WANG, 1998; PERDEW; WANG, 1992), que satisfaz tanto as condições exatas quanto possíveis e II) o funcional desenvolvido por Perdew – Burke - Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), que é uma simplificação do PW91 e é construído usando somente condições que são energeticamente significativas. O funcional de troca PBE pode ser definido como:

$$E_x^{PBE} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] F_x(S) d\vec{r} \quad (3.20)$$

sendo  $S$  uma medida adimensional do gradiente. O fator de aprimoramento de troca é dado por:

$$F_x(S) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu \frac{S^2}{\kappa}} \quad (3.21)$$

e os termos da equação 3.21 são:

$$S(\vec{r}) = \frac{|\nabla[\rho(\vec{r})]|}{2 \kappa_F[\rho(\vec{r})]} \quad (3.22)$$

$$\mu = \frac{\beta \pi^2}{3} \quad (3.23)$$

onde:  $\beta = 0,066725$  e  $\kappa = 0,804$ . A variável  $\kappa_F$  é o vetor de onda de Fermi e é dado por  $\kappa_F = 3 \pi^2 [\rho(\vec{r})]^{1/3}$ . Quanto ao termo de correlação PBE, a expressão é :

$$E_C^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] H_C^{PBE}(r_s, t) d\vec{r} \quad (3.24)$$

em que  $t$  mede a intensidade da variação da densidade e  $r_s$  é o raio de Wigner-Seitz, que é o raio de uma esfera cujo o volume é igual ao volume médio por átomo (ou por elétron livre) em um sólido. A função  $H$  contém vários coeficientes que permitem a correção da energia. Neste termo, há um excesso de variáveis do PW91, e por causa disso o funcional PBE foi apresentado como uma versão mais simplificada.

Posteriormente, versões revisadas do funcional PBE foram publicadas na literatura, como o revPBE, que sugeriram uma alteração em  $\kappa$  e  $\mu$  (ZHANG; YANG, 1998). Através de um método semi-empírico, esse funcional reporta energias mais exatas para átomos e moléculas covalentes, e em alguns casos ele conduz a distâncias intermoleculares excessivamente extensas e energias de ligação pouco acuradas (HAMMER; HANSEN; NØRSKOV, 1999). Por outro lado, o funcional PBEsol é uma outra versão revisada do GGA-PBE que melhora as propriedades de equilíbrio de sólidos densamente empacotados, alterando somente as variáveis  $\mu$  e  $\beta$ . Este método mostra a relevância de coeficientes de segunda ordem do gradiente para a energia de troca de densidades variando lentamente para o bulk e propriedades de superfície em sólidos (PERDEW et al., 2008).

### 3.3.2 Forças de dispersão na DFT

Desde a construção das equações de KS, cálculos autoconsistentes baseados na DFT descrevem muito bem configurações de mínimo local para vários materiais sólidos. Porém, para as interações não-ligantes fracas, tais como ligação de hidrogênio, interações intermoleculares de dispersão e empilhamento de sistemas  $\pi$ - $\pi$ , os funcionais DFT podem apresentar, em muitos casos, descrições incorretas. Esta falha é explicada pela dificuldade de representar o efeito de correlação não-local dos elétrons, uma vez que nas equações de KS o termo de troca e correlação realiza descrições locais (LDA) ou semi-locais (GGA). Com isso, a precisão de um cálculo de DFT *ab initio* em sistemas com interações fracas dominantes (cristais não-iônicos ou que possuem muitos constituintes moleculares) é bastante limitada (TUNEGA et al., 2007).

Nos funcionais tipo GGA a energia de XC depende de uma descrição semi-local do gradiente de  $\rho(r)$  e as interações atrativas ou repulsivas entre duas moléculas, por exemplo, vai depender de uma sobreposição das respectivas densidades eletrônicas. Assim, algumas aproximações têm sido propostas para corrigir as limitações dos funcionais DFT quanto as interações de dispersão. Entre eles estão a DFT-D3 (DFT com dispersão), cuja correção é feita através de um termo empírico (GRIMME et al., 2010; MOELLMANN; GRIMME, 2014). Em suma, a energia para a DFT-D3 é dada por:

$$E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT-GGA} + E_{disp} \quad (3.25)$$

onde  $E_{KS-DFT-GGA}$  é a energia de KS obtida a partir do cálculo autoconsistente com um funcional de densidade escolhido e  $E_{disp}$  é a dispersão corrigida como a soma das energias de dois e três corpos ( $E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}$ ). O termo de dispersão de dois corpos ( $E^{(2)}$ ) é escrito por:

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10..} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (3.26)$$

Nesta equação, o primeiro somatório é sobre todos os pares atômicos ( $AB$ ) no sistema. O termo  $C_n^{AB}$  indica os coeficientes médios de dispersão (na ordem de  $n = 6, 8, 10...$ ) para o par de átomos  $AB$  cuja distância internuclear é dada por  $r_{AB}$ . Por outro lado,  $s_n$  é um fator de

escala global que só depende do funcional da densidade, e só são ajustados em  $n > 6$ , para garantir exatidão assintótica quando  $C_n^{AB}$  é exato. Para métodos DFT-D e DFT-D2 (GRIMME, 2006),  $s_6$  é setado, em grande parte, para um valor menor que 1. Por exemplo, no pacote QUANTUM ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2009), é possível ajustar o fator  $s_6$ , normalmente padronizado para 0,75 para os funcionais PBE. Além disso, os termos  $n > 6$  oferecem maiores contribuições, dentro da correlação eletrônica, para as dispersões de curto alcance.

Por outro lado, em DFT-D3 os termos  $C_6$  não são escalonados, então usa-se índices maiores de  $n$  (especialmente  $n = 8$ , onde normalmente é truncado) para adaptar o potencial na região de médio alcance. Assim, numa comparação entre DFT-D1/DFT-D2 e DFT-D3, apenas a oitava ordem é considerada a mais no último método. Os valores dos coeficientes de médios de dispersão de ordem 6 e 8 são:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega \quad (3.27)$$

$$C_8^{AB} = 3C_6^{AB} \sqrt{Q^A Q^B} \quad (3.28)$$

Onde  $\alpha(i\omega)$ ,  $Q^A$  e  $Q^B$  são a polarizabilidade média na frequência  $\omega$  e as respectivas cargas dos átomos A e B. Para evitar singularidades nos valores de  $r$ , tanto para valores de curto quanto médio alcance, bem efeitos de contagem dupla, uma função de amortecimento ( $f_{dmp}$ ) é empregada:

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(r_{AB}/(s_{r,n} R_0^{AB}))^{-\alpha_n}} \quad (3.29)$$

em que  $s_{r,n}$  é o fator de escala dependente dos raios de corte  $R_0^{AB}$ . Novamente, esse tipo de escala foi corrigido na DFT-D3 para  $s_{r,8}$  e substitui o fator  $s_{r,6}$  usado nas funções de amortecimento para DFT-D1 e DFT-D2. Por fim, o parâmetro de “inclinação” da dispersão ( $\alpha_n$ ) é ajustado para  $\alpha_6 = 12$  (DFT-D1/D2) e  $\alpha_8 = 14$  (DFT-D3), respectivamente.

Por fim, as energias de dispersão de três corpos ( $E^{(3)}$ ) é:

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,3}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC} \quad (3.30)$$

Onde  $E^{ABC}$  é o termo de dispersão perturbativo de terceira ordem derivado da teoria da perturbação para três átomos ABC:

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC} (3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{CA})^3} \quad (3.31)$$

Sendo  $\theta_a$ ,  $\theta_b$  e  $\theta_c$  são os ângulos do ‘triângulo’ formado por  $r_{AB}$ ,  $r_{BC}$ ,  $r_{AC}$ , enquanto  $C_9^{ABC}$  é a constante de dipolo ‘tripla’, que pode ser aproximadamente escrita por:

$$C_9^{ABC} \approx -\sqrt{C_6^{AB} C_6^{BC} C_6^{AC}} \quad (3.32)$$

Outras alternativas para incluir as interações de dispersão na DFT é fundamentada na proposta reportada por Dion *et al.* (DION et al., 2004), na qual as relações de dispersão seriam obtidas de modo autoconsistente a partir da densidade eletrônica. Esse é chamado o uso de funcionais com contribuição de Van der Waals (vdW-DF) (BERLAND et al., 2015), no qual recebe vários tipos de tratamentos: vdW-DF, vdW-DF2, vdW-DF-C09 (COOPER, 2010), vdW-DF-B86r (HAMADA, 2014), vdW-DF-CX (BERLAND et al., 2014), entre outros .

### 3.4 O PROBLEMA DE SÓLIDOS PERIÓDICOS: TEOREMA DE BLOCH

Como os sólidos cristalinos são sistemas periódicos, as funções de onda podem ser escritas como um produto de uma onda plana multiplicada por uma função de periodicidade de rede:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}} \quad (3.33)$$

onde  $\vec{r}$  é um vetor posição no espaço real,  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  é uma onda plana com vetor de onda que indica posição no espaço recíproco,  $n$  é o índice de banda e  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  é uma função com a mesma periodicidade da rede,  $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ . Note então que, ao transladarmos a função de onda por um vetor da rede  $\vec{R}$ , obtemos a própria função de onda multiplicada por uma fase  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  produzindo:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.34)$$

Essa relação é conhecida como o *Teorema de Bloch* e a equação 3.34 é a *função de onda de Bloch* (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Obedecendo a periodicidade, a função  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  pode ser representada por uma série discreta de Fourier em termos de componentes definidos no espaço recíproco restritos aos vetores  $\vec{k} = \vec{G}$ .

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.35)$$

A função de Bloch é então reescrita na forma:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,(k+G)} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.36)$$

onde  $c_{n,(k+G)}$  é o coeficiente de expansão de uma onda plana com energia cinética  $(\hbar^2/2m)(\vec{k}+\vec{G})^2$ . A equação 3.36 mostra que um elétron de Bloch tem o estado definido em princípio por uma combinação linear de infinitas ondas planas, cada uma com um momento linear definido por (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Portanto, cada elétron passa a ter o seu estado definido por uma banda que assume diferentes valores de energia para um número infinito de vetores  $\vec{k}$  dentro da *Zona Irredutível de Brillouin* (IBZ), e para cada um destes vetores a expansão da equação 3.36 está em termos de um infinito conjunto de ondas planas.

Em cálculos computacionais, é desejável que o conjunto de base de ondas planas seja finito. Assim, elas podem ser truncadas onde somente ondas planas que tenham energia cinética menor ou igual a uma energia particular, sejam incluídas nas funções de onda (MAKOV; PAYNE, 1995). Para isso, a relação estabelecida é:

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2}{2m} < E_{cut} \quad (3.37)$$

em que  $E_{cut}$  é a conhecida energia de corte.

### 3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

Quando o teorema de Bloch afirma que as funções de onda eletrônicas podem ser expandidas usando um conjunto discreto de ondas planas, um número muito grande dessas ondas planas são necessárias para expandir a orbitais do núcleo. Isto é, uma quantidade numerosa de bases de ondas planas seria necessário para realizar um cálculo de todos os elétrons, o que demandaria grande custo computacional. Com isso, há dificuldades em descrever estados muito localizados, que correspondem aos elétrons de caroço. Este problema pode ser superado pelo uso da aproximação do pseudopotencial (PP) permite que as funções de onda eletrônicas sejam expandidas usando um número muito menor de estados de base de onda plana (PAYNE et al., 1992).

É bem conhecido que a maioria das propriedades físicas dos sólidos depende muito mais dos elétrons de valência do que dos elétrons do núcleo. Logo, é esperado que o ‘congelamento’ dos estados do caroço pouco ou nada interfira nessas propriedades (MARTIN, 2005). A aproximação de PP explora isso removendo os elétrons do núcleo e substituindo o potencial iônico forte por um pseudopotencial mais fraco, conforme ilustrado na Figura 12. O raio no qual os valores de todos os elétrons e pseudoelétrons coincidem é designado  $r_c$ . Como pode ser observado, o potencial iônico dos elétrons do núcleo ( $V \sim Z/r$ ) provoca uma rápida oscilação nas funções de onda ( $\Psi_{Z/r}$ )(tracejado azul). O pseudopotencial é construído ( $V_{pseudo}$ ), idealmente, para que os deslocamentos de fase das pseudofunções sejam idênticas às de espalhamento do íon e dos elétrons do núcleo, mas sem nós radiais na região central ( $\Psi_{pseudo}$ ). No caroço ( $r = 0 \rightarrow r_c$ ), o deslocamento de fase total entre íon e os elétrons do núcleo será maior em  $\pi$  do que o deslocamento íon – elétron de valência. Fora da região central ( $r > r_c$ ), os dois potenciais são idênticos (PAYNE et al., 1992).

Matematicamente, existe uma relação entre a mudança de fase produzida pelo núcleo iônico e o momento angular ( $l$ ) da função de onda de valência, e isso implica na dependência de  $l$  no espalhamento do pseudopotencial. Logo, a melhor descrição para um pseudopotencial é:

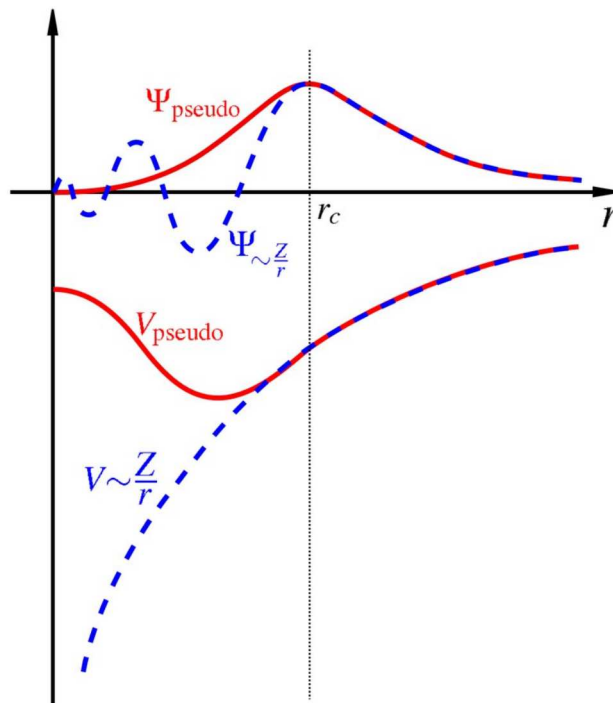
$$V_{pseudo} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (3.38)$$

onde  $|lm\rangle$  são os harmônicos esféricos e  $V_l$  é o pseudopotencial para o momento angular  $l$ . Este operador decompõe a função de onda eletrônica em harmônicos esféricos, os



quais são multiplicados pelo pseudopotencial relevante  $V_l$ . É possível produzir deslocamentos de fase arbitrários e predeterminados para cada estado de momento angular com um potencial local, desde que esses ajustes mantenham a suavidade e fraqueza cruciais da aproximação construída. Sem um pseudopotencial suave e fraco, torna-se difícil expandir as funções de onda usando um número razoável de estados básicos de ondas planas. Alguns exemplos conhecidos são os pseudopotenciais de norma conservada e os pseudopotenciais *Ultrasoft* (USPP) (VANDERBILT, 1990).

Figura 12 - Função de onda de todos os elétrons (tracejado azul) e pseudofunção escrita por pseudopotencial (linha vermelha).



Fonte: Adaptado por PAYNE (1992)

### 3.6 O MÉTODO PAW (PROJECTOR AUGMENTED-WAVE)

Embora a aproximação de PP descreve muito bem propriedades ponderadas fora da região de caroço, elétrons internos são imprescindíveis para cálculos de blindagem química e efeitos de quadrupolo no núcleo de cada átomo, que são os parâmetros de RMNES. Assim, as

informações são recuperadas a partir de cálculos baseados no uso de projetores sobre as pseudofunções de onda de valência para obter funções de onda de todos os elétrons.

Este método é conhecido como PAW (do inglês Projector Augmented-Wave) (BLÖCHL, 1994; KRESSE; JOUBERT, 1999), e seu formalismo é um pouco semelhante às de um USPP ao empregar funções auxiliares localizadas em uma região de caroço. Primeiro, a função de onda eletrônica  $|\psi^{AE}\rangle$  (AE = 'all electrons') é dividida em duas partes: (I) na *região de aumento* ( $\Omega_R$ ) próxima ao núcleo, onde há oscilação rápida da função de onda discutida anteriormente (Figura 12) e a função  $\psi^{PS}$  resulta no cálculo de todos os elétrons para o átomo no vácuo,  $|\varphi_i\rangle$ ; (II) uma parte fora de  $\Omega_R$ , cuja função  $|\psi^{PS}\rangle$  é expandida em uma base de ondas planas ou uma outra base qualquer.

$$|\psi^{AE}\rangle = \begin{cases} \psi^{PS} = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle \\ |\psi^{PS}\rangle = \sum_G c_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \end{cases} \quad (3.39)$$

sendo  $c_i$  e  $c_G$  os coeficientes de expansão de onda. O índice  $i$ , por sua vez, se refere aos números quânticos de momento angular  $l$  e  $m$  e também a um sítio atômico  $R$ . Para um orbital de Kohn-Sham dentro da função  $|\psi^{AE}\rangle$ , existe uma transformação  $T$ , que é uma combinação de contribuições centradas nos átomos dentro de cada  $\Omega_R$ , capaz de mapear as pseudofunções de valência  $|\psi^{PS}\rangle$ . A transformação e o valor de  $T$  são:

$$|\psi^{AE}\rangle = T |\psi^{PS}\rangle \quad (3.40)$$

$$T = 1 + \sum \hat{T}_r \quad (3.41)$$

daí, temos que  $T = 1$  fora de  $\Omega_R$  e  $\psi^{AE} = \psi^{PS}$ . Da mesma forma, a transformação é aplicada em  $|\varphi_i^{AE}\rangle = T |\varphi_i^{PS}\rangle$ . As pseudofunções parciais  $\varphi_i^{PS}$  são calculadas de maneira semelhante as dos pseudopotenciais, e a partir delas, as pseudofunções  $\psi^{PS}$  do sistema podem ser definidas como uma combinação linear dentro de  $\Omega_R$ :

$$|\psi^{PS}\rangle = \sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle c_i \quad (3.42)$$

Essa combinação linear também é válida para  $\psi^{AE}$ . Por fim, juntando as relações de transformação para  $\psi^{AE}$  e  $\varphi_i^{AE}$  com a equação 3.42 pode-se escrever:

$$|\psi^{AE}\rangle = |\psi^{PS}\rangle - \sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle c_i + \sum_i |\varphi_i^{AE}\rangle c_i \quad (3.43)$$

onde os coeficientes de expansão se tornam equivalentes a um produto escalar  $c_i = \langle p_i | \varphi_i^{PS} \rangle$ . As funções fixas  $p_i$  são chamadas de *funções de projeção* e elas também obedecem uma condição de ortonormalidade  $\langle p_i | \varphi_j^{PS} \rangle = \delta_{ij}$ . Substituindo os valores de  $c_i$  na equação 3.43,  $T$  é identificado como :

$$T = 1 + \sum_i (|\varphi_i^{AE}\rangle - |\varphi_i^{PS}\rangle) \langle p_i | \quad (3.44)$$

Ambos projetores e as funções de onda parciais são obtidas durante a construção inicial do pseudopotencial. Em resumo, a metodologia PAW divide a estrutura eletrônica em uma parte deslocalizada e outra parte localizada nos núcleos, e para recuperar toda a informação AE, basta trocar a parte localizada PS pela parte localizada AE.

### 3.7 DENSIDADE DE ESTADOS E DENSIDADE DE ESTADOS PROJETADA

A densidade de estados (DOS, do inglês *Density of States*) é tipo de cálculo que avalia o número de estados de um elétron de um sólido em estados energéticos. Ela é dada por uma densidade  $g(\epsilon)$  em função da energia  $\epsilon$  em um dado intervalo  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$  através da soma de todos os estados possivelmente ocupados:

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (3.45)$$

onde,  $i$  é o índice da banda analisada,  $\delta$  é uma função gaussiana,  $\varepsilon_{i,\vec{k}}$  são os autovalores de Kohn-Sham. O número 2 é necessário para contabilizar a degenerescência devido ao spin e a integral aproxima a soma sobre todos os vetores  $\vec{k}$  da Zona de Brillouin.

A densidade de estados projetada, pDOS (do inglês, *Projected Density of States*) separa a contribuição de acordo com o momento angular dos estados e pode ser obtida pela equação:

$$g_{il_m}(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}}) |\langle \Psi_{il_m} | \psi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (3.46)$$

onde  $|\psi_i\rangle$  é a função de onda de Kohn-Sham projetada sobre um conjunto de funções de onda atômicas  $|\Psi_{il_m}\rangle$ ,  $i$  é o índice correspondente ao sítio atômico e  $l_m$  é a componente do momento angular do orbital atômico de projeção (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Esta grandeza permite a partir da densidade de estados projetada analisar a basicidade e acidez de Lewis de um material. Na comparação da basicidade de dois materiais, o mais básico é o que possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), ou seja, uma probabilidade mais elevada do material doar elétrons. Por outro lado, o mais ácido é aquele que possui densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando a tendência do material de receber elétrons.

### 3.8 ANÁLISE VIBRACIONAL E TERMODINÂMICA APLICADA À DFT

Em física do estado sólido, o fóton é um *quantum* da radiação do espectro eletromagnético da luz e o fônon é um *quantum* das vibrações atômicas que descrevem o som. Assim, modos vibracionais de sólidos e moléculas gasosas são computados por cálculos dos fônons. Quando um sistema é periódico, a frequência dos fônons corresponde então a um modo vibracional dado por um vetor de onda na primeira zona de Brillouin, chamado aqui de ponto  $q$ .

Inicialmente, o cálculo é montado a partir de matrizes dinâmicas entre átomos  $\mu$  e  $\nu$  ( $D_{\mu\nu}$ ) em função do ponto  $q$  (ASHCROFT; MERMIN, 2011; KITTEL, 2006):

$$D_{\mu\nu}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_{\nu} H_{\mu\nu}(q) e^{iq(R_\mu, R_\nu)} \quad (3.47)$$

onde  $M_\mu$  e  $M_\nu$  são as diagonais das matrizes de massas dos núcleos de cada átomo ( $\mu$  e  $\nu$ ), respectivamente. O termo  $H_{\mu\nu}$  é a matriz Hessiana de constantes de forças, que está relacionado às posições dos átomos dentro das células unitárias, dadas por  $R_\mu$  e  $R_\nu$ . Os elementos da matriz dinâmica  $D_{\mu\nu}$  são resolvidos de forma autoconsistente para  $3N$  perturbações ( $N$  = número total de átomos do sistema), para um vetor fixo  $q$ , usando Teoria da Perturbação do Funcional de Densidade (DFPT) (BARONI et al., 2001; BARONI; GIANNOZZI; TESTA, 1987). Assim, a diagonalização dessa matriz produz o equivalente a  $3N$  frequências vibracionais  $\omega_q$ .

Através dos valores de  $\omega_q$  para um cristal, obtém-se 3 modos acústicos, que são movimentos simétricos de vibração de um ou mais átomos, e  $3N - 3$  modos óticos, que são de natureza assimétrica. Nos fônons óticos, os movimentos assimétricos geram um momento dipolo, que possui significado físico na região de frequências do infravermelho. Quanto às energias das frequências,  $\varepsilon$ , para cada ponto  $q$  na primeira zona de Brillouin, associada à  $3N$  fônons, é dada pela expressão harmônica convencional:

$$\varepsilon_m^{p,q} = \left( m + \frac{1}{2} \right) \omega_{i,q} \quad (3.48)$$

onde  $i$  se refere ao índice de cada fônon ( $i = 1, 2, \dots, 3N$ ) e  $m$  é um número inteiro. Além disso, os valores de  $\omega_i$  são usados para obter valores de energia na análise termodinâmica. Cálculos de potenciais termodinâmicos são realizados usando frequências vibracionais do cálculo de fônons inseridas nas funções de partição  $Q$ , cujo formalismo genérico derivam da distribuição de Boltzmann (MCQUARRIE; SIMON, 1997):

$$Q = \sum_j e^{-E_j/k_B T} \quad (3.49)$$

sendo  $E_j$  a energia no estado  $j$  a uma temperatura  $T$  (em Kelvin) e  $k_B$  a constante de Boltzmann. Ao analisar um conjunto de partículas em  $N$  microestados, a probabilidade  $\rho$  de

uma partícula ser escolhida aleatoriamente estar no estado  $j$  com energia  $E_j$ , à temperatura  $T$  e volume  $V$  constantes, será:

$$\rho_j(N, V, T) = \frac{e^{-E_j(N, V)/k_B T}}{Q(N, V, T)} \quad (3.50)$$

daí, a energia média de um sistema em um *ensemble* de sistemas será:

$$\langle E \rangle = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N, V} \quad (3.51)$$

sendo  $\beta = 1/k_B$ . Com essas equações, é possível definir todas as contribuições energéticas de qualquer transformação química, bem como prever suas tendências. Partindo das leis da termodinâmica, a equação de  $\Delta G$  de uma reação é dada por:

$$\Delta G = \sum G_{\text{produtos}} - \sum G_{\text{reagentes}} = \Delta H - T \Delta S \quad (3.52)$$

onde  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  e  $T$  são entalpia, entropia e temperatura absoluta, respectivamente. As principais equações de  $H$  e  $S$  conhecidas são:

$$H_{(T)} = U + PV = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZPE}} + E_{\text{vib}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + E_{\text{trans}}(T) \quad (3.53)$$

$$S(T) = S_{\text{vib}}(T) + S_{\text{rot}}(T) + S_{\text{trans}}(T) \quad (3.54)$$

onde  $E_{\text{elec}}$ ,  $E_{\text{ZPE}}$ ,  $E_{\text{vib}}(T)$ ,  $E_{\text{rot}}(T)$ ,  $E_{\text{trans}}(T)$ ,  $S_{\text{vib}}(T)$ ,  $S_{\text{rot}}(T)$ ,  $S_{\text{trans}}(T)$  são a energia eletrônica total a 0 K, a energia do ponto zero (do inglês, *Zero Point Energy* – ZPE) e as contribuições vibracionais, rotacionais e translacionais para a entalpia e a entropia, respectivamente. O valor é  $E_{\text{elec}}$  obtido pelo cálculo eletrônico DFT. As equações dos demais termos em função da temperatura absoluta (T) são:

$$E_{\text{ZPE}}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left( \frac{1}{2} \hbar \omega_i \right) \quad (3.55)$$

$$E_{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left( \frac{\hbar \omega_i}{e^{\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right)^{-1}}} \right) \quad (3.56)$$

$$S_{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[ \frac{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}{e^{\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right)^{-1}}} - \ln \left( 1 - e^{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}} \right) \right] \quad (3.57)$$

$$S_{rot}(T) = k_B \left\{ \ln \left[ \frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left( \frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (3.58)$$

$$S_{trans}(p, T) = k_B \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2 \pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{k_B T}{p} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (3.59)$$

sendo, nas equações de somatório:  $N$  o número de átomos na célula,  $i$  é o índice do modo vibracional,  $\omega_i$  é a frequência vibracional do modo  $i$ ,  $\hbar$  é a constante de Plank ( $h$ ) dividida por  $2\pi$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Além disso, para  $S_{rot}$ , " $I_A$ ,  $I_B$  e  $I_C$ " são os momentos de inércia da molécula;  $\sigma$  é o número de simetria da molécula. No caso de  $S_{trans}$ ,  $p$  é a pressão e  $M$  é a massa molecular. Essas expressões são obtidas através do tratamento de partículas como modelos quânticos: partícula na caixa (translacional), rotor rígido (rotacional) e oscilador harmônico (vibracional).

Para sólidos periódicos,  $\Delta H \approx \Delta U$ , pois o termo  $PV$  é pequeno o suficiente para ser desprezado. Com isso, não há contribuições rotacionais e translacionais nos valores de  $H$  e  $S$ . Já no estado gasoso, em que as moléculas são tratadas como gases ideais, o termo  $PV$  é igual a  $RT$ , sendo  $R$  a constante dos gases ideais. Além disso,  $E_{trans}(T)$  e  $E_{rot}(T)$  são ambas iguais à  $(3/2) RT$ . Para estudar a reação em temperaturas crescentes, calculamos a diferença nas propriedades termodinâmicas, como entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) da reação em questão em diferentes temperaturas e  $p = 1$  atm.

## 4 METODOLOGIA TEÓRICA ADOTADA

### 4.1 CÁLCULO ESTRUTURAL E ELETRÔNICO

Todos os cálculos computacionais foram executados com o uso do pacote QUANTUM-ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2009), que é um software livre distribuído sobre a licença pública geral GPL (General Public Licence), baseado na Teoria do Funcional da Densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). As funções de ondas são representadas num conjunto de bases de ondas planas sob condições de contorno periódicas (MAKOV; PAYNE, 1995). O funcional implementado foi do tipo PBE onde o termo de troca e correlação foi descrito pela aproximação do tipo GGA (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; PERDEW; ZUNGER, 1981). Os elétrons de caroço, por sua vez, foram tratados por pseudopotenciais do tipo Vanderbilt Ultrasoft (VANDERBILT, 1990). Através de critérios de convergência de energia eletrônica por cálculo auto-consistente (*scf*), os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos para um energia cinética de corte de 55 Ry e a amostragem de pontos k adotados para a Primeira Zona de Brillouin (PZB), segundo o critério de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976), foi 2 x 2 x 1. Todas as figuras das estruturas otimizadas para DFT foram obtidas usando o programa Xcrysden. As simulações de DRX dos compostos otimizadas foram feitos pelo programa cristalográfico Mercury®, distribuído gratuitamente pela *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) (MACRAE et al., 2008).

As interações entre as moléculas de águas coordenadas, em posições axiais e equatoriais, e a lamela foram mapeados graficamente pela diferença de densidade de carga, usando a seguinte equação:

$$\Delta \rho(\vec{r}) = \rho_{[Total]}(\vec{r}) - \rho_{[M^{+n}/layer]}(\vec{r}) - \sum_i \rho_{[H_2O_{(eq)}]_i}(\vec{r}) \quad (4.1)$$

$$\Delta \rho(\vec{r}) = \rho_{[Total]}(\vec{r}) - \rho_{[M^{+n}/layer]}(\vec{r}) - \sum_i \rho_{[H_2O_{(ax)}]_i}(\vec{r}) \quad (4.2)$$

onde  $\rho_{total}$ ,  $\rho_{M^{+n}layer}$ ,  $\rho_{H_2O(eq)}$  e  $\rho_{H_2O(ax)}$  são a carga de densidade da estrutura total, lamelas e cátions  $M^{+n}$  ( $M = Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ) juntos e moléculas de água equatoriais (equação 4.1) e



axiais (equação 4.2), respectivamente. O *grid* de carga foi plotado em forma de lobos coloridos, para indicar as tendências de crescimento e decaimento da distribuição de carga local, e o *isovalue* adotado para todos foi de 0,003. Para a obtenção dos *gaps* eletrônicos, as malhas de Monkhorst-Pack implementadas na Densidade de Estados Projetada (pDOS) de cada estrutura foram maiores daquelas adotadas na otimização de geometria (6 x 6 x 3). Para ambos os cálculos, uma quantidade extra de bandas, equivalente a 20% dos estados de valência, foi escolhida para computar os estados de condução.

## 4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO

Os parâmetros de RMNES dos núcleos  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^1\text{H}$  foram calculados usando o método *Gauge Including Projector Augmented Wave* (GIPAW) (PICKARD; MAURI, 2001; YATES; PICKARD; MAURI, 2007). A blindagem química isotrópica ( $\sigma_{\text{iso}}$ ) foi usada para comparar com o deslocamento químico isotrópico ( $\delta_{\text{iso}}$ ), de acordo com a expressão padrão:  $\delta_{\text{iso}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}$ . Na maioria dos casos, os padrões usados nos experimentos de RMNES são de natureza líquida, tais como deutério (núcleo de  $^1\text{H}$ ) e soluções de NaCl (núcleo de  $^{23}\text{Na}$ ) e tetrametilsilano (núcleo de  $^{29}\text{Si}$ ). Para facilitar as condições de cálculo no estado sólido, o valor de  $\sigma_{\text{ref}}$  é medido usando um número de compostos de referência reportados na literatura (Tabela 1).

Tabela 1 - Parâmetros experimentais e teóricos de RMNES dos núcleos  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , e  $^1\text{H}$  de sistemas de referências de estruturas conhecidas.

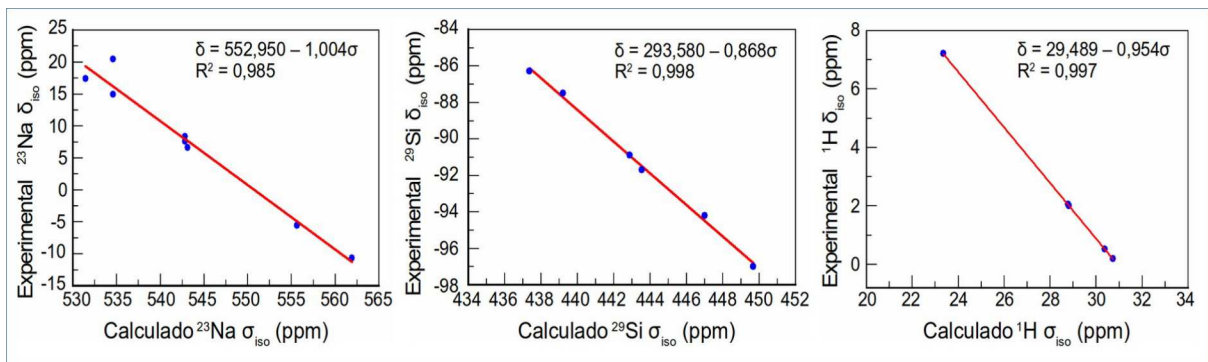
| $^{23}\text{Na}$                                    |                       |                                       | $^{29}\text{Si}$                          |                       |                       | $^1\text{H}$ |                       |                       |
|---|-----------------------|---------------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|-----------------------|
| Composto  | $\sigma_{\text{iso}}$ | $\delta_{\text{iso}}$                 | Composto                                  | $\sigma_{\text{iso}}$ | $\delta_{\text{iso}}$ | Composto     | $\sigma_{\text{iso}}$ | $\delta_{\text{iso}}$ |
| $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$           | 531,43                | 17,34 <sup>a</sup>                    | $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 447,02                | -94,2 <sup>a</sup>    | Adamantano   | 28,78 <sup>f</sup>    | 1,87 <sup>e</sup>     |
| $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$            | 534,61                | 14,9 <sup>a</sup> ; 20,4 <sup>b</sup> | $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  | 439,38                | -86,3 <sup>a,d</sup>  | Boemita      | 23,36 <sup>f</sup>    | 7,2 <sup>d</sup>      |
|   | 542,86                | 7,6 <sup>a</sup> ; 8,3 <sup>b</sup>   |   | 439,21                | -88,2 <sup>a,d</sup>  |              |                       |                       |
| NaCl  | 543,15                | 6,6 <sup>b</sup>                      | Talco                                     | 449,69                | -97,0 <sup>d</sup>    | Brucita      | 30,73 <sup>f</sup>    | 0,0 <sup>d</sup>      |
| $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$                   | 555,67                | -5,6 <sup>b</sup>                     | Caulinita                                 | 442,88                | -91,7 <sup>c</sup>    | Pirofilita   | 28,82 <sup>f</sup>    | 2,2 <sup>d</sup>      |
| $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,<br>$\text{H}_2\text{O}$ | 561,95                | -10,69 <sup>b</sup>                   |   | 443,54                | -94,2 <sup>c</sup>    | Talco        | 30,38 <sup>f</sup>    | 0,7 <sup>d</sup>      |

<sup>a</sup>(CHARPENTIER et al., 2004); <sup>b</sup>(KOLLER et al., 1994); <sup>c</sup>(HAYASHI et al., 1992); <sup>d</sup>(CADARS et al., 2012); <sup>e</sup>(MARCHETTI et al., 2012); <sup>f</sup>(FONSECA et al., 2016).

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Com os dados da Tabela 1, foram realizadas as correlações gráficas e, por meio de regressão linear, as equações encontradas foram:  $\delta_{\text{iso}} = 552,95 - 1,004 \sigma_{\text{calc}}$  para núcleo de  $^{23}\text{Na}$ ;  $\delta_{\text{iso}} = 293,58 - 0,8685 \sigma_{\text{calc}}$  para núcleo de  $^{29}\text{Si}$ ; e  $\delta_{\text{iso}} = 29,489 - 0,954 \sigma_{\text{calc}}$  para o núcleo  $^1\text{H}$  (Figura 13). Com o cálculo dos deslocamentos químicos, a simulação dos espectros foram realizadas utilizando funções lorentzianas. Os núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{29}\text{Si}$  possuem spin  $\frac{1}{2}$  e, portanto, não tiveram cálculos de gradiente de campo elétrico (EFG). Para o núcleo de  $^{23}\text{Na}$  (spin  $3/2$ ), os espectros contaram com as contribuições de constantes de quadrupolo (Cq) e parâmetros de assimetria ( $\eta$ ). Quanto aos campos, as frequências de Larmor foram reajustadas para equipamentos de 9,34 Tesla, os quais foram obtidos os espectros experimentais: 400 MHz ( $^1\text{H}$ ), 79,49 MHz ( $^{29}\text{Si}$ ) e 105,84 MHz ( $^{23}\text{Na}$ ).

Figura 13 - Correlação entre deslocamento químico isotrópico experimental ( $\delta_{\text{iso}}$ ) e blindagem química isotrópica calculada ( $\sigma_{\text{calc}}$ ) para os núcleos de  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^1\text{H}$ .



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

### 4.3 TERMODINÂMICA DE CALCINAÇÃO E TROCA-IÔNICA

Os potenciais termodinâmicos foram obtidos por modos vibracionais de cálculos de fônons no ponto  $\Gamma$ , utilizando a aproximação harmônica pela teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT) (BARONI et al., 2001; BARONI; GIANNOZZI; TESTA, 1987). Para as magadiitas, a energia livre de Gibbs ( $G_{(s)}$ ), a entalpia ( $H_{(s)}$ ) e a entropia ( $S_{(s)}$ ) dos materiais sólidos são definidos por:

$$G_{(s)}(T) = H_{(s)}(T) - T S_{(s)}(T) \quad (4.3)$$

$$H_{(s)}(T) = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZPE}} + E_{\text{vib}}(T) \quad (4.4)$$

$$S_{(s)}(T) = S_{vib}(T) \quad (4.5)$$

onde  $E_{elec}$ ,  $E_{ZPE}$ ,  $E_{vib}(T)$ , and  $S_{vib}(T)$  são a energia eletrônica total a 0 K, a energia do ponto zero e as contribuições vibracionais para a entalpia e a entropia, respectivamente. Quanto às moléculas de água gasosas, os potenciais energéticos de H e S foram:

$$H_{(g)}(T) = E_{elec} + E_{ZPE} + E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + RT \quad (4.6)$$

$$S_{(g)}(p, T) = S_{vib}(T) + S_{rot}(T) + S_{trans}(p, T) \quad (4.7)$$

onde  $E_{trans}(T)$ ,  $E_{rot}(T)$ ,  $S_{trans}(p, T)$  e  $S_{rot}(T)$  são as contribuições translacionais e rotacionais para a entalpia e entropia, respectivamente. Assumindo o gás ideal,  $RT$  é equivalente ao termo  $PV$  negligenciado no estado sólido. Essas foram as principais equações adotadas para cálculo de termodinâmica de calcinação.

Por outro lado, a termodinâmica de troca iônica envolve, além dos materiais sólidos e gasosos, espécies iônicas em estados aquosos e moléculas de água líquida. Uma das formas de realizar esses cálculos é envolvendo os íons numa superfície aquosa aplicando efeitos de solvente, o que levaria uma mistura de metodologias e aumentaria a propagação de erros nas energias finais. Para simplificar nossa metodologia, optamos por simular inicialmente os cátions como um íon monoatômico gasoso, então os termos  $E_{ZPE}$ ,  $E_{vib}(T)$ ,  $E_{rot}(T)$ ,  $S_{vib}(T)$  e  $S_{rot}(T)$  das equações 4.6 e 4.7 são zero. Em seguida, avaliamos as energias de mudanças de estado físico gás  $\rightarrow$  líquido/aquoso, de acordo com as seguintes equações:

$$A_{(g)}^+ \rightarrow A_{(aq)}^+ \quad \Delta E_{(hid)}^o(A^+) = E(A_{(aq)}^+) - E(A_{(g)}^+) \quad (4.8)$$

$$H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta E_{(cond)}^o(H_2O) = H_2O_{(l)} - H_2O_{(g)} \quad (4.9)$$

onde as diferenças de energia de hidratação da espécie  $A^+$  (equação 4.8) e energia de condensação da água (equação 4.9) são  $\Delta E_{(hyd)}^o(A)$  e  $\Delta E_{(cond)}^o(H_2O)$ , respectivamente. Assim, as contribuições de  $H$ ,  $S$  e  $G$ , dadas para os estados líquido e aquoso, são:

$$\Delta H_{(aq)}(A^+) = H_{(g)}(A^+) + \Delta H_{(hid)}^o(A^+) \quad (4.10)$$

$$\Delta S_{(aq)}(A^+) = S_{(g)}(A^+) + \Delta S_{(hid)}^o(A^+) \quad (4.11)$$

$$\Delta G_{(aq)}(A^+) = G_{(g)}(A^+) + \Delta G^{\circ}_{(hid)}(A^+) \quad (4.12)$$

$$\Delta H_{(l)}(H_2O) = H_{(g)}(H_2O) + \Delta H^{\circ}_{(cond)}(H_2O) \quad (4.13)$$

$$\Delta S_{(l)}(H_2O) = S_{(g)}(H_2O) + \Delta S^{\circ}_{(cond)}(H_2O) \quad (4.14)$$

$$\Delta G_{(l)}(H_2O) = G_{(g)}(H_2O) + \Delta G^{\circ}_{(cond)}(H_2O) \quad (4.15)$$

onde  $H_{(g)}(A^+)$ ,  $S_{(g)}(A^+)$ ,  $G_{(g)}(A^+)$ ,  $H_{(g)}(H_2O)$ ,  $S_{(g)}(H_2O)$  e  $G_{(g)}(H_2O)$  são a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs dos cátions  $A^+$  e da água, ambos na fase gasosa. Assim,  $\Delta H^{\circ}_{(hid)}(A^+)$ ,  $\Delta S^{\circ}_{(hid)}(A^+)$ ,  $\Delta G^{\circ}_{(hid)}(A^+)$ ,  $\Delta H^{\circ}_{(cond)}(H_2O)$ ,  $\Delta S^{\circ}_{(cond)}(H_2O)$  e  $\Delta G^{\circ}_{(cond)}(H_2O)$  são a entalpia padrão, entropia e Energia livre de Gibbs de formação do íon hidratado  $A^+$  e das moléculas de água condensada, respectivamente, as quais foram obtidas a partir de medidas experimentais a 298,15 K (LIDE, 2003). Uma vez que a maioria dos processos de troca iônica reportados na literatura são realizados em temperatura ambiente ou aquecimento brando, usar potenciais padrões tabelados na literatura a 298,15 K são suficientes para satisfazer as comparações teórico-experimentais de cálculos termodinâmicos.

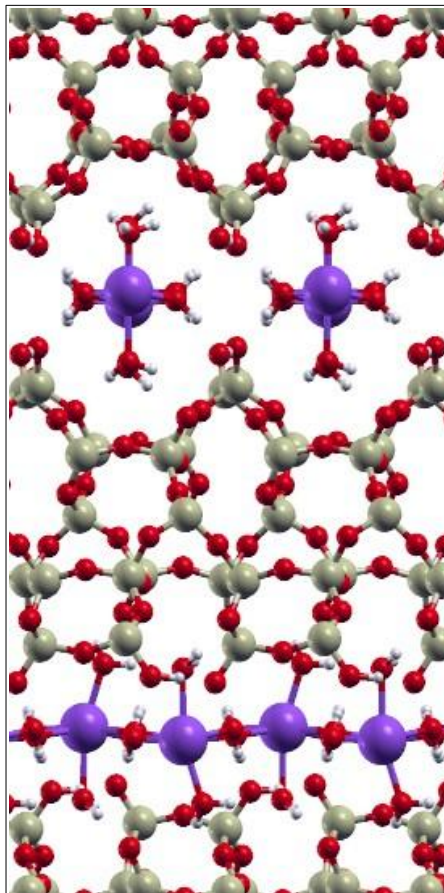
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 A CONSTRUÇÃO DO MODELO DA Na-MAGADIITA

#### 5.1.1 Otimização e comparação estrutural teórico-experimental da Na-magadiita

A célula unitária cristalográfica de Na-magadiita (sem átomos de hidrogênio) obtida experimentalmente contém 432 átomos. Para diminuir o custo computacional, foi necessário a redução a uma célula unitária primitiva. Para isso, novos vetores foram identificados e os novos parâmetros utilizados:  $a = 7,30 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,31 \text{ \AA}$ ,  $c = 37,76 \text{ \AA}$ ; e ângulos  $\alpha = 107,99^\circ$ ,  $\beta = 60,41^\circ$ ,  $\gamma = 92,14^\circ$ . Obteve-se um modelo com 108 átomos e 1/4 de volume (Figura 14).

Figura 14 - Estrutura otimizada da Na-magadiita por cálculo DFT.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Com a Na-magadiita reduzida, átomos de hidrogênio foram colocados nas moléculas de água e grupos silanois das lamelas, mantendo a neutralidade das cargas na estrutura, totalizado 144 átomos. A geometria foi então otimizada (parâmetros da célula unitária, ângulos e posições atômicas) e todos os demais cálculos deste trabalho foram realizados a partir dele. Para comparação com os dados experimentais (Tabela 2), a célula cristalográfica foi recuperada após a otimização, e os parâmetros de rede teóricos foram centrados uma configuração *F1*, sem qualquer simetria extra que não seja translacional. Como pode ser visto, a geometria otimizada mostrou boa concordância com os dados cristalográficos, com erros relativos inferiores a 0,5%. Isso também é confirmado pela comparação dos difratogramas de Raios-X (Figura 15). Embora pequenos picos se diferem devido à presença de átomos de hidrogênio na estrutura simulada (entre 10° – 20° e acima de 30° em  $2\theta$ ), a reprodução dos principais picos é a mesma do experimento tanto nas posições quanto nas intensidades.

Tabela 2 - Parâmetros estruturais dos modelos de Na-magadiita.

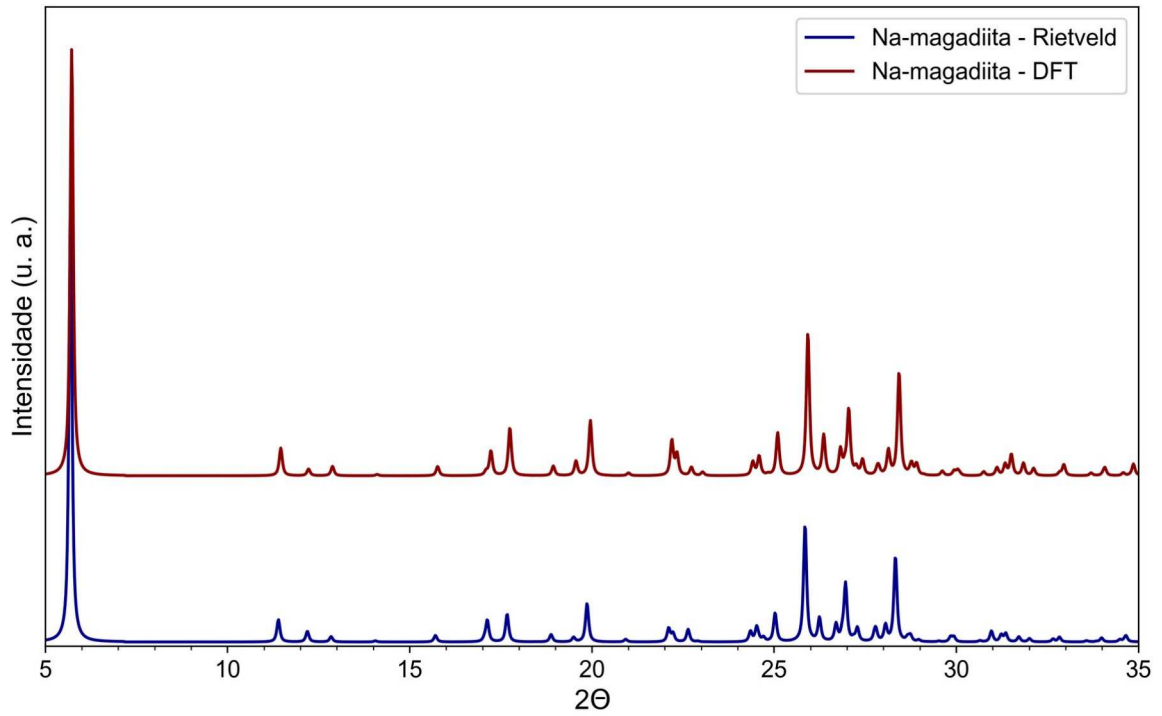
| Parâmetros          | Refinamento Rietveld | Optimização DFT | Erro Relativo |
|---------------------|----------------------|-----------------|---------------|
| <i>Space Group</i>  | <i>F2dd</i>          | <i>F1</i>       | -             |
| <i>a</i> (Å)        | 10,54                | 10,53           | -0,09%        |
| <i>b</i> (Å)        | 10,13                | 10,14           | +0,10%        |
| <i>c</i> (Å)        | 62,07                | 61,89           | -0,29%        |
| <i>Volume</i>       | 6628,6               | 6609,7          | -0,28%        |
| <i>a</i>            | 90,00°               | 90,07°          | +0,07%        |
| <i>β</i>            | 90,00°               | 89,97°          | -0,03%        |
| <i>γ</i>            | 90,00°               | 89,99°          | -0,01%        |
| <i>E. Basal</i> (Å) | 15,52                | 15,47           | -0,32%        |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Quanto às posições atômicas, a comparação foi realizada através da sobreposição estrutural (sem os átomos de hidrogênio) entre a otimização DFT e o refinamento de Rietveld (Figura 16). Uma tolerância de 0,23 Å para as posições atômicas da DFT foi necessária para identificar o grupo espacial *F2dd* com o FINDSYM. É importante destacar que o cálculo DFT oferece condições para obter uma configuração de mínimo local de energia, enquanto o refinamento de Rietveld trabalha com a média das configurações possíveis dentro das densidades eletrônicas obtidas no espaço real e recíproco. Além disso, o desvio quadrático

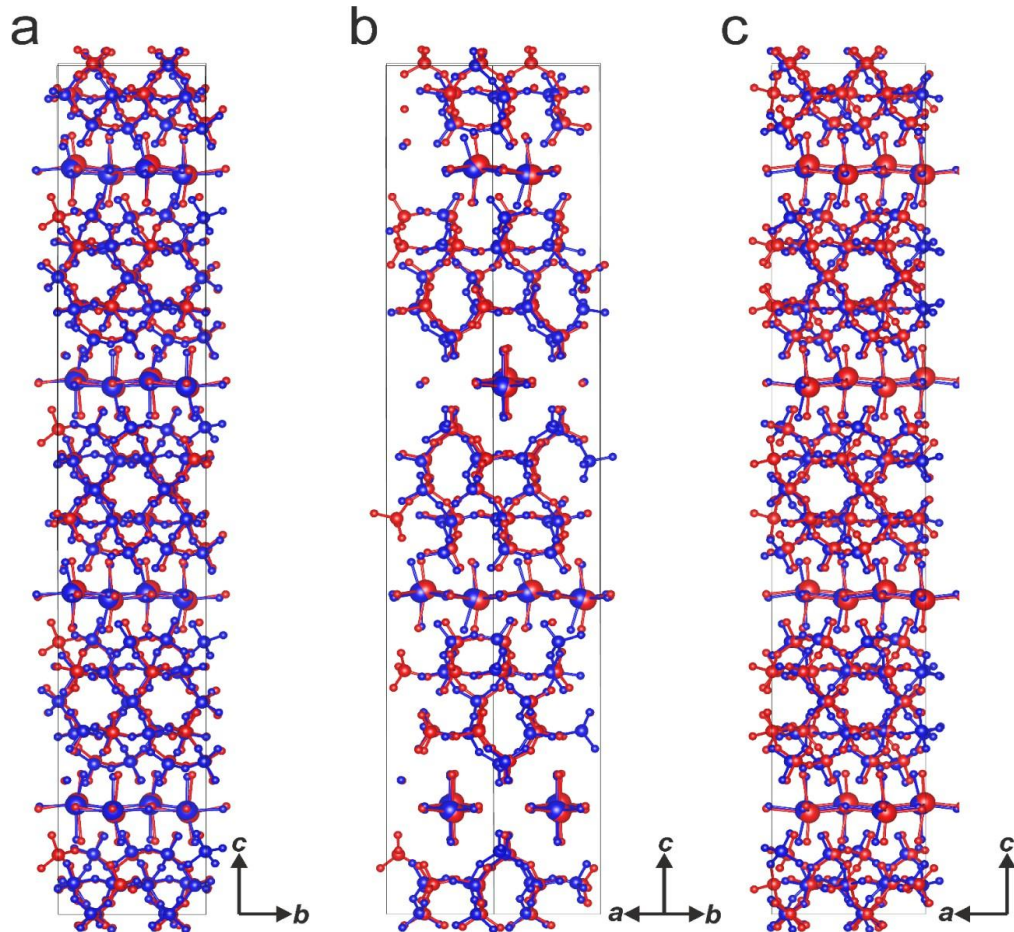
médio entre a estrutura experimental e simulada foi de 0,141, o que mostra que a configuração obtida pela DFT mantém boa proximidade com os dados experimentais.

Figura 15 - Comparação de DRX: refinamento de Rietveld (azul) e simulação DFT (vermelho). (u. a. = unidade arbitrária)



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Figura 16 - Sobreposição atômica das duas estruturas da Na-magadiita (sem hidrogênio) no planos a) *cb*, b) *acb* e c) *ac*: Refinamento de Rietveld (vermelho) e após otimização DFT (azul).



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

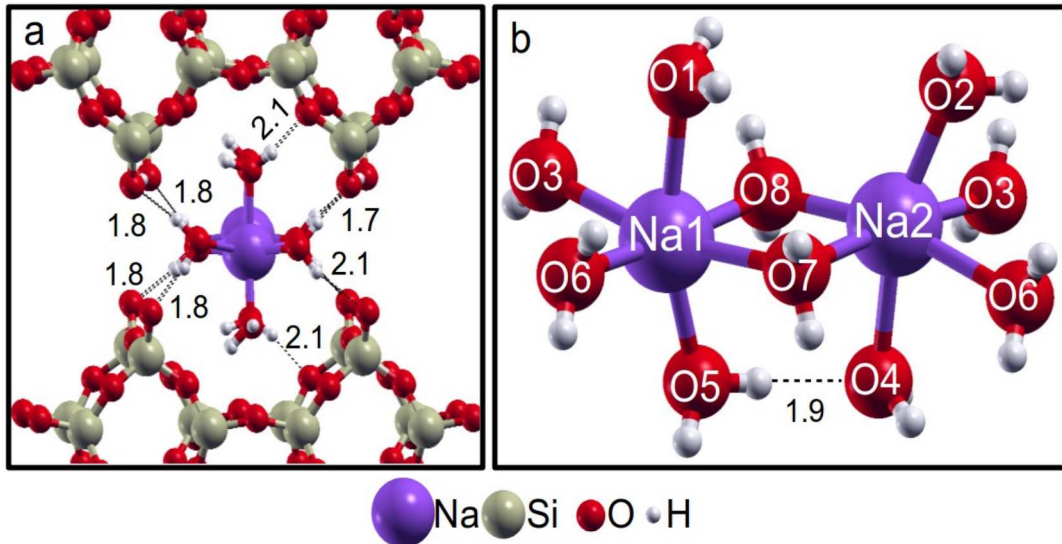
### 5.1.2 Análise da região interlamelar por cálculos DFT

Com os átomos de hidrogênios simulados pelo cálculo DFT, foi possível realizar uma descrição detalhada das interações entre as camadas de silicato e dois octaedros  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]$  interconectados, equivalente a uma fórmula química da Na-magadiita ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Aqui, separamos a posição das águas em duas: as axialmente coordenadas (em posição vertical) com o sódio e as equatorialmente coordenadas (posição horizontal) (Figura 17). As quatro moléculas de água do plano equatorial formam ligações de hidrogênio mais fortes ( $\text{H} \cdots \text{O} = 1,7 \text{ \AA} - 1,8 \text{ \AA}$ ) com os grupos terminais silanol/siloxanos das



lamelas (Figura 17a). Por sua vez, as águas axiais possuem interações mais fracas com os oxigênios dos grupos siloxanos, tendo distâncias  $H \cdots O \geq 2,1 \text{ \AA}$ .

Figura 17 - Região interlamelar otimizada da Na-magadiita, (a) Ligações de hidrogênio e (b) coordenação octaédrica do sódio.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Além disso, os próprios octaedros mostram distorções de ângulos e comprimentos de ligações (Figura 17b). Uma das explicações é dada pelas diferenças estruturais a esfera de hidratação: enquanto águas do plano equatorial estão posicionadas entre dois átomos de sódio, cada água axialmente orientada faz ligação coordenada com somente um cátion. Assim, os valores de comprimento de ligação química foram tabelados (Tabela 3) e os resultados mostraram que há ligações um pouco mais curtas entre sódio e moléculas de água axiais ( $Na1 - O5$  e  $Na2 - O2 = 2,35 \text{ \AA}$ ), enquanto os maiores valores estão entre sódio e moléculas de água equatoriais ( $Na1 - O8$  e  $Na2 - O3 = 2,56 \text{ \AA}$ ). Além disso, os octaedros são distorcidos porque há ligações de hidrogênio adicionais entre moléculas de água axiais vizinhas entre si ( $O5H \cdots O4 = 1,9 \text{ \AA}$ , Figura 17b). Experimentalmente, a resolução cristalográfica não forneceu informações diretas sobre as posições dos átomos de hidrogênio, e as posições de os oxigênios da água foram determinados com certo grau de incerteza. Portanto, um modelo final de estrutura foi obtido no refinamento de Rietveld incluindo as moléculas de água restritas às posições derivadas da otimização DFT.

Tabela 3 - Ligações químicas e ângulos das esferas de hidratação  $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]$  da Na-magadiita.

| Ligação Química | Comprimento (Å) | Ligação Química      | Ângulo  |
|-----------------|-----------------|----------------------|---------|
| <i>Na1 - O5</i> | 2,35            | <i>O5 - Na1 - O7</i> | 80,48°  |
| <i>Na2 - O2</i> | 2,35            | <i>O6 - Na1 - O1</i> | 81,18°  |
| <i>Na2 - O7</i> | 2,46            | <i>O7 - Na2 - O4</i> | 82,25°  |
| <i>Na1 - O6</i> | 2,47            | <i>O4 - Na2 - O3</i> | 83,41°  |
| <i>Na1 - O7</i> | 2,48            | <i>O8 - Na1 - O1</i> | 84,51°  |
| <i>Na2 - O8</i> | 2,48            | <i>O7 - Na1 - O8</i> | 85,16°  |
| <i>Na2 - O4</i> | 2,49            | <i>O3 - Na2 - O2</i> | 86,20°  |
| <i>Na1 - O1</i> | 2,51            | <i>O8 - Na2 - O7</i> | 87,34°  |
| <i>Na2 - O3</i> | 2,56            | <i>O8 - Na2 - O2</i> | 104,69° |
| <i>Na1 - O8</i> | 2,56            | <i>O6 - Na1 - O5</i> | 107,98° |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

### 5.1.3 Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido dos núcleos $^1\text{H}$ , $^{23}\text{Na}$ e $^{29}\text{Si}$

Os parâmetros de NMR dos núcleos  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^1\text{H}$  foram calculados usando as equações de  $\delta_{\text{iso}}$  para cada núcleo e comparados com os espectros de RMNES experimentais publicados na Figura 18. Afim de melhor comparação de sinais com os espectros experimentais, as larguras de meia altura usadas para a simulação foram 150 Hz, 300 Hz e 450 Hz para  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^1\text{H}$ , respectivamente. No caso dos átomos de sódio, que é um núcleo quadrupolar, os parâmetros foram escritos na Tabela 4. Para ambos os ambientes cristalograficamente independentes Na1 e Na2 (Figura 18b), o cálculo de  $^{23}\text{Na}$  parâmetros produziram constante de quadrupolo  $C_q$  próximo a 1,4. Os parâmetros de assimetria  $\eta$  e  $\delta_{\text{iso}}$  foram diferentes para os dois cátions: 0,68 ( $\eta$ ) e 0,29 ( $\delta_{\text{iso}}$ ) para Na1 e 0,93 ( $\eta$ ) e 0,81 ( $\delta_{\text{iso}}$ ) para Na2, respectivamente. Como mostrado no espectro da Figura 18a, ambos os átomos de sódio têm ambientes semelhantes pela proximidade dos valores de deslocamentos químicos e constantes de quadrupolo. Assim, a convolução de sinais forneceu um sinal próximo de 0,0 ppm, que é o valor experimentalmente obtido (ALMEIDA et al., 2019; PAZ; MUNSIGNATTI; PASTORE, 2016). No caso dos núcleos de Si (Figura 18b), três conjuntos distinguíveis de tipos  $\text{Si-Q}^4$  e  $\text{Si-Q}^3$  foram identificados com base na concordância entre os

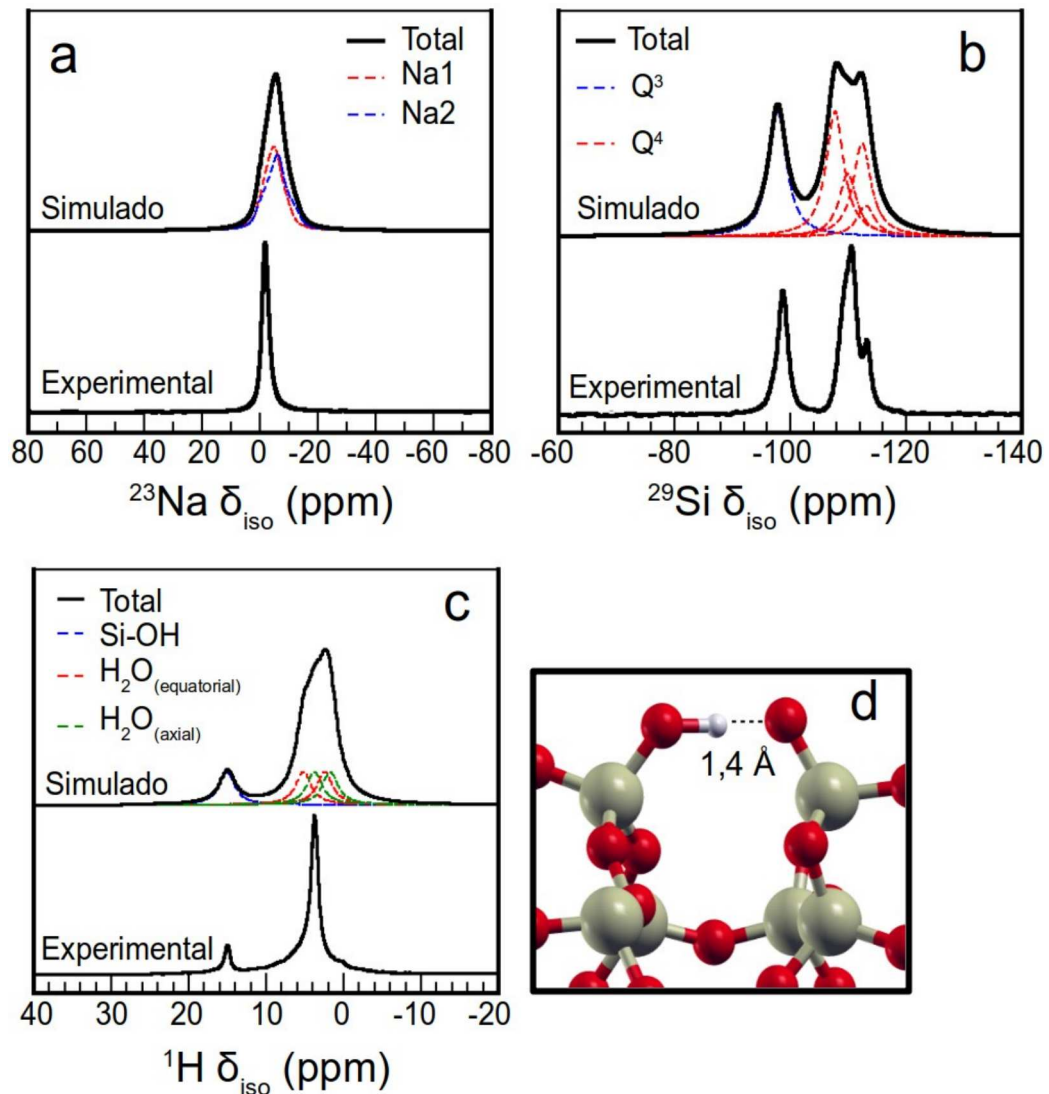
espectros de RMNES experimentais e simulados. O sinal Q<sup>3</sup> obtido foi de -96,0 ppm, enquanto dois sinais Q<sup>4</sup> foram identificados em -110,0 ppm e -116,0 ppm, respectivamente.

Tabela 4 - Parâmetros de RMNES do núcleo de <sup>23</sup>Na da Na-magadiita.

| Átomo | $\sigma_{\text{iso}}$ | $\delta_{\text{iso}}$ | $C_q$ | $\eta$ |
|-------|-----------------------|-----------------------|-------|--------|
| Na1   | 550,46                | 0,29                  | 1,38  | 0,68   |
| Na2   | 549,94                | 0,81                  | 1,50  | 0,93   |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Figura 18 - Espectros de RMNES experimental e simulado dos núcleos de (a) <sup>23</sup>Na, (b) <sup>29</sup>Si, (c) <sup>1</sup>H e (d) ligações de hidrogênio de grupos silanóis/silanolatos da Na-magadiita.



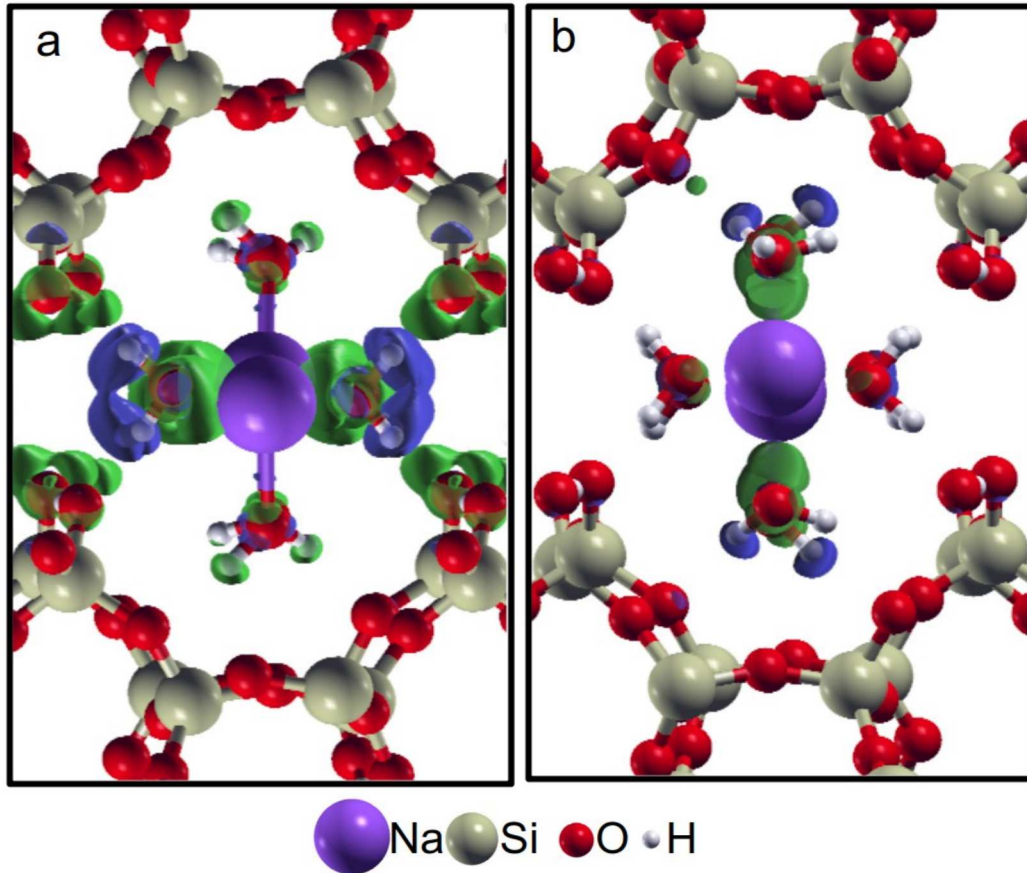
Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Quanto ao espectro de RMNES do núcleo  $^1\text{H}$  (Figura 18c), dois picos foram calculados. Um corresponde aos átomos de hidrogênio dos grupos Si–OH (15,0 ppm) e o outro às moléculas de água (3,0 ppm). Esses deslocamentos químicos estão próximos aos valores experimentais relatados na literatura (ALMOND; HARRIS; GRAHAM, 1994). Para os espectros simulados, as diferenças nos comprimentos de ligação Na–O(água) (Tabela 3) e das ligações de hidrogênio entre lamelas e águas (Figura 17a) levam a uma região de deslocamento químico estendida para hidrogênio nas moléculas de água de -5 ppm a 10 ppm. Os deslocamentos químicos dos átomos de hidrogênio nos grupos silanol são maiores devido à formação de uma ligação SiO–H  $\cdots$  O–Si de 1,4 Å (Figura 18d), que é mais forte do que as ligações de hidrogênio formadas pelas moléculas de água (1,8 Å – 2,1 Å, Figura 17a).

#### 5.1.4 Densidade de carga e Densidade de Estados Projetada

A interpretação geométrica da região interlamelar foi complementada pelos cálculos eletrônicos de diferença de densidade de carga (Figura 19a, b). O cálculo da transferência de carga mostra que os átomos de hidrogênio das águas equatoriais interagem fortemente com átomos de oxigênio dos grupos silanol/silanolato, identificada pelo maior tamanho dos lóbulos (Figura 19a). No caso de moléculas de água axialmente coordenadas (Figura 19b), o transferência de carga é muito menor, indicando ligações de hidrogênio mais fracas para com as lamelas de silicato. Esses dados, juntos com a análise geométrica (Figura 17a) indicam que devido a interação fraca, estas moléculas de água são removidas em menor energia através de desidratações, que reduzem seu teor de água por aquecimento, vácuo, ou tratamento ácido.

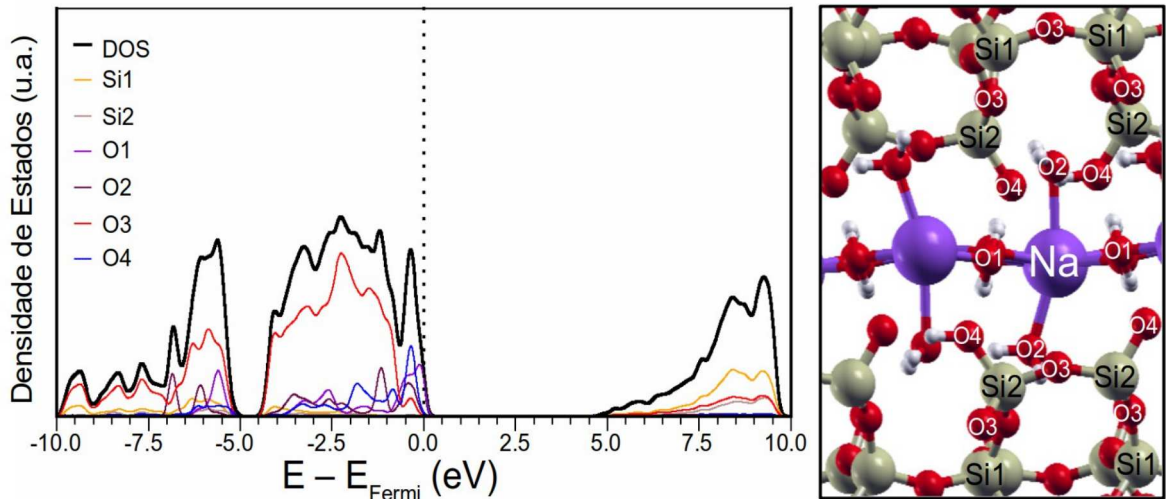
Figura 19 - Diferença da densidade de carga entre as lamelas (a) e as águas equatoriais ( $H_2O_{eq}$ ) (b) e as águas axiais ( $H_2O_{ax}$ ). O aumento da carga é indicado pelos lobos verdes e o decaimento, nos lobos azuis.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Para analisar o comportamento ácido-base de grupos químicos da Na-magadiita, foi realizado um cálculo de pDOS (Figura 20), que incluiu a contribuição de átomos de silício de grupos siloxanos e silanol (Si1 e Si2, respectivamente), oxigênio átomos de água (equatorial = O1 e axial = O2) e camada de silicato (Si–O–Si = O3 e Si–OH/Si–O<sup>-</sup> = O4), e cátions sódio. Quanto mais próximos os estados de valência estiverem do nível de Fermi, mais forte será a basicidade dos átomos associados. Como esperado, a configuração dos átomos de oxigênio foram mais próximos à energia de Fermi, e o de maior intensidade ocorreu no O4. Isso indica que os grupos silanol/silanolato constituem os sítios mais reativos na estrutura para o ataque eletrofílico em reações químicas. Este comportamento contribui para compreender as propriedades da Na-magadiita, uma vez que esses grupos químicos são amplamente explorado em reações de funcionalização por alcóxissilano (VIEIRA; PASTORE, 2014).

Figura 20 - Densidade de Estados Projetada da Na-magadiita (Energia de Fermi foi normalizada em 0,0 eV) (u. a. = unidade arbitrária).



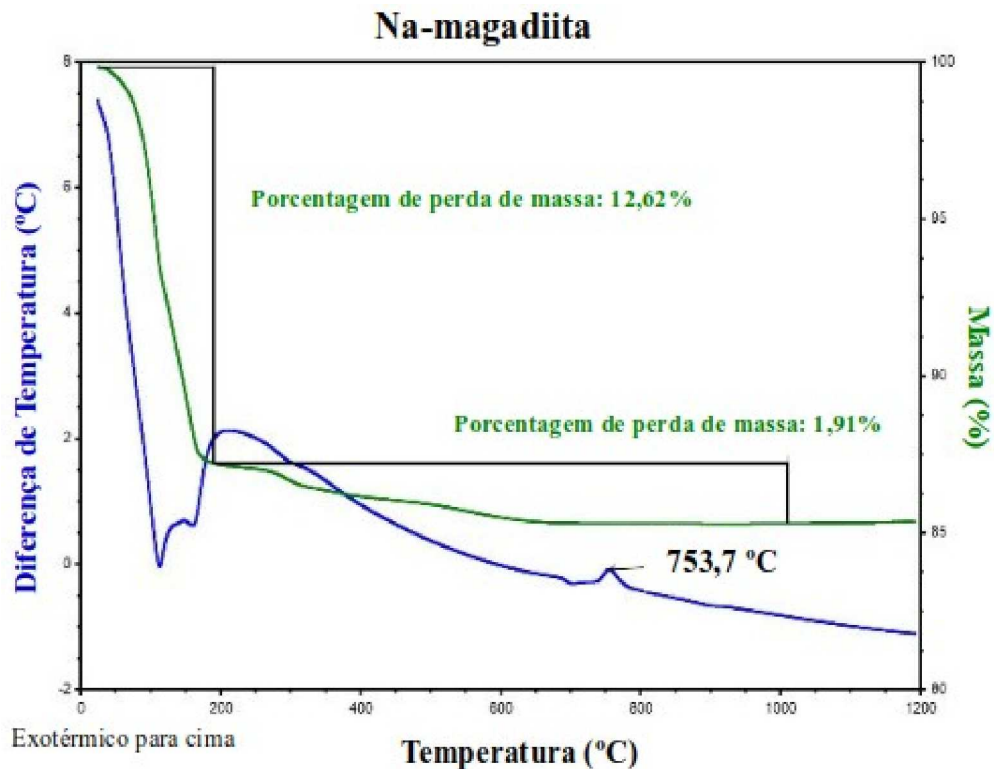
Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Por fim, os cálculos DFT de otimização, espectroscopia de RMNES e análise eletrônica serviram de base para reforçar a descoberta cristalográfica da Na-magadiita, ao lado do refinamento de Rietveld. Todos os dados deste capítulo foram publicados em parceria com pesquisadores experimentalistas (Y. Krysiak, B. Marler, H. Pastore, et al.) na revista *Chemistry of Materials*.

## 5.2 TRATAMENTO TÉRMICO DA Na-MAGADIITA

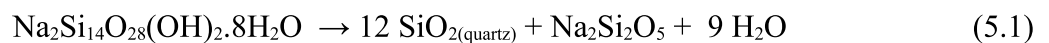
De acordo com os trabalhos experimentais (KRYSIK et al., 2021; SUPERTI et al., 2007), a calcinação completa da Na-magadiita leva à formação de sólidos pequenos, tais como quartzo e silicato de sódio. Pela combinação experimental das análises de TG/DTA mostradas a seguir (Figura 21), há uma perda de massa significativa até 200 °C, onde dois picos endotérmicos são identificados. Em seguida, uma pequena perda de massa é observada até 754,0 °C, aproximadamente, no qual surge um pico exotérmico.

Figura 21- Análise experimental de TG (verde) e DTA (azul) da Na-magadiita.



Fonte: KRYSIAK et al., 2021. Adaptada pela autora (2022)

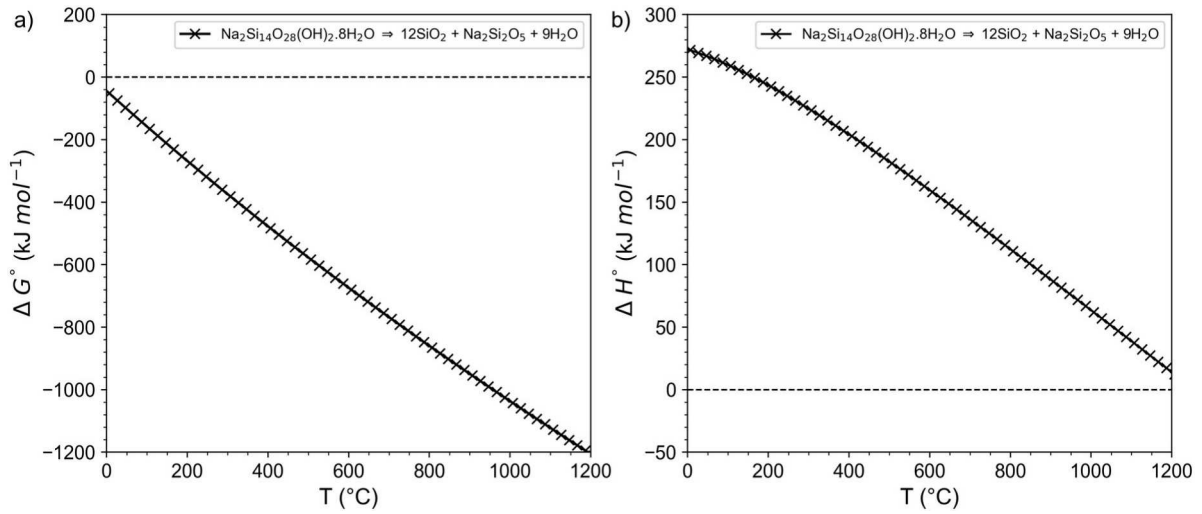
Dessa forma, o tratamento térmico foi simulado conforme a seguinte reação química:



Como esperado, os potenciais termodinâmicos para a equação 5.1, calculados em função da temperatura (Figura 22), indicaram reação espontânea ( $\Delta G^\circ < 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) (Figura 22a) e endotérmica ( $\Delta H^\circ > 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) (Figura 22b) de 0 °C a 1200 °C, devido a perda de massa do material e formação de estruturas menores. Assim, essa reação química foi analisada em três etapas: i) liberação de água estrutural na região interlamelar; ii) eliminação de moléculas de água através da condensação dos grupos silanol e iii) decomposição final em quartzo.



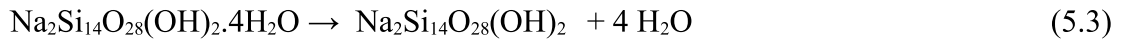
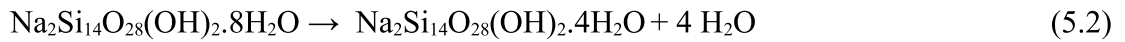
Figura 22 - a) Energia livre de Gibbs padrão e b) Entalpia padrão da calcinação completa da Na-magadiita em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

### 5.2.1 Primeira etapa – perda de água estrutural

A primeira etapa foi separada em duas reações, conforme mostrado a seguir:

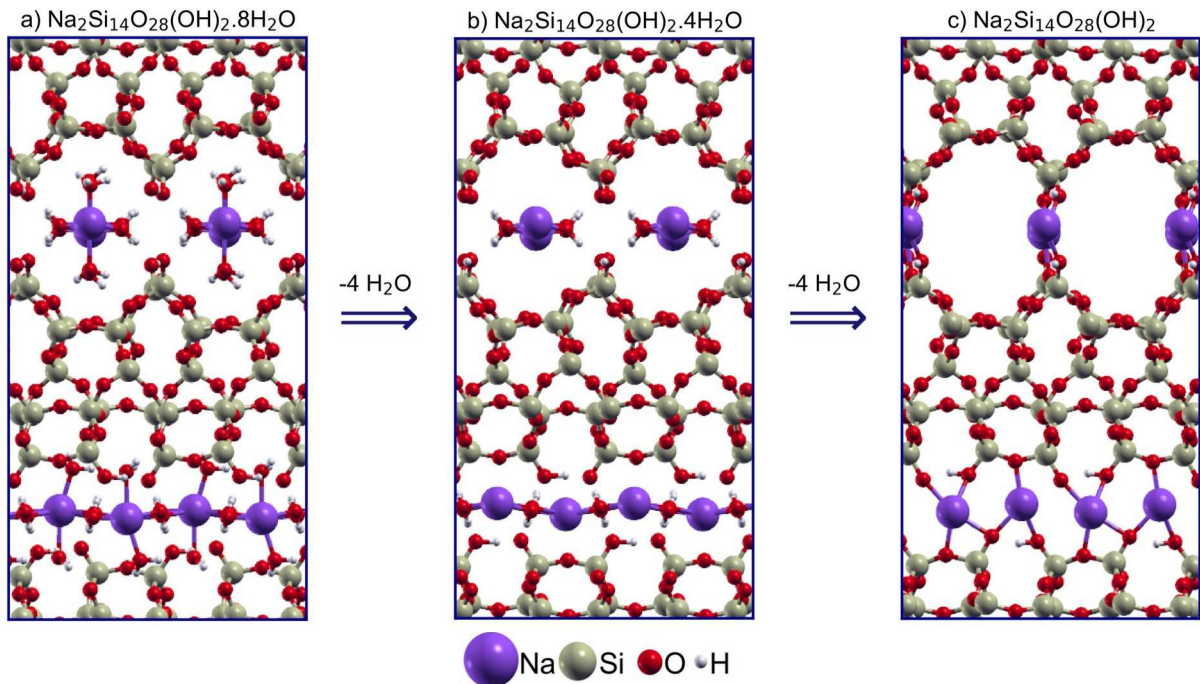


As estruturas otimizadas para os compostos das equações 5.2 e 5.3 são mostradas na Figura 23. Inicialmente, as moléculas de água em posições axiais foram removidas da Na-magadiita hidratada (Figura 23a), levando a uma estrutura com a fórmula  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Figura 23b). Conforme discutido no capítulo anterior, a análise estrutural da Na-magadiita hidratada mostrou que as ligações de hidrogênio são mais fracas entre moléculas de água axialmente coordenadas e grupos siloxilano e silanol/silanolato das lamelas. Isso indicou que essas águas podem ser removidas mais rapidamente do que as equatoriais por processos físicos, tais como aquecimento, logo, foi importante simular um processo de desidratação passo a passo. Em seguida, foi simulada a saída das águas equatorialmente localizadas, levando a um modelo desidratado  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$  (Figura 23c).



Figura 23 - Estruturas otimizadas das magadiitas a)  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , b)

$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e c)  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ .



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

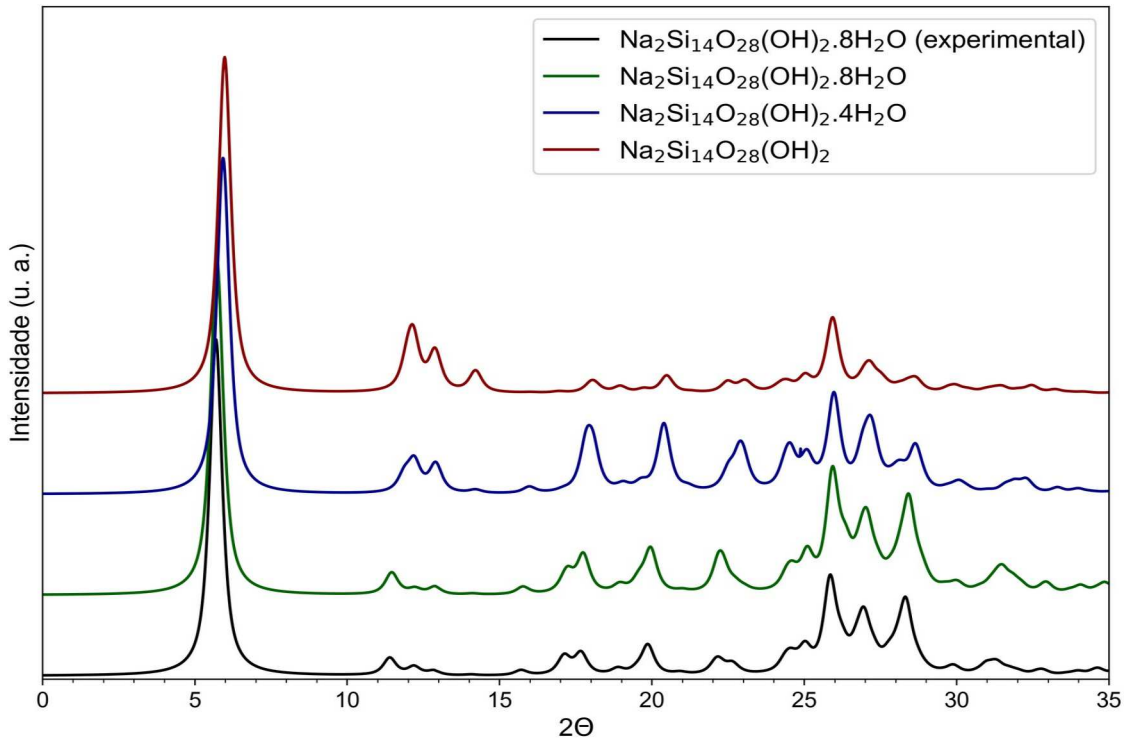
Os parâmetros otimizados estão na Tabela 5 e os DRX simulados foram plotados na Figura 24. Como esperado, tanto os ângulos quanto os parâmetros  $a$  e  $b$  não apresentaram mudanças significativas com a desidratação, apenas uma redução no espaçamento basal de, aproximadamente, 0,66 Å. Isso foi responsável pelo deslocamento dos picos de espaçamento basal, de 5,72° em  $2\theta$  ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) para 5,98° ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ ). Logo, conclui-se que a perda completa da esfera de hidratação do sódio provoca sua translação para próximo dos grupos silanolatos das lamelas, diminuindo o espaçamento basal sem afetar significativamente a direção do empilhamento.

Tabela 5 - Parâmetros de rede dos modelos otimizados das Na-magadiitas.

| Estrutura  | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) | $d(001)$ (Å) | $\alpha$ (°) | $\beta$ (°) | $\gamma$ (°) |
|--|---------|---------|---------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ | 7,29    | 7,32    | 37,68   | 15,43        | 108,04       | 60,32       | 92,29        |
| $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | 7,30    | 7,30    | 36,83   | 14,90        | 108,51       | 59,57       | 92,19        |
| $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$                            | 7,33    | 7,33    | 36,74   | 14,77        | 109,00       | 59,13       | 92,86        |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Figura 24 - DRX experimental e simulado das Na-magadiitas. (u. a. = Unidade arbitrária)



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Em relação aos demais picos do DRX, seus assinalamentos ( $hkl$ ) foram descritos na Tabela 6. Além do espaçamento basal, um leve deslocamento de picos entre  $20^\circ$  e  $32^\circ$  em  $2\theta$ , que corresponde aos planos de  $d(004)$  a  $d(0010)$ , também ocorreu pela mudança de região intercamada. Conforme analisado no DRX *in situ* em alta temperatura de amostras sintetizadas de Na-magadiita (SUPERTI et al., 2007), entre 273 K – 673 K, que os picos  $d(001)$  mudaram de  $5,76^\circ$  para  $7,60^\circ$  em  $2\theta$ , enquanto alguns picos entre  $25^\circ$  –  $30^\circ$  em  $2\theta$  desapareceram. Algumas dessas atribuições foram escritas na Tabela 7. Assim, confirma-se que a presença de água é a principal responsável pela definição do padrão de picos a partir de  $20^\circ$  em  $2\theta$  e que essas observações corroboram os trabalhos experimentais já reportados na literatura.

Tabela 6 - Assinalamentos ( $h k l$ ) dos picos principais de DRX de Na-magadiitas.

| $2\theta$ | $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ |
|-----------|---|---|---|
| $d(002)$  | $5,72^\circ$  | $5,93^\circ$  | $5,98^\circ$  |
| $d(004)$  | $11,44^\circ$   | $11,87^\circ$   | $11,97^\circ$   |
| $d(006)$  | $17,25^\circ$   | $17,84^\circ$   | $18,00^\circ$   |

|           |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|
| $d(007)$  | 20,05° | 20,85° | 21,03° |
| $d(008)$  | 23,04° | 23,82° | 24,08° |
| $d(009)$  | 26,07° | 26,90° | 27,15° |
| $d(0010)$ | 28,87° | 29,97° | 30,22° |
| $d(104)$  | 12,88° | 12,90° | 12,90° |
| $d(106)$  | 15,78° | 15,98° | 16,02° |
| $d(107)$  | 17,75° | 18,10° | 18,14° |
| $d(108)$  | 19,96° | 20,41° | 20,50° |
| $d(109)$  | 22,37° | 22,90° | 23,03° |
| $d(1010)$ | 24,92° | 25,52° | 25,67° |
| $d(1011)$ | 27,57° | 28,23° | 28,41° |
| $d(1012)$ | 30,32° | 31,03° | 31,24° |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Tabela 7 - Assinalamentos experimentais ( $h k l$ ) do DRX in situ em alta temperatura das Na-magadiitas.<sup>f</sup>

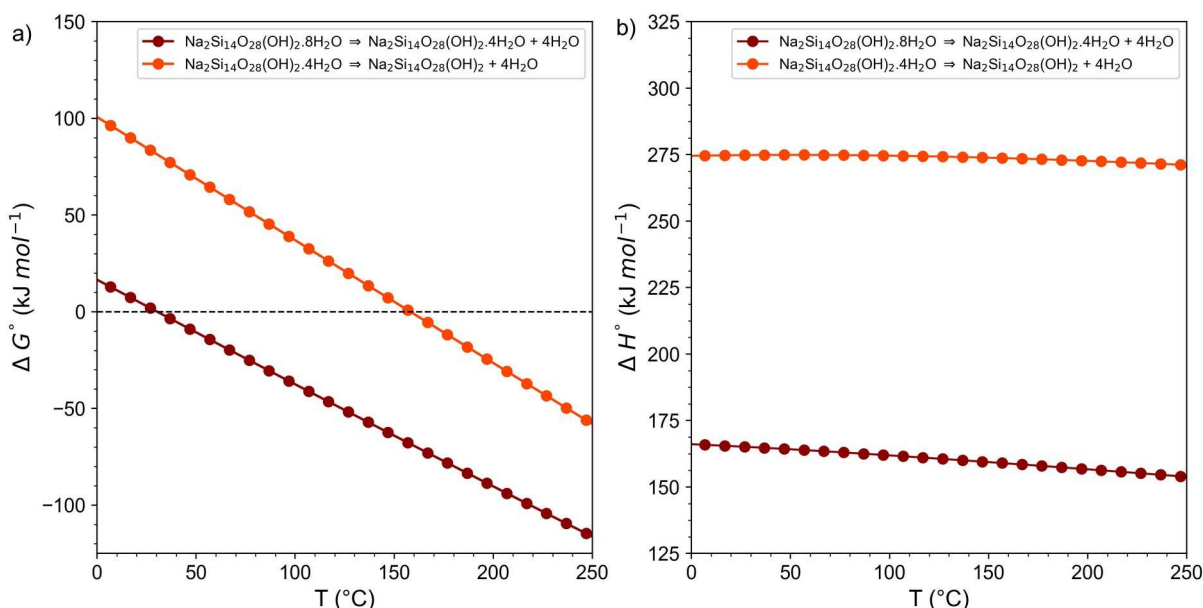
| Temperatura | $2\theta$                             |
|-------------|---------------------------------------|
| 273 K       | 5,68°; 24,96°; 26,01°; 27,35°; 28,26° |
| 573 K       | 6,24°; 25,79°; 26,90°                 |
| 673 K       | 7,60°; 26,2°                          |

<sup>f</sup> (SUPERTI et al., 2007)

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

As energias livres de Gibbs e a entalpia das reações 5.2 e 5.3, com temperatura variando entre 0 °C e 250 °C, foram plotadas na Figura 25. Como pode ser visto, a primeira reação torna-se espontânea (Figura 25a) a partir de 32,0 °C em diante. Em contraste, a perda de moléculas de água nas posições equatoriais só é observada a partir de 157 °C. Além disso, as curvas endotérmicas (Figura 25b) para ambas as reações mostraram uma variação de energia de 115 kJ.mol<sup>-1</sup>. Enquanto a entalpia da primeira reação foi próxima de 160 kJ.mol<sup>-1</sup>, a desidratação na segunda parte ocorre com  $\Delta H$  próximo a 275 kJ.mol<sup>-1</sup>. Esses resultados corroboram a descrição experimental observada na TG/DTA (Figura 21) da Na-magadiita que foi discutida anteriormente, em que apresentaram duas curvas de perda de massa e dois picos endotérmicos distintos de 30 °C a 200 °C.

Figura 25 - a) Energia livre de Gibbs padrão e b) Entalpia padrão das reações de desidratação da Na-magadiita em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

### 5.2.2 Teste de funcional – Termodinâmica de desidratação com PBE-D3

Em processos de adsorção e dessorção de moléculas é muito comum o uso de funcionais que empregam forças de dispersão, como o caso de DFT-D2 e DFT-D3, e/ou interações de longo alcance descrito por funcionais de Van-der-Waals (VdW-DF). Como descrito na fundamentação teórica, funcionais do tipo PBE são muito aceitos na literatura para descrição de vários materiais, mas o termo de troca e correlação pode ser limitador para computar, com boa precisão, propriedades que envolvem elétrons de valência além da formação de orbital molecular. Logo, funcionais PBE-D2/D3 e VdW-DF são usados para ajustar, durante cálculos de otimização de geometria, as energias eletrônicas e as distâncias de interação intermolecular com os dados experimentais já conhecidos na literatura.

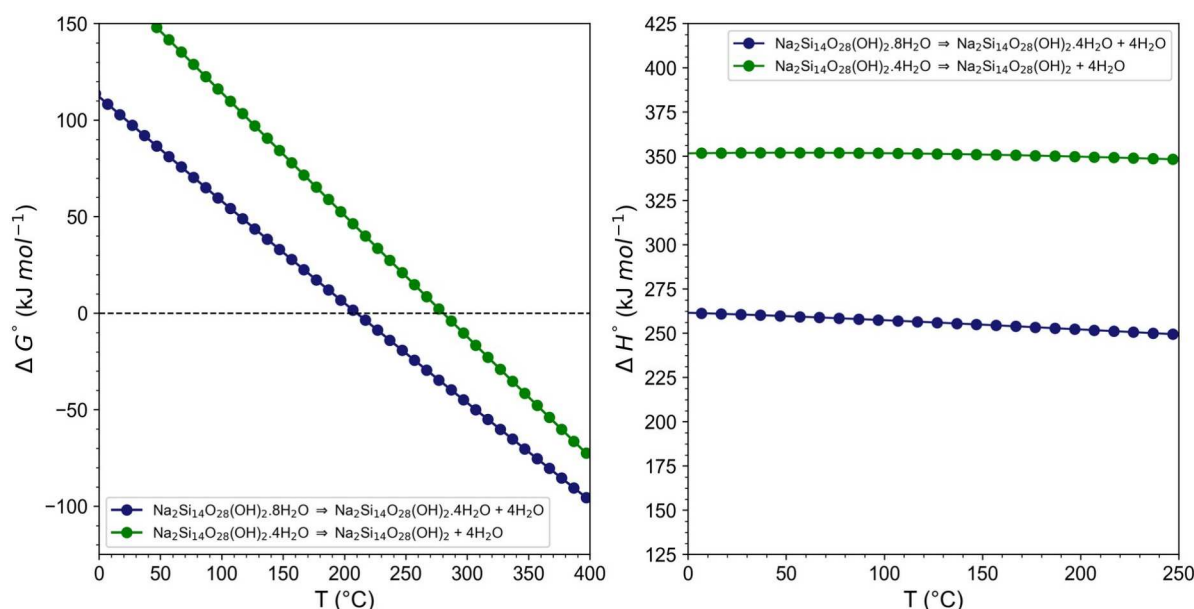
Neste intuito, foram analisadas as energias eletrônicas de dessorção de cada etapa de desidratação usando os funcionais PBE e PBE-D3 (Tabela 8). A comparação mostrou que o uso de D3 superestimou as energias eletrônicas em mais de 90 kJ.mol $^{-1}$ . Essa contribuição foi incluída no potencial termodinâmico na equação da energia interna. Com isso, a energia livre de Gibbs e a entalpia (Figura 26) indicaram que a primeira etapa de desidratação começa a partir de 200  $^\circ\text{C}$ , valores superestimados em comparação com os dados experimentais.

Tabela 8 - Energias eletrônicas de dessorção das etapas de desidratação da Na-magadiita usando os funcionais PBE e PBE-D3.

| Reação - Funcional             | Energia (kcal.mol <sup>-1</sup> ) | Energia (kJ.mol <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Primeira desidratação - PBE    | 46,52                             | 194,45                          |
| Primeira desidratação - PBE-D3 | 67,60                             | 282,57                          |
| Segunda desidratação - PBE     | 69,97                             | 292,49                          |
| Segunda desidratação - PBE-D3  | 94,56                             | 395,24                          |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Figura 26 - Energia livre de Gibbs padrão e Entalpia padrão das reações de desidratação da Na-magadiita, em função da temperatura, usando PBE-D3.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Embora amplamente usado em adsorção/dessorção de moléculas gasosas, é importante ressaltar que o uso da correção D3 em sólidos com muitas ligações de hidrogênio, como o caso de polimorfismo de gelo, também tem mostrado essa tendência, principalmente quando há processo de sublimação (BRANDENBURG; MAAS; GRIMME, 2015; GILLAN; ALFÈ; MICHAELIDES, 2016). Portanto, a comparação entre os dados teóricos (com funcionais PBE) e experimentais tiveram melhor concordância, onde as moléculas de água equatoriais e axiais podem ser removidas separadamente: as primeiras perdas de massa na desidratação estão relacionadas às posições axiais enquanto a última parte corresponde às equatoriais.

### 5.2.3 Ressonância Magnética Nuclear da desidratação

Os parâmetros de RMNES dos núcleos  $^{23}\text{Na}$  e  $^{29}\text{Si}$  foram calculados e apresentados na Tabela 9. No caso do núcleo de sódio, uma comparação dos espectros teórico-experimental de Na-magadiita hidratada foi descrita no capítulo anterior, onde mesmo com alguma distorção dos ângulos Na–H<sub>2</sub>O, a simetria da coordenação octaédrica ofereceu um pico fino próximo a 0,0 ppm (KRYSIK et al., 2021). Como era esperado, a remoção de moléculas de água causou o aumento da constante quadrupolar ( $C_q$ ) de 1,38 MHz e 1,49 MHz ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) para 7,06 MHz ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e 6,50 MHz ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ ). A variação também foi observada na blindagem química ( $\delta_{\text{iso}}$ ) após a desidratação. Assim, a convolução dos sinais deve levar a um espectro experimental mais alargado quando as amostras hidratadas são tratadas termicamente.

Tabela 9 - Parâmetros de RMNES calculados dos núcleos de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{23}\text{Na}$  da Na-magadiita.

| Estrutura   | $^{29}\text{Si}$                            | $^{23}\text{Na}$            |                   |
|---|---|-----------------------------|-------------------|
|   | $\delta_{\text{iso}}$ (ppm)                 | $\delta_{\text{iso}}$ (ppm) | $C_q$ (MHz)       |
| $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | -96,87; -98,39                              | 0,29 <sup>a</sup>           | 1,38 <sup>a</sup> |
| $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | -105,90; -108,67; -109,92; -111,90; -112,66 | 0,81 <sup>a</sup>           | 1,49 <sup>a</sup> |
| $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$                           | -94,34; -94,70                              | -7,49                       | 7,06              |
|   | -106,57; -108,41; -110,79; -111,10; -111,53 | -7,59                       | 7,05              |
|   | -96,71; -96,83                              | 2,26                        | 6,51              |
|   | -107,74; -109,17; -109,24; -110,27; -116,26 | 2,06                        | 6,49              |

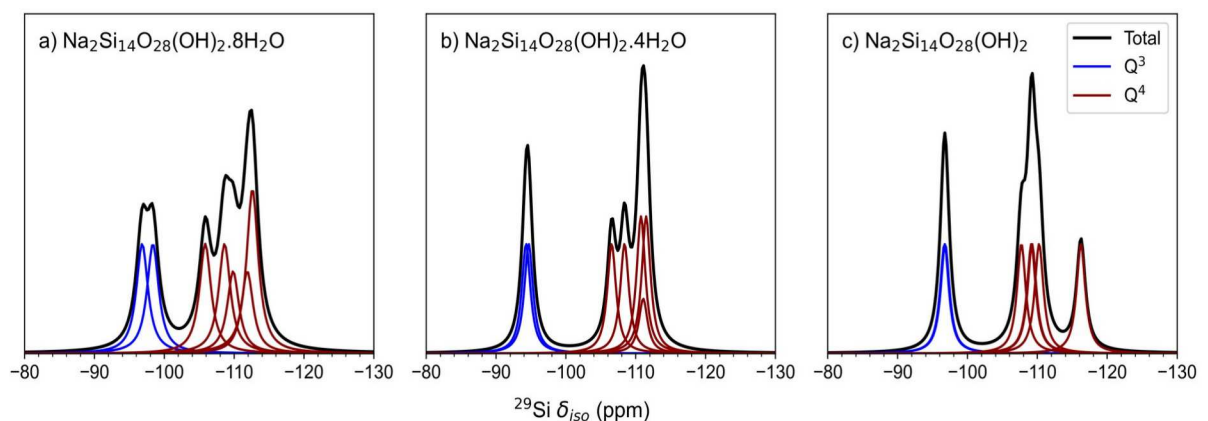
Fonte: Elaborada pela autora (2022)

No caso dos núcleos de silício, a simulação de RMNES mostram dois deslocamentos químicos dos sítios  $Q^3$  e cinco  $\delta_{\text{iso}}$  dos sítios  $Q^4$ . Os espectros convoluídos (Figura 27) foram exibidos usando um alargamento de linha (*broadening*) de 120 Hz. Os deslocamentos dos sinais  $Q^3$  são dados por mudanças na região interlamelar durante a desidratação. Quando ocorre desidratação parcial, as distâncias interlamelares diminuem e os picos  $Q^3$  deslocam de -97,0 ppm (Figura 27a) para -94,0 ppm (Figura 27b). Então, com a interação química Si-OH ... Na ... O-Si na Na-magadiita desidratada, um novo deslocamento do sinal  $Q^3$  é observado para -96,0 ppm. Em relação aos siloxanos, a perda de ligações de hidrogênio causada pela remoção

de moléculas de água axiais levou a proximidade dos sítios  $Q^4$  e um espectro mais fino de  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  para  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Por outro lado, a Na-magadiita desidratada não possui ligações de hidrogênio, e a ponte formada entre o cátion sódio e os grupos silanol/silanolatos das lamelas levou a sítios de silício deslocados em -116,0 ppm (Figura 27c). O espectro experimental menos alargado de outros trabalhos (MOURA; PRADO, 2009) pode ser explicado por efeitos dinâmicos relacionados a movimentos rotacionais e interação intermolecular de moléculas de água coordenadas a cátions sódio, que são minimizados energeticamente pela otimização da geometria em cálculos de DFT. As diferenças entre o alargamento teórico e o experimental são causadas principalmente porque os dados experimentais têm promediação de sinais de estruturas energeticamente próximas enquanto as simulações estavam usando apenas uma estrutura otimizada. O ajuste do valor do gradiente de campo elétrico (EFG) poderia ser melhor descrito usando uma configuração média de uma distribuição de probabilidade de distâncias intermoleculares, que pode ser obtida por cálculos de dinâmica molecular (DM), como mostrado em trabalhos recentes (ASHBROOK; MCKAY, 2016; DRAČÍNSKÝ; HODGKINSON, 2013). Embora os deslocamentos químicos tenham boa concordância com os dados experimentais, uma combinação de cálculos de DFT e MD pode oferecer melhores ajustes nos espectros teóricos.

Figura 27 - Espectros de RMNES simulados dos núcleos de  $^{29}\text{Si}$  da a)  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , b)  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e c)  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ .



Fonte: Elaborada pela autora (2022)



### 5.2.4 Segunda etapa – condensação das lamelas

A segunda etapa de decomposição analisou a condensação de grupos em camadas de hidroxila de Na-magadiita desidratada. Neste caso, o comportamento do  $\text{Na}^+$  foi proposto e em dois intermediários (Figura 28), mantendo a porosidade na estrutura. Primeiramente, foi construído um modelo de zeólita,  $\text{Si}_{14}\text{O}_{28}$ , através da remoção de  $\text{NaOH}$ , o que levou à quantidade de óxido de sódio e molécula de água em altas temperaturas (equação 5.4) (Figura 28a). A segunda possibilidade foi silicato de sódio zeolítico,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ , e moléculas de água como produtos (equação 5.5) (Figura 28b).

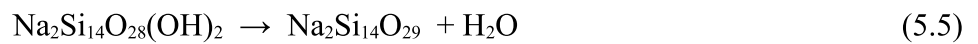
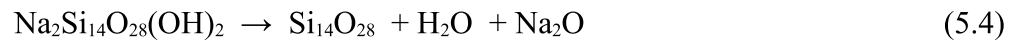
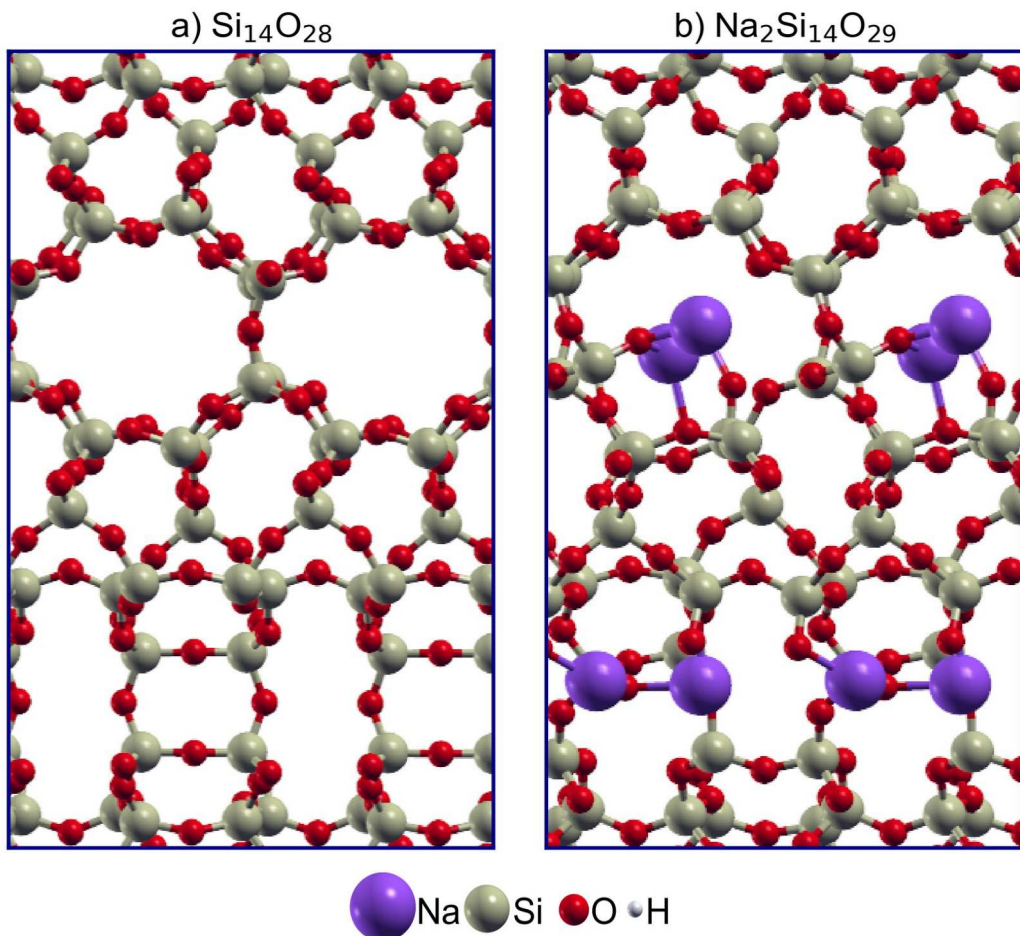


Figura 28 - Estruturas otimizadas dos modelos intermediários a)  $\text{Si}_{14}\text{O}_{28}$  e b)  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ .



Fonte: Elaborada pela autora (2022)



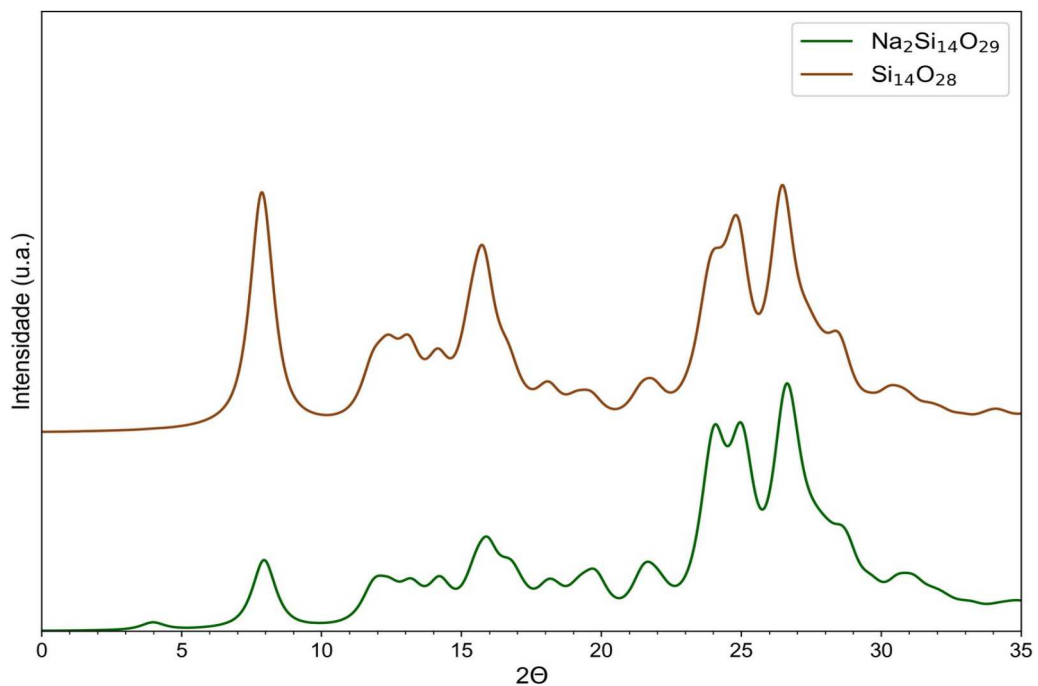
Os parâmetros otimizados dos modelos são apresentados na Tabela 10 e os DRX's simulados foram fornecidos na Figura 29. Comparando com Na-magadiita hidratada (Tabela 2), ambos os intermediários apresentaram um aumento de 0,2 Å, aproximadamente, para os parâmetros  $a$  e  $b$ . Também foi observada uma redução de 7,0 Å no parâmetro  $c$ , assim como mudanças nos ângulos de empilhamento, de  $\alpha = 108,04^\circ$  e  $\beta = 60,32^\circ$  ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) para  $\alpha$  próximo a  $113,5^\circ$  e  $\beta$  próximo a  $58,4^\circ$ , respectivamente. Em relação aos DRX simulados, os intermediários mostraram menor intensidade no pico relativo ao assinalamento  $d(001)$ , observado em  $7,6^\circ$  em  $2\theta$  na etapa anterior. Isso sugere que, para a reação de condensação da Na-magadiita desidratada, há uma deformação estrutural após a formação de pontes Si-O ... Na ... O-Si entre as camadas.

Tabela 10 - Parâmetros otimizados dos modelos intermediários da Na-magadiita.

| Estrutura                                | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) | $\alpha$ (°) | $\beta$ (°) | $\gamma$ (°) |
|--|---------|---------|---------|--------------|-------------|--------------|
| $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ | 7,51    | 7,51    | 29,16   | 113,43       | 58,31       | 92,17        |
| $\text{Si}_{14}\text{O}_{28}$            | 7,53    | 7,55    | 29,50   | 113,65       | 58,44       | 91,93        |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

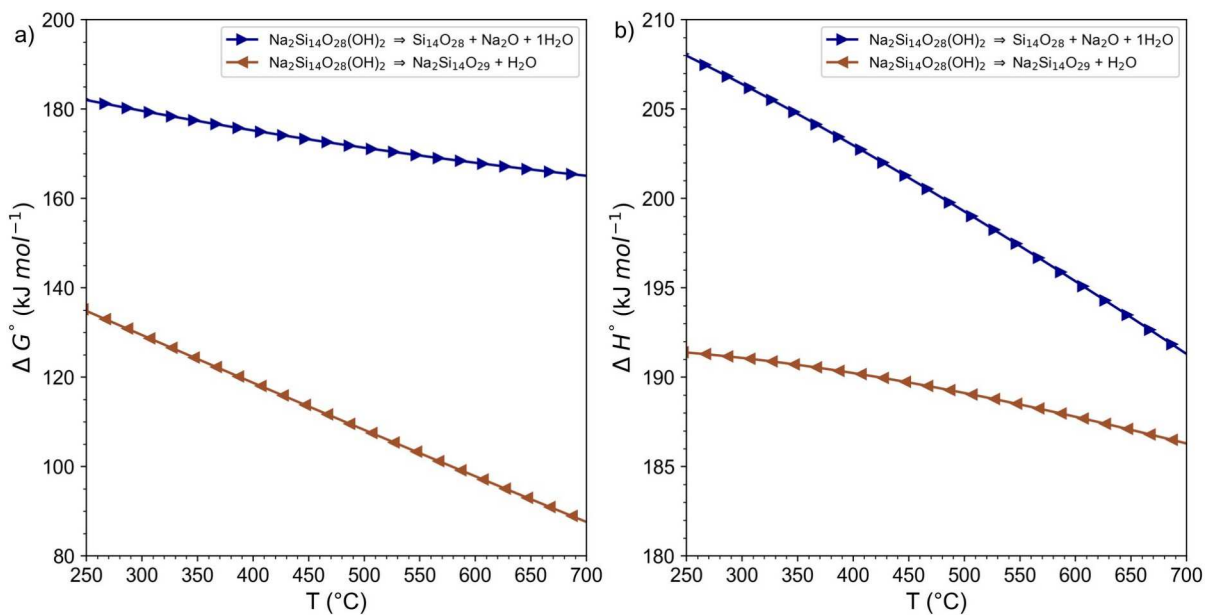
Figura 29 - DRX's simulados dos intermediários da Na-magadiita.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

A Figura 30 fornece os potenciais termodinâmicos calculados para as reações 5.4 e 5.5, variando entre 250°C e 700°C. Em ambos os casos, os valores de entalpia mostraram reações endotérmicas e os valores de Gibbs indicam que as estruturas não são formadas de forma espontânea. Apesar de  $\Delta G > 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Figura 30a), a formação do silicato de sódio zeolítico,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ , apareceu com um menor decaimento da curva. Isso sugere que sua formação é mais favorável do que a obtenção de óxido de sódio e da zeólita separadamente. Experimentalmente, as análises de TG/DTA relatadas usaram uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto, onde a região de 200 °C a 700 °C indicava perda de massa relacionada à desidroxilação das camadas, com um pequeno sinal endotérmico a partir de 700 °C seguido de um sinal exotérmico acima dessa temperatura (Figura 21). Os sinais energéticos no DTA estão muito próximos entre si e sugerem uma mudança de fase assim que a perda de água é completada, isto é, a condensação das lamelas e a formação de quartzo ocorrem quase simultaneamente em altas temperaturas. Assim, pode-se dizer que efeitos cinéticos também devem ser levados em consideração, como velocidade de aquecimento e permanência do tratamento em determinada temperatura por um longo tempo, a fim de obter compostos intermediários antes da decomposição completa da estrutura.

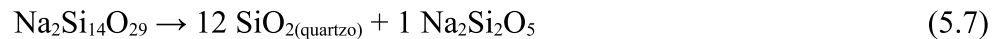
Figura 30 - a) Energia livre de Gibbs e b) Entalpia de formação dos intermediários, a partir da Na-magadiita desidratada, em função da temperatura.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

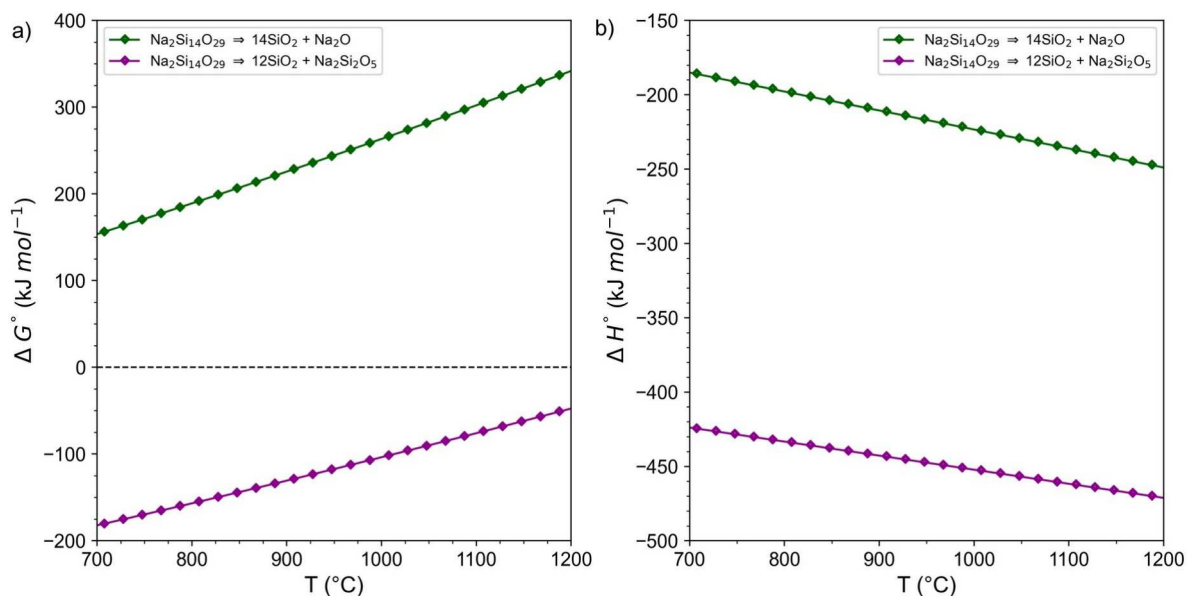
### 5.2.5 Terceira etapa – formação de produtos finais

Com a escolha de um possível intermediário, os produtos das reações de decomposição final foram simulados de duas formas: obtenção do quartzo com óxido de sódio (equação 5.6) ou com silicato de sódio (equação 5.7):



Em relação aos cálculos termodinâmicos (Figura 31), para os valores de  $\Delta G$  (Figura 31a), apenas a formação de óxido de sódio a partir da reação 5.6 não foi espontânea. Em contraste, a curva  $\Delta G$  para a reação 5.7 foi negativa em toda a região de temperatura. Comparando as curvas exotérmicas de entalpia (Figura 31b), a energia liberada na reação 5.7 é maior que a reação 5.6 em aproximadamente  $250 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Portanto, espera-se que, durante a calcinação da Na-magadiita em altas temperaturas, as ligações Si-O ... Na levem a estruturas semelhantes a silicato de sódio, enquanto os grupos siloxanos das camadas formem quartzo. Assim, estruturas do tipo óxido de sódio não são esperadas termodinamicamente, nem para reações de condensação (equação 5.4) nem para decomposição final (equação 5.6).

Figura 31 - a) Energia livre de Gibbs e b) Entalpia de formação da decomposição final da Na-magadiita, em função da temperatura.



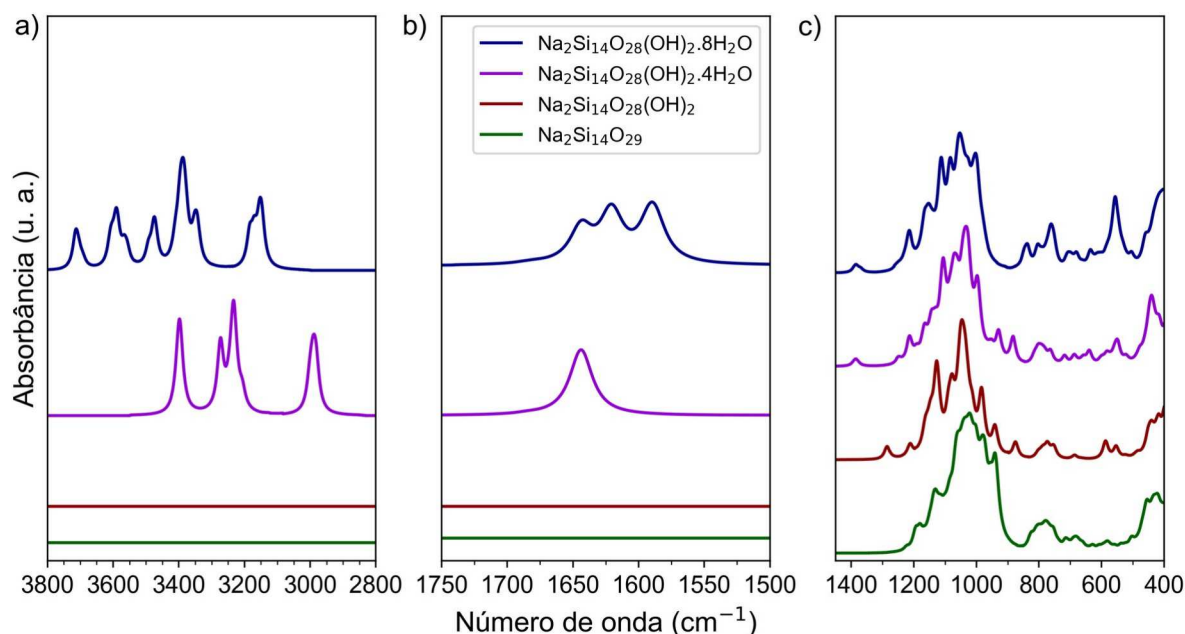
Fonte: Elaborada pela autora (2022)

### 5.2.6 Análise Vibracional

Os modos vibracionais foram calculados e atribuídos na Tabela 11. Os espectros de infravermelho foram plotados na Figura 32 com a largura à meia altura (FWHM) de  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Para a primeira faixa de número de onda ( $3800\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figura 32a), os modos encontrados são relativos aos estiramentos antissimétrico ( $\nu_a$ ) e simétrico ( $\nu_s$ ) de moléculas de água. Ao analisar a primeira etapa de desidratação, a quantidade dessas bandas diminuiu de  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  para  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Além disso, a Na-magadiita parcialmente hidratada apresenta bandas em uma região de menor número de onda, entre  $3400 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ , comparada à totalmente hidratada ( $3800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ ). Espectros experimentais de amostras de Na-magadiita, coletadas em temperatura crescente, apresentaram, para a temperatura ambiente, uma banda mais ampla nesta região com alguns picos atribuídos entre  $3650 \text{ cm}^{-1}$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$  (SUPERTI et al., 2007). O processo de aquecimento mostrou que essas bandas diminuíram consideravelmente a  $100^\circ\text{C}$ . Esses fenômenos já indicavam diferentes tipos de interação entre moléculas de água e cátions de sódio, de forma semelhante em outros trabalhos de silicatos em camadas (HUANG; JIANG; SCHWIEGER, 1999). Quanto às regiões do número de onda  $1750 \text{ cm}^{-1} - 1500 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 32b), houve uma redução de três bandas de deformação angular ( $\delta_{sc}$ ) ( $1587 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1605 \text{ cm}^{-1}$  e  $1627 \text{ cm}^{-1}$ ) para apenas uma ( $1645 \text{ cm}^{-1}$ ). Todas essas mudanças foram causadas por uma diminuição no espaçamento basal e remoção seletiva de água após desidratação parcial.

As vibrações características das lamelas de Na-magadiita são encontradas na região de menor número de onda (Figura 32c). Como pode ser observado, bandas relacionadas a deformações de hidroxilas de silanóis ( $\delta(\text{SiO}-\text{H})$ ) apareceram entre  $1385 \text{ cm}^{-1}$  e  $1250 \text{ cm}^{-1}$  nos modelos hidratados e em  $1285 \text{ cm}^{-1}$  para Na-magadiita desidratada. Em contraste, a banda correspondente ao estiramento antissimétrico do grupo silanol,  $\nu_a(\text{Si}-\text{OH})$ , mudou de  $969 \text{ cm}^{-1}$  e  $965 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente) para  $983 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ ). Tais alterações foram previstas pela presença de sódio nas interações químicas  $\text{Si}-\text{OH} \cdots \text{Na}^+ \cdots \text{O}-\text{Si}$  da estrutura desidratada, as quais afetam as energias dos estiramentos e das deformações dos grupos silanóis/silanolatos.

Figura 32 - Espectros de infravermelho simulados das Na-magadiitas a a) 3800–2800  $\text{cm}^{-1}$ , b) 1750–1500  $\text{cm}^{-1}$  e c) 1400–400  $\text{cm}^{-1}$ . (u. a. = unidade arbitrária)



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Quantitativamente, há menos bandas atribuídas a  $\nu(\text{Si-O-Si})$  no modelo desidratado e no silicato de sódio zeolítico, em comparação aos demais compostos hidratados. Os espectros também mostraram que, no modelo intermediário, os estiramentos antissimétrico ( $\nu_a$ ) e simétrico ( $\nu_s$ ) da ligação química O-Si-O são deslocados para regiões de número de onda abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Isso está relacionado a distorções já descritas em sua otimização geométrica. A intensidade de pequenas bandas entre 700 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a uma combinação de deformação do tipo *twister* ( $\delta_{\text{tw}}$ ) de moléculas de água com modos de flexão de anéis Si-O-Si simples e duplos,  $\delta(\text{O-Si-O})_{2\text{-rings}}$ , são maiores para materiais hidratados, o que certamente é justificado pela presença da esfera de hidratação no cátion sódio. Experimentalmente, essas mudanças também indicam o início da condensação da camada, onde a porosidade dos anéis de siloxano é reduzida a anéis de quartzo em altas temperaturas.

Tabela 11 - Assinalamentos dos principais modos vibracionais calculados de Na-magadiitas.

| Assinalamentos                           | $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
|--|---|---|
| $\nu_a(\text{H}_2\text{O})$              | 3714, 3566, 3607, 3590, 3386  | 3397, 3234  |
| $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$              | 3492, 3476, 3343, 3175, 3153  | 3274, 2983  |
| $\delta_{\text{sc}}(\text{H}_2\text{O})$ | 1640, 1620, 1590  | 1645  |

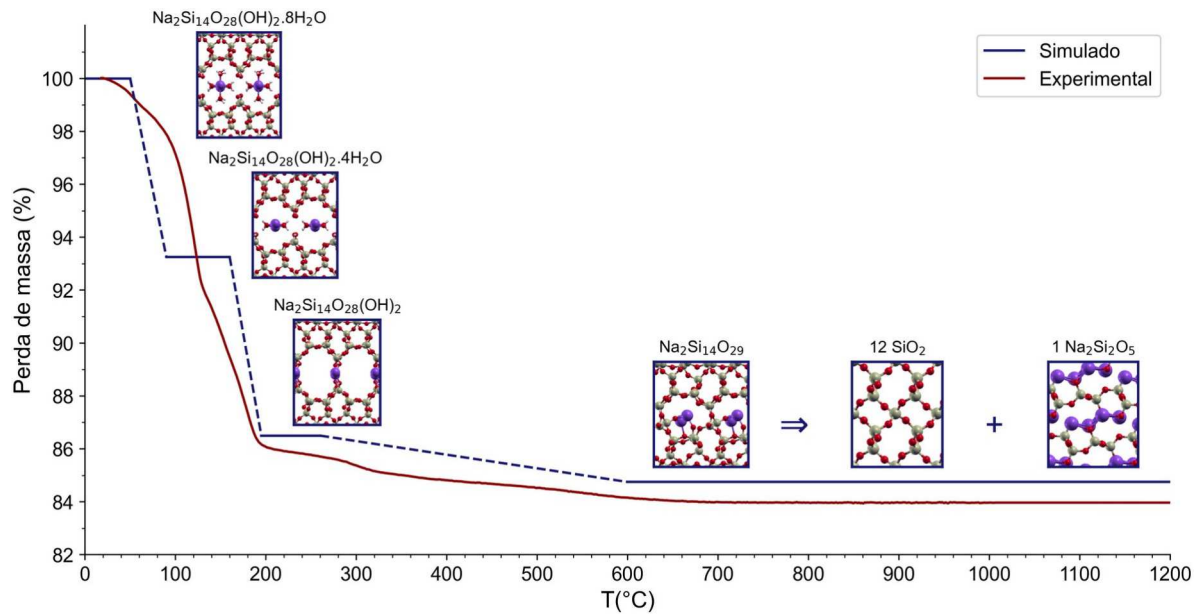
|   |   |  |
|---|---|--|
| $\delta(\text{SiO-H})$  | 1384, 1252  | 1385, 1249   |
| $\nu(\text{Si-O-Si})$   | 1213, 1165, 1112, 1084, 1057  | 1215, 1166, 1107, 1072, 1029                               |
| $\nu_a(\text{O-Si-O})$  | 1002  | 998  |
| $\nu_a(\text{Si-OH})$   | 969   | 965  |
| $\delta_{\text{tw}}\text{H}_2\text{O} + \nu_s(\text{O-Si-O})$                   | 836, 802, 763, 699  | 929, 882, 804, 763, 687                                    |
| $\delta_{\text{tw}}\text{H}_2\text{O} + \delta(\text{O-Si-O})_{2\text{-rings}}$ | 635, 575, 557, 503, 535, 459, 422                                       | 658, 639, 558, 549, 441, 419                               |
| <b>Assinalamentos</b>   | <b><math>\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2</math></b> | <b><math>\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}</math></b> |
| $\delta(\text{SiO-H})$  | 1285  | -  |
| $\nu(\text{Si-O-Si})$   | 1211, 1148, 1126, 1077  | 1191, 1145, 1067   |
| $\nu_a(\text{O-Si-O})$  | 1046  | 1000   |
| $\nu_a(\text{Si-OH})$   | 983   | -  |
| $\nu_s(\text{O-Si-O})$  | 939, 876, 773, 750, 685   | 992, 943, 819, 769, 712, 659                               |
| $\delta(\text{O-Si-O})_{2\text{-rings}}$  | 586, 553, 450, 442, 416   | 580, 499, 453, 439, 412                                    |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

### 5.2.7 Análise teórico-experimental da termogravimetria

Após todas as etapas de calcinação simuladas, a Figura 33 mostra a porcentagem de perda de peso para cada faixa de temperatura que é comparável ao termograma experimental. Foram exibidos dois estágios de desidratação entre 0 °C – 200 °C, um estágio intermediário entre 200 °C – 700 °C e mudança de fase até 1200 °C. De acordo com a fórmula da Namagadiita hidratada,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , a desidratação proporciona uma perda de massa de 13,50% (6,25% em cada etapa), enquanto a etapa seguinte apresentou variação de 1,75%. Ambos os valores apresentaram-se ligeiramente diferentes dos dados experimentais (12,60% e 1,90%, respectivamente), onde a fórmula química relatada foi  $\text{Na}_{1,9}\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$ . Assim, a perda de massa total simulada da reação completa (15,25%) apresentou excelente concordância com os resultados experimentais (14,50%), com diferença de massa apenas de 0,75%. Com a resolução da termogravimetria e a proposta das etapas de calcinação da Namagadiita, esses resultados foram publicados na *Physical Chemistry Chemical Physics*.

Figura 33 - Termogravimetria experimental e teórica da Na-magadiita hidratada.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

### 5.3 SIMULAÇÃO DAS TROCAS CATIÔNICAS DA MAGADIITA

As reações de troca catiônicas de Na-magadiita foram consideradas de acordo com a seguinte equação:



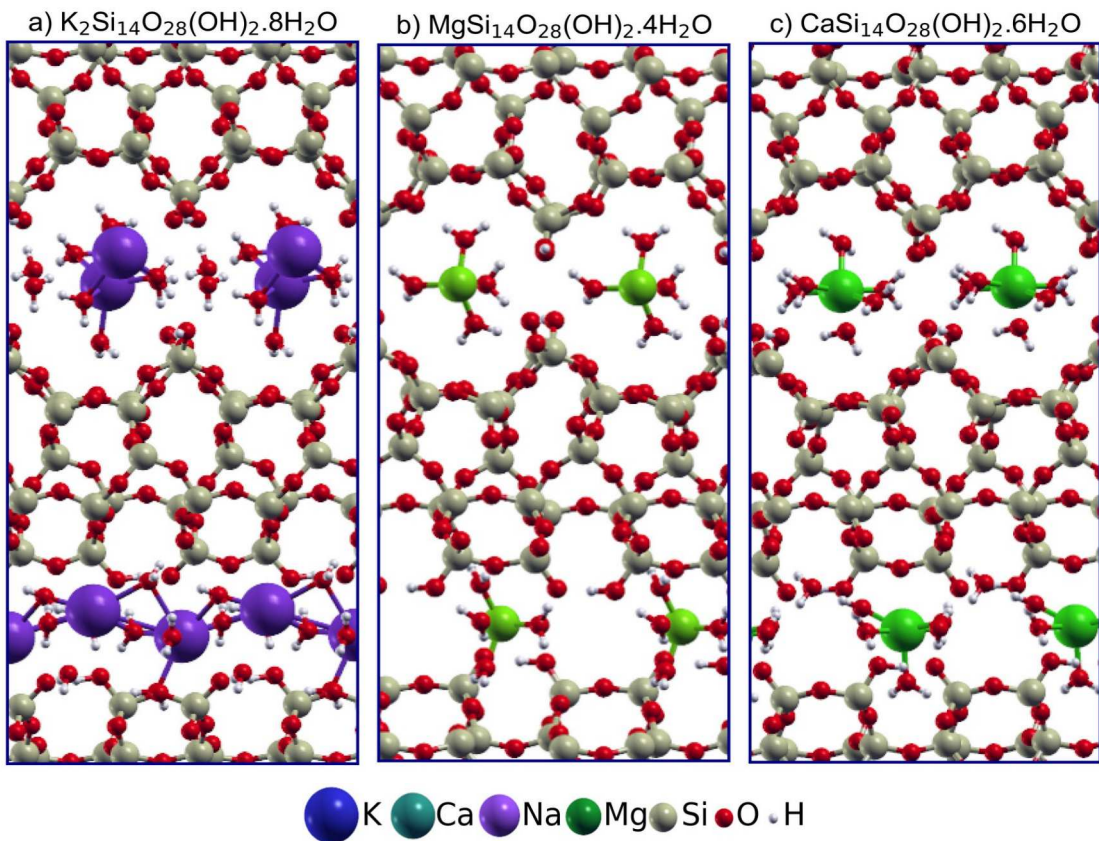
onde  $n$  é a respectiva carga do cátion  $M$  ( $M^{+n} = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2}$ ) e  $y$  é a quantidade de molécula de água em camadas reduzida após a reação. Assim, a partir da célula unitária primitiva da Na-magadiita hidratada, os modelos foram simulados pela substituição de átomos de  $\text{Na}^+$  por cátions  $M^{+n}$  ( $M^{+n} = \text{K}^+, \text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2}$ ) e ajuste de seus respectivos números de coordenação, de acordo com fórmulas químicas experimentais de trabalhos recentes (EYPERT-BLAISON et al., 2002): K-magadiita ( $\text{K}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), Mg-magadiita ( $\text{MgSi}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e Ca-magadiita ( $\text{CaSi}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).



### 5.3.1 Análise estrutural das M-magadiitas

Inicialmente, as ligações químicas  $\text{H}_2\text{O}-\text{M}^{+n}$  foram simuladas em geometrias tetraédrica, octaédrica e quadrático planar. As estruturas otimizadas na geometria tetraédrica são mostradas na Figura 34 e apresentaram, após o cálculo, algumas moléculas de água não coordenadas aos respectivos cátions de  $\text{K}^+$  (Figura 34a) e  $\text{Ca}^{+2}$  (Figura 34c). Por outro lado, para os modelos de geometria octaédrica (Figura 35), as águas se mantiveram coordenadas em posições semelhantes à da forma sódica (Figura 35a). Isto é, foram identificadas a presença de moléculas de água axiais e equatoriais ao redor dos cátions  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$  (Figura 35b e Figura 35d, respectivamente) e águas equatoriais em  $\text{Mg}^{+2}$  (Figura 35c).

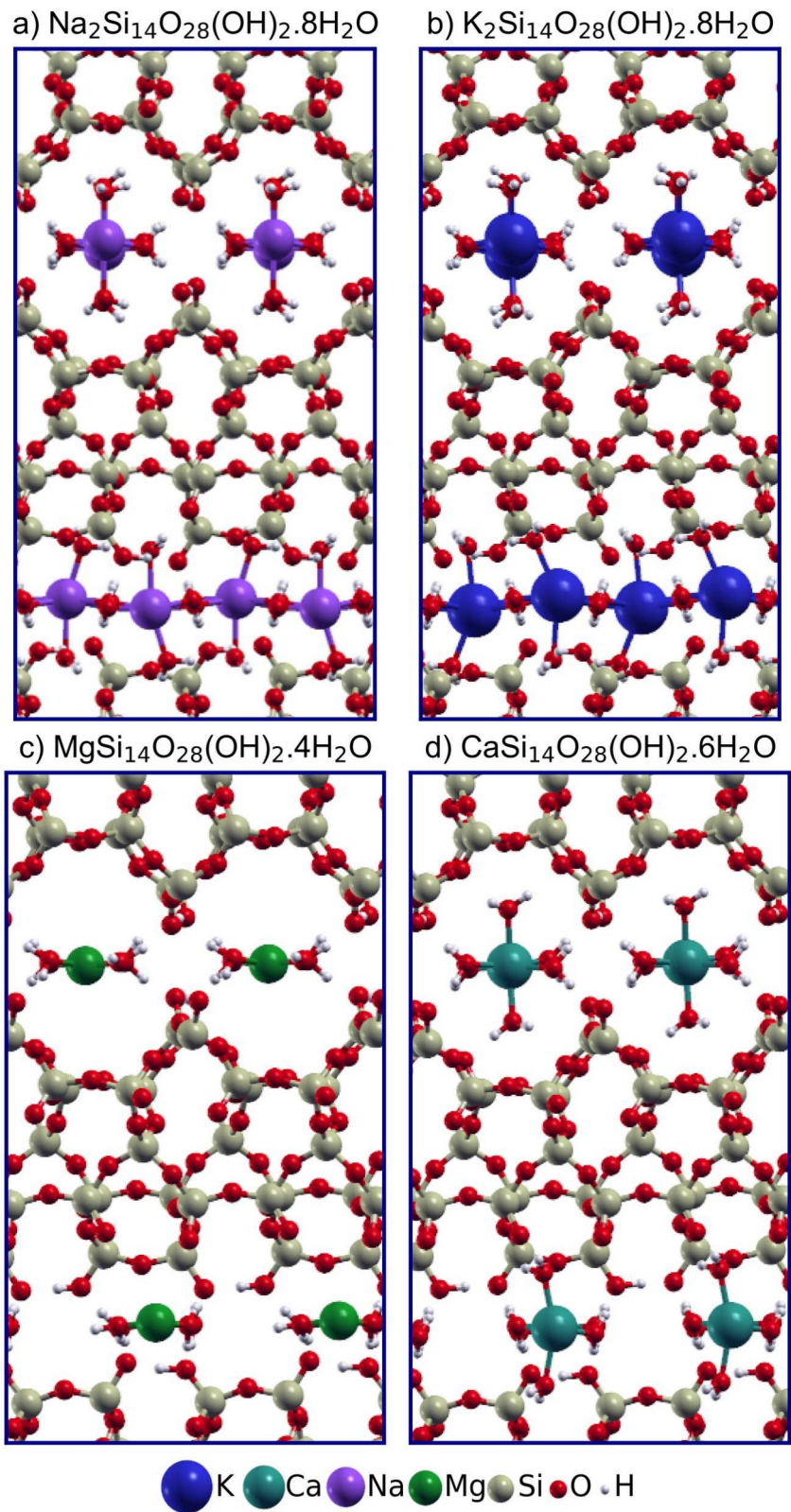
Figura 34- Modelos otimizados (geometria tetraédrica) da a) K-magadiita, b) Mg-magadiita e c) Ca-magadiita.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)



Figura 35 - Modelos otimizados (geometria octaédrica) da a) Na-magadiita, b) K-magadiita, c) Mg-magadiita e d) Ca-magadiita.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

A comparação das energias eletrônicas dos modelos mostrou que as estruturas mais estáveis foram aqueles com grupos octaédricos para K-magadiita, Ca-magadiita e quadrático planar para Mg-magadiita. Assim, a energia desses sólidos foi normalizada em 0,0 kJ.mol<sup>-1</sup> e a variação de energia relativa foi de 36,45 kJ.mol<sup>-1</sup>, 24,09 kJ.mol<sup>-1</sup> e 42,50 kJ.mol<sup>-1</sup> para K-, Mg- e Ca-magadiita, respectivamente (Tabela 12). Logo, os testes de coordenação sugeriram que, após a troca iônica, espera-se a formação de esferas de coordenação hidratadas são semelhantes à da forma sódica inicial na região interlamelar.

Tabela 12 - Energias eletrônicas das M-magadiitas otimizadas em diferentes geometrias.

| <b>Modelo</b>       | <b>Coordenação</b>       | <b>Energia eletrônica (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b> | <b>ΔE (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b> |
|---------------------|--------------------------|---|---------------------------------|
| <b>K-Magadita</b>   | <b>Octaédrica</b>        | -1964861,94                                     | <b>0</b>                        |
|                     | Tetraédrica              | -1964825,49                                     | 36,45                           |
| <b>Mg-Magadiita</b> | <b>Quadrático Planar</b> | -1795720,13                                     | <b>0</b>                        |
|                     | Tetraédrica              | -1795696,04                                     | 24,09                           |
| <b>Ca-Magadiita</b> | <b>Octaédrica</b>        | -1818630,87                                     | <b>0</b>                        |
|                     | Tetraédrica              | -1818588,37                                     | 42,50                           |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Os parâmetros e ângulos das células unitárias otimizadas são exibidos na Tabela 13. Como pode ser observado, houve uma redução do espaçamento basal ao passar de Na-magadiita (15,43 Å) para suas formas catiônicas bivalentes (14,63 Å para Mg-magadiita e 15,23 Å para Ca-magadiita, respectivamente). Isso era esperado devido à redução na quantidade de cátions e moléculas de água na região interlamelar. Os resultados para Mg-magadiita apresentaram uma excelente concordância com os resultados experimentais (EYPERT-BLAISON et al., 2002; MURAKAMI et al., 2006), mas o espaçamento basal de Ca-magadiita foi superestimado com erro relativo de 3,5%. Houve também um aumento para K-magadiita com o valor de 15,71 Å enquanto o espaço intercamada experimental relatado foi de 14,9 Å.

De acordo com Eypert-Blaison et al., 2002, para amostras monovalentes e divalentes sintetizadas, a distância entre as camadas sob vácuo está diretamente ligada ao tamanho do cátion trocável. Por outro lado, a DFT já mostrou que, em materiais lamelares, entre as

espécies monovalentes hidratadas com o mesmo número de moléculas de água, quanto maior o raio iônico, maior o valor de espaço basal calculado (MORAES; WYPYCH; LEITÃO, 2019). Assim, a origem das diferenças de valores de espaçamento basal para estruturas hidratadas não pode ser explicada apenas com base no tamanho dos cátions, e provavelmente também está relacionada ao arranjo experimental da esfera de hidratação, onde cálculos de DFT deste trabalho propõe modelos com descrições mais detalhadas usando as ferramentas computacionais. Além disso, os parâmetros  $a$  e  $b$  e todos os ângulos estão próximos para todos os modelos lamelares, confirmando que não houve mudanças significativas na dimensão das lamelas e suas respectivas orientações de empilhamento.

Tabela 13 - Parâmetros estruturais dos modelos otimizados das M-magadiitas.

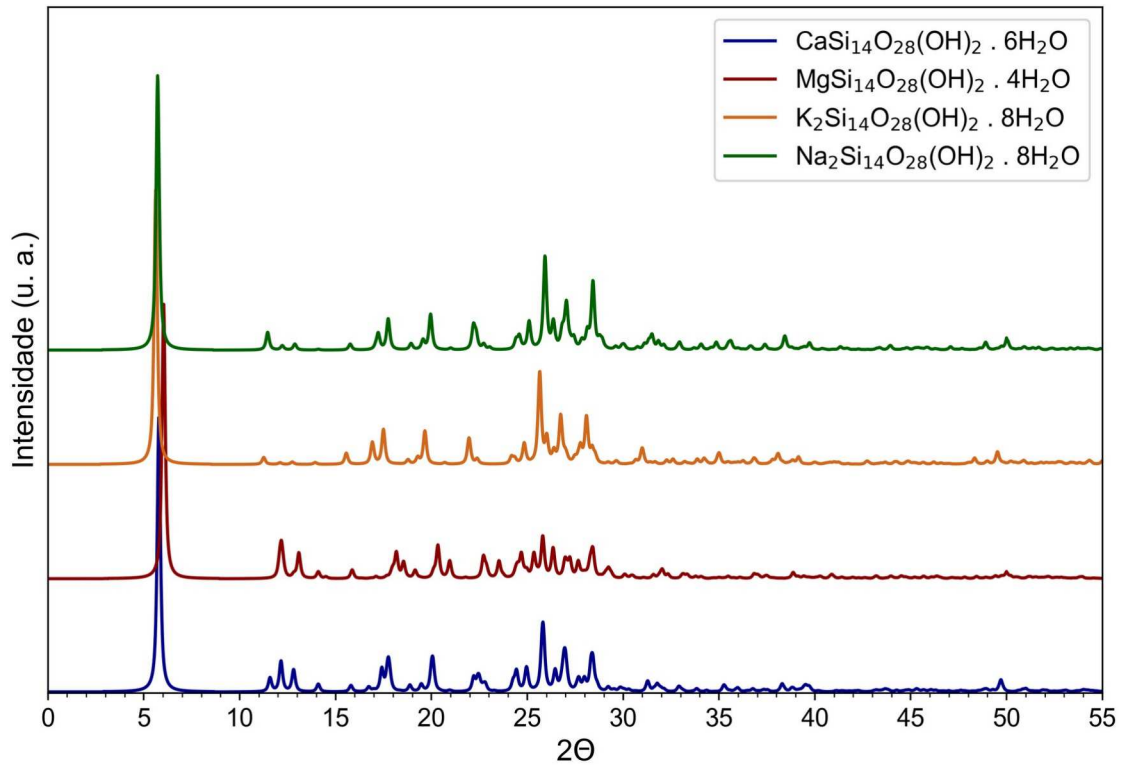
| <b>Estrutura</b>   | $a$ (Å) | $b$ (Å) | $c$ (Å) | E. Basal (Å)                            | $\alpha$ (°) | $\beta$ (°) | $\gamma$ (°) |
|--|---------|---------|---------|---|--------------|-------------|--------------|
| <b>Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O</b> | 7,29    | 7,32    | 37,68   | 15,57 <sup>a</sup> / 15,43 <sup>b</sup> | 108,04       | 60,32       | 92,29        |
| <b>K<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O</b>  | 7,35    | 7,36    | 38,21   | 14,90 <sup>a</sup> / 15,71 <sup>b</sup> | 107,75       | 60,62       | 91,88        |
| <b>MgSi<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>             | 7,30    | 7,30    | 36,25   | 14,70 <sup>a</sup> / 14,63 <sup>b</sup> | 110,23       | 60,59       | 92,24        |
| <b>CaSi<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>             | 7,34    | 7,34    | 37,51   | 14,70 <sup>a</sup> / 15,24              | 108,06       | 59,76       | 92,36        |

<sup>a</sup>(Eypert-Blaisson, 2002; Murakami, 2006) <sup>b</sup>Simulação DFT

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Os padrões simulados de DRX e suas atribuições são relatados na Figura 36 e Tabela 14, respectivamente. Pequenas mudanças podem ser notadas entre os magadiitas. Os picos relacionados ao espaçamento basal ( $d(002)$ ) variaram de 5,62° (K-magadiita) a 6,04° (Mg-magadiita) na faixa de  $2\theta$ . Os picos entre 10° e 20°  $2\theta$  correspondem a duas faixas de reflexão: de  $d(004)$  a  $d(007)$ , e de  $d(104)$  a  $d(108)$ , respectivamente. Esses picos foram ligeiramente mais intensos na magadiita com troca bivalente em comparação com a troca catiônica monovalente. Contrariamente, a intensidade dos picos entre 20°–35° em  $2\theta$ , que correspondem principalmente às reflexões da região interlamelar ( $d(008)$  –  $d(0012)$  e  $d(109)$  –  $d(1012)$ ), foram de menor intensidade em Mg-magadiita. Isso é explicado pela geometria diferente do Mg<sup>+2</sup> e pelo fato de coordenar um número menor de moléculas de água.

Figura 36 - DRX's simulados das estruturas M-magadiitas. (u. a. = unidade arbitrária)



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Tabela 14 - Assinalamentos (*hkl*) dos picos principais de DRX das M-magadiitas.

| <b>2 θ</b>       | <b>Na-magadiita</b> | <b>K-magadiita</b> | <b>Mg-magadiita</b> | <b>Ca-magadiita</b> |
|------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| $d_{(0\ 0\ 2)}$  | 5,72°               | 5,62°              | 6,04°               | 5,80°               |
| $d_{(0\ 0\ 4)}$  | 11,44°              | 11,27°             | 12,06°              | 11,58°              |
| $d_{(0\ 0\ 6)}$  | 17,25°              | 16,90°             | 18,17°              | 17,50°              |
| $d_{(0\ 0\ 7)}$  | 20,05°              | 19,75°             | 21,23°              | 20,40°              |
| $d_{(0\ 0\ 8)}$  | 23,04°              | 22,63°             | 24,33°              | 23,30°              |
| $d_{(0\ 0\ 9)}$  | 26,07°              | 25,65°             | 27,45°              | 26,25°              |
| $d_{(0\ 0\ 10)}$ | 28,87°              | 28,45°             | 30,52°              | 29,30°              |
| $d_{(0\ 0\ 11)}$ | 31,95°              | 31,25°             | 33,65°              | 32,25°              |
| $d_{(0\ 0\ 12)}$ | 34,93°              | 34,25°             | 36,82°              | 35,25°              |
| $d_{(1\ 0\ 4)}$  | 12,88°              | 12,75°             | 13,13°              | 12,81°              |
| $d_{(1\ 0\ 6)}$  | 15,78°              | 15,58°             | 16,30°              | 15,75°              |
| $d_{(1\ 0\ 7)}$  | 17,75°              | 17,51°             | 18,50°              | 17,80°              |
| $d_{(1\ 0\ 8)}$  | 19,96°              | 19,67°             | 20,95°              | 20,12°              |
| $d_{(1\ 0\ 9)}$  | 22,37°              | 22,04°             | 23,25°              | 22,40°              |
| $d_{(1\ 0\ 10)}$ | 24,92°              | 24,45°             | 26,10°              | 24,95°              |

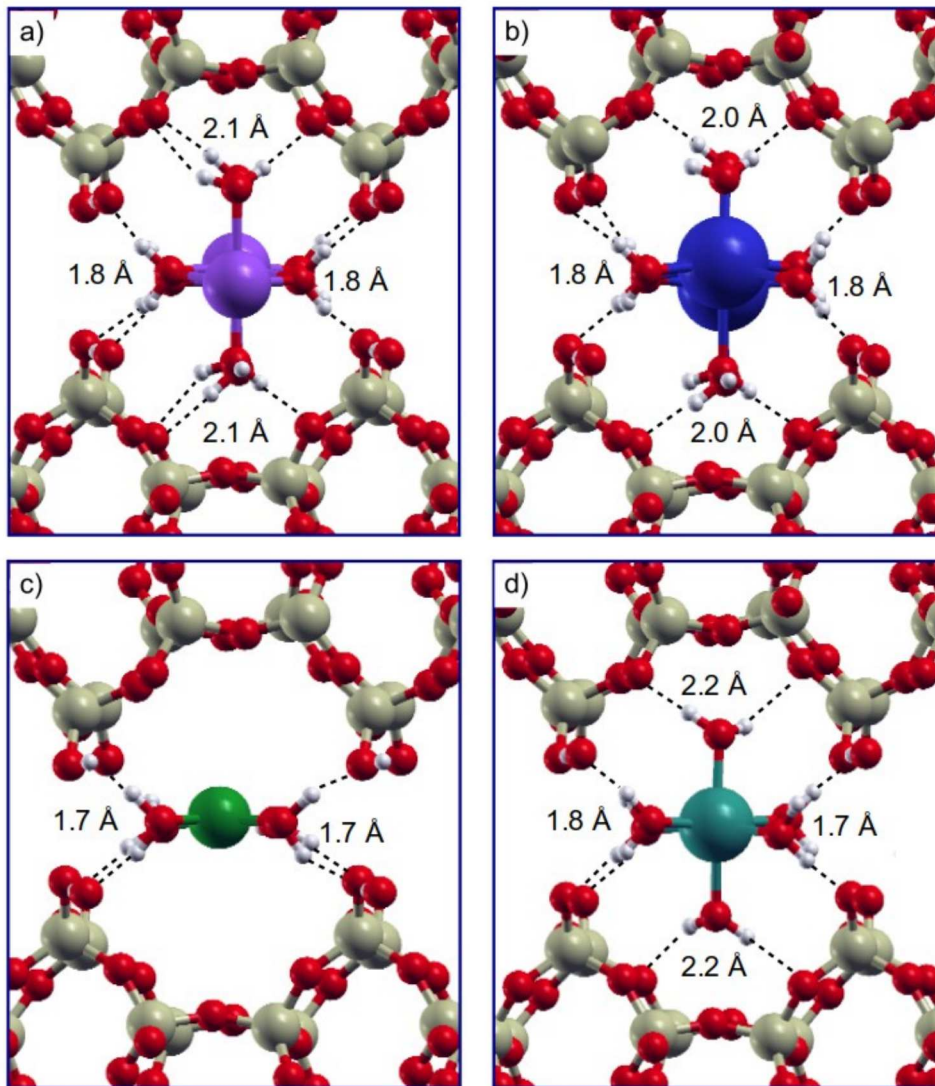
|                  |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| $d_{(1\ 0\ 11)}$ | 27,57° | 27,00° | 28,93° | 27,58° |
| $d_{(1\ 0\ 12)}$ | 30,32° | 29,62° | 31,80° | 30,30° |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

O comprimento médio das ligações de hidrogênio entre as moléculas de H<sub>2</sub>O e os grupos silanol/silanolato na camada são mostrados na Figura 37, e o comprimento das ligações químicas entre as moléculas de cátion e água são mostrados na Tabela 15. Conforme relatado em capítulos anteriores, uma descrição detalhada da região intercamada de Na-magadiita já mostrou que as interações entre a água em posições equatoriais e os grupos silanol/silanolato em camadas eram mais fortes do que com moléculas de água axiais (KRYSIK et al., 2021). Como pode ser visto, as ligações de hidrogênio formadas pelas moléculas de água equatorial foram semelhantes entre si, variando entre 1,7 Å para Mg-magadiita (Figura 37c) até 1,8 Å para os demais. Ligações de hidrogênio ligeiramente mais longas estão presentes em moléculas de água axialmente coordenadas, de K-magadiita (2,0 Å) (Figura 37b) a Ca-magadiita (2,2 Å) (Figura 37d).

O aumento no comprimento das ligações cátion-água na passagem de Na-magadiita (2,43 Å e 2,51 Å) para K-magadiita (2,71 Å e 2,75 Å) refletiu-se nos espaços basais observados anteriormente (de 15,43 Å para Na-magadiita a 15,71 Å para K-magadiita). Além disso, as estruturas contendo cátions bivalentes apresentaram menores valores de ligações água-cátion (2,00 Å para Mg-magadiita e 2,37 Å para Ca-magadiita) e menores espaçamentos basais (14,63 Å para Mg-magadiita e 15,24 Å para Ca-magadiita). Com isso, as comparações indicaram que, além da quantidade de componentes entre as lamelas, as ligações coordenadas, que definiram o tamanho da esfera de hidratação de cada cátion, foram um dos principais fatores de ajuste da região intercamada.

Figura 37 - Ligações de hidrogênio das regiões interlamelares da (a) Na-magadiita, (b) K-magadiita, (c) Mg-magadiita e (d) Ca-magadiita.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Tabela 15 - Valores médios das ligações coordenadas cátion-água nas M-magadiitas.

| Ligação (Å) / Ângulo (°)                                   | Na-magadiita | K-magadiita | Mg-magadiita | Ca-magadiita |
|--|--------------|-------------|--------------|--------------|
| M – OH <sub>2(eq)</sub>                                    | 2,43         | 2,71        | 2,00         | 2,37         |
| M – OH <sub>2(ax)</sub>                                    | 2,51         | 2,75        | -            | 2,38         |
| H <sub>2</sub> O <sub>(eq)</sub> – M – OH <sub>2(eq)</sub> | 89,66        | 89,42       | 89,73        | 90,20        |
| H <sub>2</sub> O <sub>(ax)</sub> – M – OH <sub>2(eq)</sub> | 84,92        | 96,05       | -            | 91,28        |

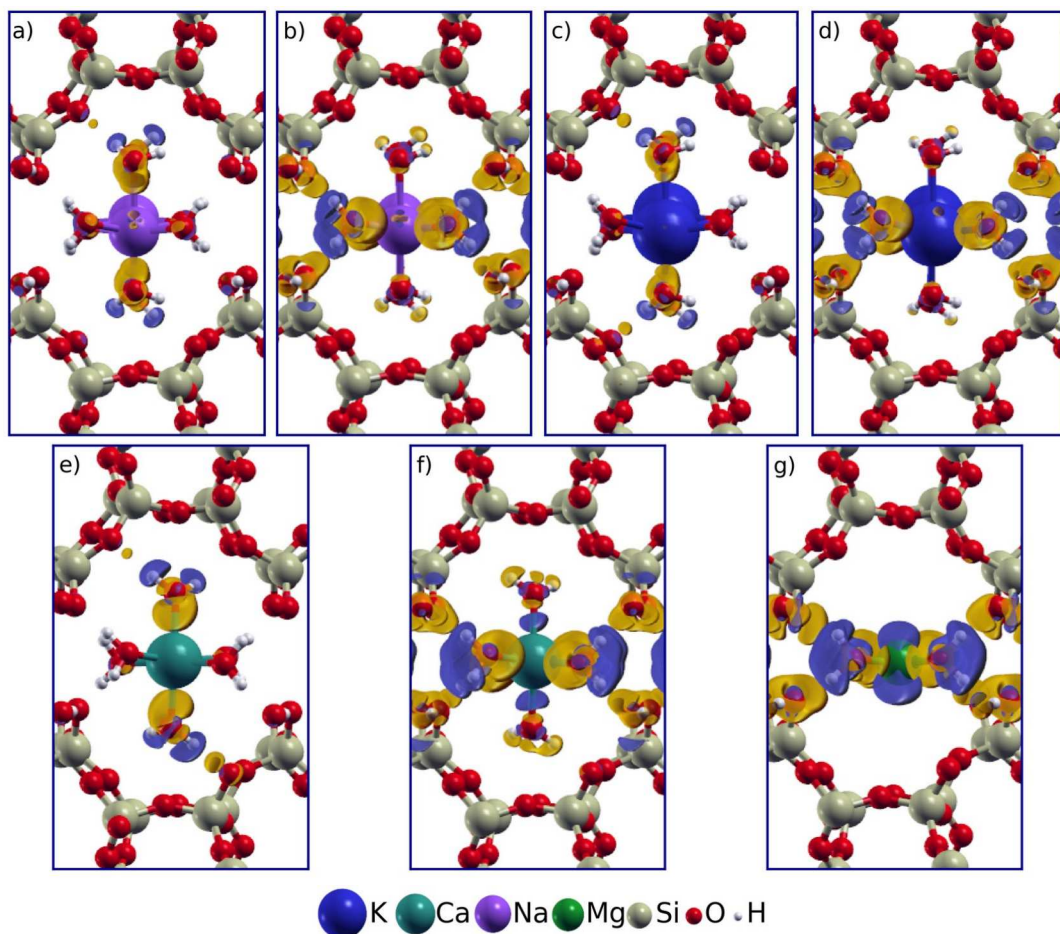
Fonte: Elaborada pela autora (2022)



### 5.3.2 Cálculo eletrônico das M-magadiitas

Em respeito aos cálculos de diferença de densidade de carga, foram plotados na Figura 38 a transferência de carga entre as moléculas de água (axiais e equatoriais) e as lamelas separadamente. Comparando Na-magadiita (Figura 38a e Figura 38b) e K-magadiita (Figura 38c e Figura 38d), os cálculos de transferência de carga apresentaram semelhanças tanto para as moléculas equatoriais quanto para as axiais. Para as formas de troca de cátions bivalentes (Figura 38e, Figura 38f, Figura 38g), as interações das moléculas de água foram mais fortes do que com cátions monovalentes, notadas pelo aumento do tamanho dos lóbulos. Isso era esperado pela mudança de espécies  $M^{+1}$  para  $M^{+2}$  após as reações de troca catiônica e também explica a diferença nos comprimentos das ligações químicas cátion-água.

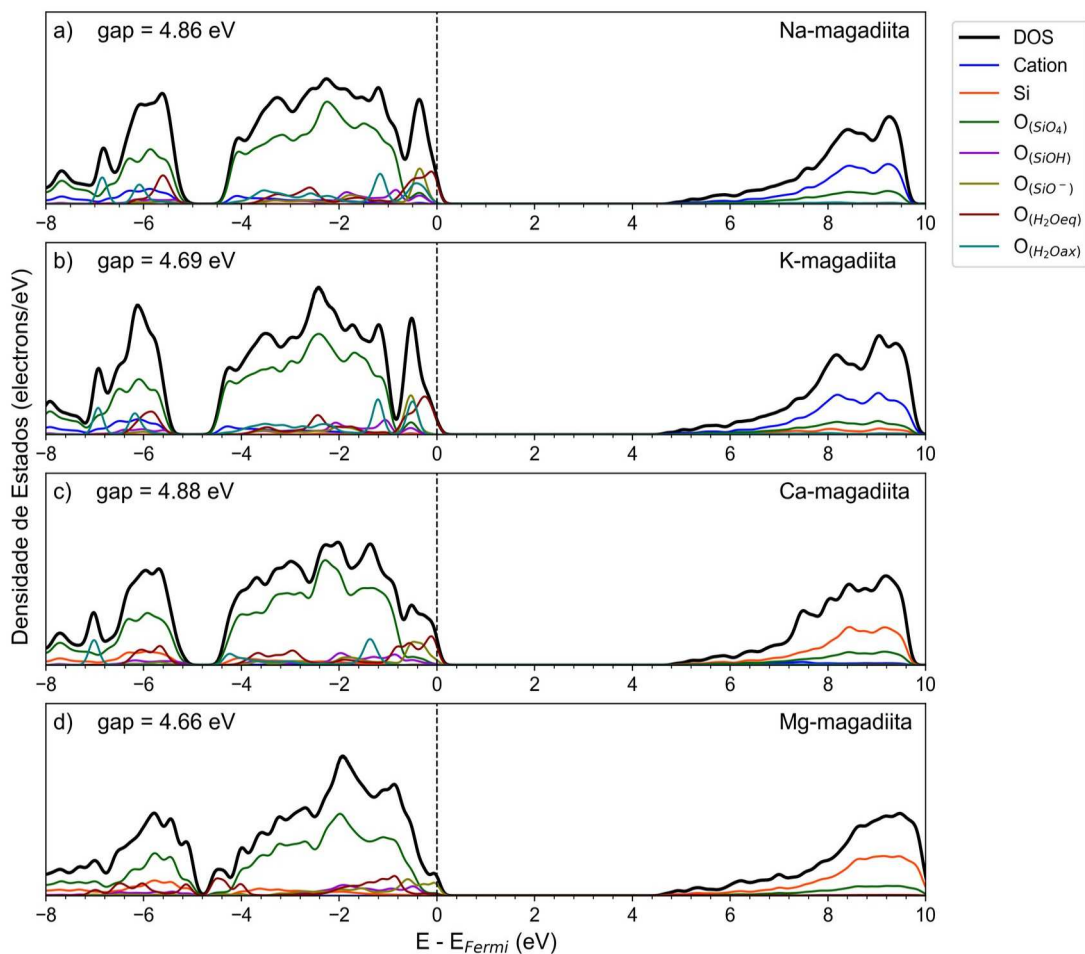
Figura 38 - Diferença de densidade de carga entre águas axiais/equatoriais e as lamelas das (a, b) Na-, (c, d) K-, (e, f) Ca- e (g) Mg-magadiita. O aumento e a perda das densidades de carga estão em amarelo e azul, respectivamente.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

A densidade de estados projetada (pDOS) e o *gap* eletrônico foram mostrados na 39. Como era esperado, as magadiitas possuem caráter semiconductor, e mantiveram seu *gap* eletrônico entre 4,66 eV (Mg-magadiita, 39d) e 4,88 eV (Ca-magadiita, 39c). Além disso, os estados de valência mais próximos do nível de Fermi correspondem àqueles átomos com basicidade mais forte na estrutura.

Figura 39 - Densidade de estados projetada de (a) Na-magadiita, (b) K-magadiita, (c) Ca-magadiita e (d) Mg-magadiita. A energia de Fermi foi normalizada em zero.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Para a Na-magadiita e K-magadiita, os átomos de oxigênio das moléculas de água ( $O(H_2O_{eq})$  e  $O(H_2O_{ax})$ ) e grupos  $SiO^-$  terminais ( $O(SiO^-)$ ) correspondem à alta densidade de estados próximos a Energia Fermi. Em particular, a basicidade mais forte de  $O(H_2O_{eq})$  é causada por moléculas de água em posição equatorial fazendo ligações químicas coordenadas com dois cátions monovalentes. Como já observado para Na-magadiita, a esfera de hidratação



octaédrica semelhante também é encontrada para K-magadiita. Além disso, o aumento das interações entre a água equatorial e os grupos silanol/silanolato, analisados por diferença de densidade de carga (Figura 38f e Figura 38g), levou a uma menor densidade de estados projetada em seus respectivos átomos O(SiO<sup>-</sup>) e O(H<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>) para Ca-magadiita e Mg-magadiita.

### 5.3.3 Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido do núcleo <sup>29</sup>Si

Os deslocamentos químicos calculados de núcleos de silício são exibidos na Tabela 16 e os espectros de RMNES de <sup>29</sup>Si simulados na Figura 40 usando um alargamento de linha de 120 Hz. Como se pode observar, foram identificados dois sinais Q<sup>3</sup>, que correspondem aos grupos SiO–H/Si–O<sup>-</sup>, e cinco sinais Q<sup>4</sup> relacionados aos grupos SiO<sub>4</sub>, respectivamente. Os pequenos deslocamentos que ocorrem nos valores de  $\delta_{iso}$  dos sinais Q<sup>3</sup> estão diretamente relacionados à força de interação de cada camada com sua região intercamada. Assim, a convolução dos sinais de Mg-magadiita (Figura 40d) e Ca-Magadiita (Figura 40c) apresentou  $\delta_{iso}$  próximo a -96,0 ppm e -97,0 ppm, respectivamente, enquanto K-magadiita (Figura 40b) obteve  $\delta_{iso}$  próximo a -100,0 ppm.

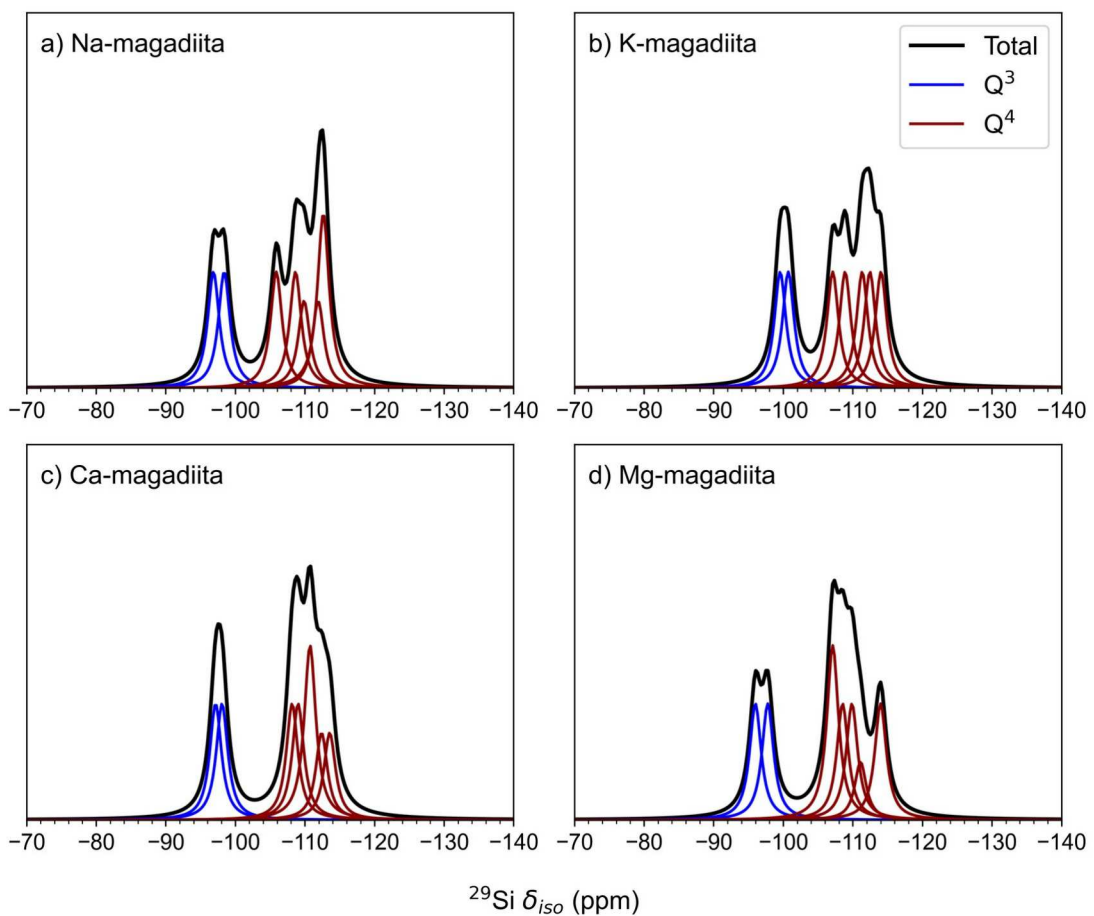
Tabela 16 - Parâmetros  $\sigma_{iso}$  e  $\delta_{iso}$  calculados dos núcleos de <sup>29</sup>Si de magadiitas.

| Modelo              | Sítio          | $\delta_{iso}$ | Modelo              | Sítio          | $\delta_{iso}$ |
|---------------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|
| <b>Na-magadiita</b> | Q <sup>3</sup> | -96,87         | <b>K-magadiita</b>  | Q <sup>3</sup> | -99,56         |
|                     |                | -98,39         |                     |                | -100,75        |
|                     | Q <sup>4</sup> | -105,90        |                     | Q <sup>4</sup> | -107,13        |
|                     |                | -108,67        |                     |                | -108,93        |
|                     |                | -109,92        |                     |                | -111,37        |
|                     | -111,90        |                | -112,46             |                |                |
|                     | -112,66        |                | -114,05             |                |                |
| Modelo              | Sítio          | $\delta_{iso}$ | Modelo              | Sítio          | $\delta_{iso}$ |
| <b>Mg-magadiita</b> | Q <sup>3</sup> | -95,99         | <b>Ca-magadiita</b> | Q <sup>3</sup> | -97,19         |
|                     |                | -97,78         |                     |                | -98,10         |
|                     | Q <sup>4</sup> | -107,14        |                     | Q <sup>4</sup> | -108,18        |
|                     |                | -108,57        |                     |                | -109,02        |
|                     |                | -109,87        |                     |                | -110,79        |
|                     | -111,12        |                | -112,43             |                |                |
|                     | -114,00        |                | -113,59             |                |                |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Além disso, os espectros experimentais (EYPERT-BLAISON et al., 2002) apresentaram bandas mais estreitas em relação ao simulado. Isso provavelmente é causado por efeitos dinâmicos das ligações de hidrogênio no espaço entre as camadas, semelhante ao que foi descrito no capítulo anterior para a Na-magadiita. Embora essa diferença tenha sido observada, a região  $Q^4$  é semelhante aos dados experimentais, com ressonâncias entre -105,0 ppm e -114,0 ppm.

Figura 40 - RMNES simulados do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  de (a) Na-magadiita, (b) K-magadiita, (c) Ca-magadiita e (d) Mg-magadiita.



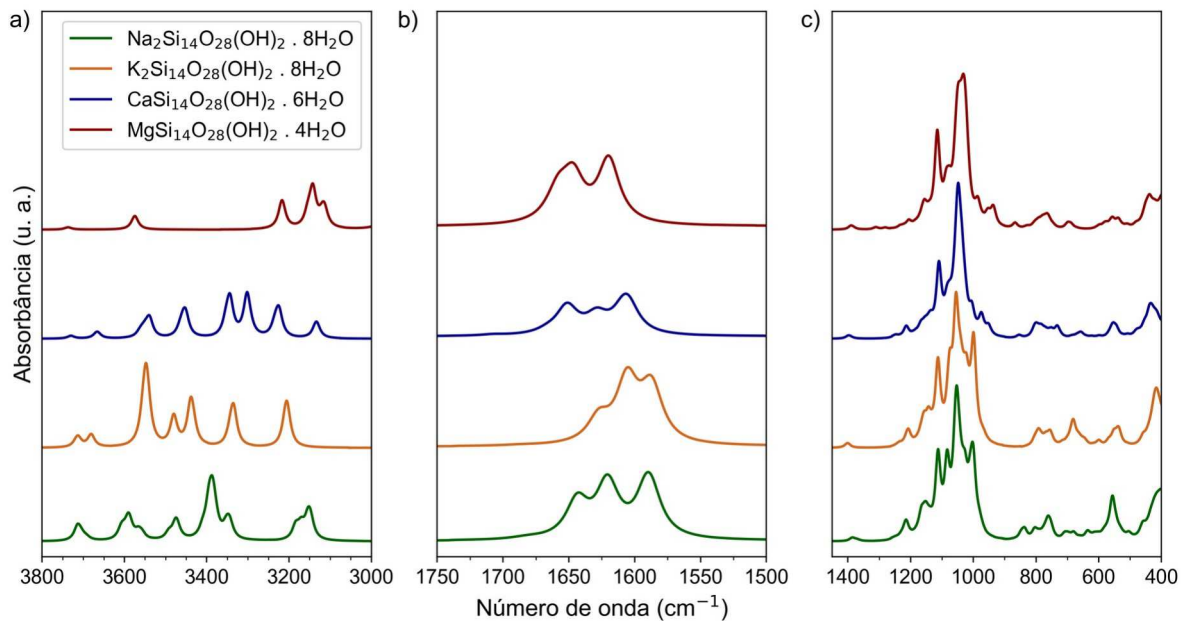
Fonte: Elaborada pela autora (2022)

### 5.3.4 Análise Vibracional

Cálculos dos modos vibracionais também foram realizados (Figura 41) em três regiões:  $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  (Figura 41a),  $1750\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  (Figura 41b) e abaixo de  $1450\text{ cm}^{-1}$

(Figura 41c). O valor de FWHM adotado para cada espectro foi de  $10 \text{ cm}^{-1}$ . As atribuições calculadas são mostradas na Tabela 17. A primeira faixa de número de onda (Figura 41a) corresponde aos modos de estiramento antisimétrico ( $\nu_a$ ) e simétrico ( $\nu_s$ ) das moléculas de água, e a ordem observada das bandas atribuídas é:  $\nu_a(\text{H}_2\text{O}_{\text{ax}}) > \nu_a(\text{H}_2\text{O}_{\text{eq}}) > \nu_s(\text{H}_2\text{O}_{\text{ax}}) > \nu_s(\text{H}_2\text{O}_{\text{eq}})$ . Além disso, enquanto Na-magadiita, K-magadiita e Ca-magadiita possuem bandas entre  $3300 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ , em que predominam as contribuições de águas em posições axiais, Mg-magadiita fornece pequenas bandas acima de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  e bandas entre  $3000 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondem somente aos estiramentos das águas equatoriais. Conforme já foi descrito anteriormente, as ligações de hidrogênio são mais fortes para as águas em posição equatorial do que axial. Assim, é possível perceber a seguinte tendência: quanto menor a interação entre a água e os grupos terminais nas lamelas, maiores são os estiramentos que essas moléculas realizam, levando a bandas com um maior número de onda.

Figura 41 - Espectros de infravermelho simulados das magadiitas a)  $3800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ , b)  $1750\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  e c)  $1400\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  (u. a. = unidade arbitrária).



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

No caso da faixa de  $1750\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ , foram identificadas as diferentes bandas para deformações do tipo tesoura ( $\delta_{\text{sc}}(\text{H}_2\text{O})$ ) (Figura 41b). Observou-se que, quanto aos valores das bandas, a ordem crescente de cada espectro é:  $\text{K}^+$  (de  $1587 \text{ cm}^{-1}$  a  $1627 \text{ cm}^{-1}$ )  $<$   $\text{Na}^+$  (de  $1590 \text{ cm}^{-1}$  a  $1640 \text{ cm}^{-1}$ )  $<$   $\text{Ca}^{+2}$  (de  $1605 \text{ cm}^{-1}$  a  $1650 \text{ cm}^{-1}$ )  $<$   $\text{Mg}^{+2}$  (de  $1619 \text{ cm}^{-1}$  a  $1658 \text{ cm}^{-1}$ ). Essa é

a mesma ordem observada para os comprimentos de ligações coordenadas. Com isso, podemos comparar as variações das bandas de acordo com as esferas de hidratação de cada cátion: as menores ligações coordenadas  $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{OH}_2$  (Tabela 15) levaram à maior energia dos respectivos modos vibracionais neste intervalo (Tabela 17). Em relação às posições das águas, bandas menores correspondem às  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ax})}$  ( $1587 \text{ cm}^{-1} - 1605 \text{ cm}^{-1}$ ), cuja as interações lamela-água são menores, enquanto as bandas entre  $1605 \text{ cm}^{-1} - 1660 \text{ cm}^{-1}$  são das  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{eq})}$ , que produzem ligações de hidrogênio mais fortes com grupos silanóis/silanolatos.

Experimentalmente, foram reportados na literatura espectros de infravermelho das etapas de adsorção de água à temperatura ambiente (EYPERT-BLAISON et al., 2002) com uma largura à meia altura maior do que mostrado neste trabalho (FWHM entre  $30 \text{ cm}^{-1}$  e  $70 \text{ cm}^{-1}$ ). De acordo com os resultados de Eypert-Blaisson (EYPERT-BLAISON et al., 2002; SUPERTI et al., 2007), as adsorções das primeiras águas nas amostras de magadiitas produziram bandas em  $1626 \text{ cm}^{-1}$ . Em seguida, novas bandas foram obtidas acima de  $1630 \text{ cm}^{-1}$  para todos os materiais, que davam indícios de serem moléculas de água que fazem dupla ligação de hidrogênio com grupos Si-OH das lamelas. Assim, podemos propor que as primeiras bandas são de espécies que não apresentam uma forte interação com as camadas, semelhante à observada em  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ax})}$ . À medida que a esfera de hidratação cresce, o rearranjo dessas moléculas de água leva ao seu posicionamento no plano equatorial, cuja a interação com grupos SiOH/SiO<sup>-</sup> se torna mais forte, formando bandas de maiores números de onda. Esses resultados também confirmaram duas posições específicas para moléculas de água, axiais e equatoriais, para as magadiitas trocadas ionicamente, semelhante ao estudo anterior da Na-magadiita, que só foi possível ser descrita graças ao cálculo DFT.

Na faixa de menor número de onda (Figura 41c), as magadiitas apresentaram bandas relacionadas, em grande parte, aos grupos siloxanos. São elas: 1) flexão SiO-H ( $1235-1400 \text{ cm}^{-1}$ ); 2) estiramento simétrico e antissimétrico das ligações Si-O-Si ( $1020-1214 \text{ cm}^{-1}$ ), e estiramento antissimétrico (O-Si-O) ( $998-1005 \text{ cm}^{-1}$ ); 3) estiramento de grupos silanol, Si-OH ( $950-970 \text{ cm}^{-1}$ ); 4) balanço ( $\delta_{\text{tw}}$ ) das moléculas de água com estiramento simétrico de (O-Si-O) ( $700-900 \text{ cm}^{-1}$ ); e 5) balanço de água com modos de flexão de anéis Si-O-Si simples e duplos ( $400-700 \text{ cm}^{-1}$ ). Essas atribuições também foram reportadas na literatura (EYPERT-BLAISON et al., 2002; SUPERTI et al., 2007). Para este grupo, não há diferenças significativas entre os modelos estudados, exceto para o estiramento da ligação  $\nu(\text{Si-OH})$ , que

apresenta valores maiores nos sólidos divalentes do que monovalentes, o qual é justificado pelas interações das águas já descritas acima.

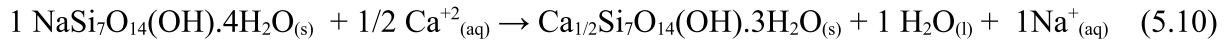
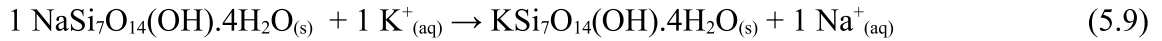
Tabela 17 - Assinalamentos dos principais bandas calculadas das M-magadiitas.

| Assinalamentos  | Na-magadiita<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | K-magadiita<br>( $\text{cm}^{-1}$ )      | Ca-magadiita<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Mg-magadiita<br>( $\text{cm}^{-1}$ )     |
|---|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|
| $\nu_a(\text{H}_2\text{O}_{\text{ax}})$                             | 3714, 3566                           | 3710, 3679                               | 3728, 3450                           | -  |
| $\nu_a(\text{H}_2\text{O}_{\text{eq}})$                             | 3607, 3590,<br>3386                  | 3545, 3540                               | 3538, 3343,<br>3301                  | 3735, 3573                               |
| $\nu_s(\text{H}_2\text{O}_{\text{ax}})$                             | 3492, 3476                           | 3481, 3479                               | 3664, 3566                           | -  |
| $\nu_s(\text{H}_2\text{O}_{\text{eq}})$                             | 3343, 3175,<br>3153                  | 3334, 3209                               | 3225, 3132                           | 3215, 3142,<br>3113                      |
| $\delta_{\text{sc}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{eq}})$                | 1620, 1640                           | 1605, 1627                               | 1628, 1650                           | 1658, 1619                               |
| $\delta_{\text{sc}}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ax}})$                | 1590                                 | 1587                                     | 1605                                 | -  |
| $\delta(\text{SiO-H})$  | 1384, 1252                           | 1399, 1235                               | 1398, 1250                           | 1390, 1233                               |
| $\nu(\text{Si-O-Si})$   | 1213, 1165,<br>1112, 1084,<br>1057   | 1207, 1142,<br>1112, 1074,<br>1057, 1021 | 1214, 1135,<br>1109, 1084,<br>1049   | 1206, 1157,<br>1114, 1084,<br>1057, 1049 |
| $\nu_a(\text{O-Si-O})$  | 1002                                 | 998                                      | 1004                                 | 1024                                     |
| $\nu(\text{Si-OH})$   | 969                                  | 963                                      | 972                                  | 985                                      |
| $\delta_{\text{tw}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ax} + \text{eq})} +$ | 836, 802, 763,                       | 792, 755, 715,                           | 854, 796, 750,                       | 866, 792, 763,                           |
| $\nu_s(\text{O-Si-O})$  | 699                                  | 687                                      | 732                                  | 700                                      |
| $\delta_{\text{tw}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ax} + \text{eq})}$   | 635, 575, 557,                       | 645, 599, 535,                           | 658, 543, 454,                       | 687, 581, 536,                           |
| $+ \delta(\text{O-Si-O})_{2\text{-rings}}$                          | 503, 535, 459,<br>422                | 458, 424, 415                            | 437                                  | 449, 438                                 |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

### 5.3.5 Análise termodinâmica de troca catiônica

Os potenciais termodinâmicos (Tabela 18) foram calculados de acordo com a reação de troca iônica mostrada anteriormente (equação 5.8). Até o momento, as reações em questão são:



Os resultados indicaram que a troca do cátion  $\text{Na}^+$  para  $\text{K}^+$  (equação 5.9) não é termodinamicamente favorável ( $\Delta G > 0 \text{ kJ/mol}$ ) a 298,15 K. Resultados semelhantes também foram relatados por cálculos de DFT com materiais de hidróxido duplo lamelares (HDL) (MORAES; WYPYCH; LEITÃO, 2019), quando ambos os cátions monovalentes foram hexacoordenados com moléculas de água. Alguns experimentos de HDL (SOTILES et al., 2019) mostram que, usando um excesso de  $\text{K}^+_{(aq)}$  e longos tempos de agitação, a reação de troca pode prosseguir até a completude. Por outro lado, Murakami et al., 2006 relatou que a troca catiônica da Na-magadiita, com excesso de sais metálicos e sem controle de pH, não conduz as formas completamente trocadas de  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{+2}$ . Por outro lado, Eypert-Blaison et al. 2002 realizaram a troca  $1 \text{ Na}^+ \rightarrow 1/2 \text{ Ca}^{+2}$  (equação 5.10) mantendo o  $\text{pH} > 9,0$ . Nesta condição, a reação foi espontânea ( $\Delta G < 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Além disso, a contribuição de  $\Delta ZPE$  para o valor de  $\Delta H$  é maior ao realizar troca para obter produtos divalentes do que monovalentes, e isso contribuiu para a segunda reação ser exotérmica ( $\Delta H < 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), em que ocorre a redução de espécies da região interlamelar, tanto cátions quanto moléculas de água.

Tabela 18 - Potenciais Termodinâmicos ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) para as reações de troca catiônica Na-magadiita  $\rightarrow$  M-magadiita a 298,15 K.

| Reação de troca iônica                   | $\Delta G$ | $\Delta H$ | $T\Delta S$ | $\Delta E_{elec}$ | $\Delta ZPE$ |
|--|------------|------------|-------------|-------------------|--------------|
| $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$     | 126,03     | 112,90     | -13,13      | 100,83            | 0,22         |
| $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{+2}$ | -190,86    | -146,40    | 44,47       | -126,51           | -9,19        |

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

## 6 CONCLUSÕES

Durante a proposta experimental da estrutura da Na-magadiita, a forte sobreposição de reflexões de Bragg nos dados de XRPD e o alargamento de reflexão adicional causado pela desordem de empilhamento não permitiram oferecer a localização das posições de hidrogênio, nem uma melhor precisão quanto às posições dos átomos de oxigênio das moléculas de água. Deste modo, o estudo teórico obtido por cálculos DFT foi essencial para validar o refinamento de Rietveld. Espectros de RMNES simulados dos núcleos de  $^1\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$  e  $^{29}\text{Si}$  também corroboraram os dados experimentais já publicados na literatura. Com as simulações computacionais deste trabalho, foi possível prever o comportamento da região interlamelar, com os padrões de ligações de hidrogênio e as distorções na esfera de hidratação dos cátions sódio obtidos pela célula otimizada. O cálculo de pDOS confirmou a reatividade dos grupos silanóis/silanolatos. Além disso, foram identificados dois tipos de água (equatorial e axial) de acordo com suas posições na esfera de hidratação, cuja interação com as lamelas se distinguiam pelos cálculos de densidade de carga.

Em seguida, foram propostas estruturas a serem produzidas no processo de calcinação de Na-magadiita através da análise termodinâmica de três etapas de reação até o total decomposição das lamelas. Para a primeira etapa, a desidratação confirmada a perda seletiva de moléculas de água como resultado do aumento em temperatura. As águas axiais são responsáveis pela primeira parte da perda de massa observada experimentalmente em TG-DTA, enquanto a perda daquelas em posição equatorial é vista acima de 150 °C. A forma desidratada apresentou a interação iônica  $\text{Si}-\text{O}^- \cdots ^+\text{Na} \cdots ^-\text{O}-\text{Si}$ , confirmando as mudanças significativas no DRX simulado, RMNES de  $^{29}\text{Si}$  e infravermelho. Em relação à segunda etapa de decomposição, as reações dos intermediários propostos indicou que a formação de uma zeólita  $\text{Si}_{14}\text{O}_{28}$  é termodinamicamente desfavorável em comparação com o silicato de sódio zeolítico ( $\text{Na}_2 \text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ ). Efeitos cinéticos e novas rotas para tratamentos térmicos devem ser estudados em para melhorar a compreensão desses materiais. Por fim, as últimas etapas não se mostraram favoráveis à formação de  $\text{Na}_2\text{O}$ , então espera-se que após a condensação das lamelas, silicato de sódio será formado juntamente com quartzo. Logo, uma simulação de termogravimetria forneceu explicações detalhadas do dado experimental, o qual ainda não tinha sido explorado na literatura.

Para os estudos de troca catiônica, cálculos DFT permitiram análise do comportamento da região interlamelar em função do teor de água de cada sólido simulado. De forma geral, as esferas de hidratação foram semelhantes à Na-magadiita. Pela comparação de cada modelo otimizado, concluiu-se que sólidos bivalentes tendem a formar ligações de hidrogênio mais fortes com as lamelas e menores comprimentos de ligação coordenada cátion-água. Isso foi confirmado pela diferença de densidade de carga. Espectros de RMNES do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  também mostraram boa concordância com dados experimentais. Por outro lado, o cálculo de pDOS sugeriu que a quantidade de águas ao redor dos grupos silanol/silanolato afeta suas basicidades. Em relação aos infravermelhos simulados, foi possível especificar diferentes tipos de estiramentos e flexões em relação a diferentes posições de água coordenada. Essas diferenças foram essenciais para prever que, a partir de amostras sintetizadas e desidratadas, as águas inicialmente adsorvidas em posições axiais realizam um rearranjo progressivo nas esferas de hidratação e, com as novas posições equatoriais, provoca um surgimento gradativo de bandas na região de  $1500 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ . Além disso, a termodinâmica confirmou a dificuldade de obter completa troca de sódio para potássio, e a facilidade de obter Ca-magadiita sob controle de pH. Assim, esses modelos foram capazes de melhorar as descrições de estruturas que ainda estavam experimentalmente incertas.

Em suma, esta tese colaborou com a publicação experimental da estrutura Na-magadiita, que há décadas estava sem resolução completa. Foram fornecidos seis novos modelos teóricos: três estruturas referentes à calcinação e três de troca-catiônica. A calcinação foi publicada recentemente e o estudo de troca-iônica está em processo de finalização de manuscrito. Os parâmetros de rede e posições atômicas de todos os sólidos discutidos acima estão disponíveis na sessão Anexo.

Como perspectivas futuras, as simulações propostas nessa tese servirão de base para construção de novos materiais, tais como superfícies, sólidos pilarizados e estruturas substituídas por alumínio, cuja as propriedades de acidez são melhoradas para o uso da magadiita em adsorção e catálise heterogênea. Uma vez que o modelo inicial está bem elucidado, é de grande interesse experimental melhorar, através das simulações computacionais, o entendimento de fenômenos físico-químicos observados em magadiitas modificadas afim de ampliar o campo das aplicações tecnológicas reportados na literatura.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, R. K. S. et al. Properties of layered [Al]- and [V,Al]-magadiite catalysts as revealed by ethanol dehydration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 284, p. 1–9, ago. 2019.
- ALMOND, G. G. et al. A  $^{23}\text{Na}$  NMR study of hydrous layered silicates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 5, p. 843, 1996.
- ALMOND, G. G.; HARRIS, R. K.; GRAHAM, P. A study of the layered alkali metal silicate, magadiite, by one- and two-dimensional  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 851, 1994.
- ASHBROOK, S. E.; MCKAY, D. Combining solid-state NMR spectroscopy with first-principles calculations – a guide to NMR crystallography. **Chemical Communications**, v. 52, n. 45, p. 7186–7204, 2016.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Níveis eletrônicos em um potencial periódico: propriedades gerais. Em: **Física do Estado Sólido**. [s.l.] cengage learning, 2011. p. 141–163.
- ATTAR, K. et al. Cadmium removal by a low-cost magadiite-based material: Characterization and sorption applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5351–5360, ago. 2018.
- ATTAR, K. et al. Sorption and Desorption Studies of Pb(II) and Ni(II) from Aqueous Solutions by a New Composite Based on Alginate and Magadiite Materials. **Polymers**, v. 11, n. 2, p. 340, 15 fev. 2019.
- BARONI, S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 73, n. 2, p. 515–562, 6 jul. 2001.
- BARONI, S.; GIANNOZZI, P.; TESTA, A. Green's-function approach to linear response in solids. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 18, p. 1861–1864, 4 maio 1987.
- BERLAND, K. et al. van der Waals density functionals built upon the electron-gas tradition: Facing the challenge of competing interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A539, 14 maio 2014.
- BERLAND, K. et al. van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. **Reports on Progress in Physics**, v. 78, n. 6, p. 066501, 1 jun. 2015.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 15 dez. 1994.
- BOROWSKI, M.; MARLER, B.; GIES, H. The crystal structure determination of the crystalline layered silicic acid H-RUB-18. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 217, n. 6, p. 233–241, 1 jun. 2002.

BOUDAHRI, M. et al. Remediation of copper ions from aqueous solution using hybrid magadiite: kinetics, isotherm and mechanism of removal. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 10, p. 6105–6117, out. 2018.

BRANDENBURG, J. G.; MAAS, T.; GRIMME, S. Benchmarking DFT and semiempirical methods on structures and lattice energies for ten ice polymorphs. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 12, p. 124104, 28 mar. 2015.

BRANDT, A. et al. Structure and properties of Na-magadiite dependent on temperature. **Crystal Research and Technology**, v. 24, n. 1, p. 47–54, jan. 1989.

BRANDT, A.; SCHWIEGER, W.; BERGK, K.-H. Development of a model structure for the sheet silicate hydrates ilerite, magadiite, and kenyaite. **Crystal Research and Technology**, v. 23, n. 9, p. 1201–1203, 1988.

BRINDLEY, G. W. Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions. **American Mineralogist**, v. 54, n. 11–12, p. 1583–1591, 1 dez. 1969.

BURKE, K.; PERDEW, J. P.; WANG, Y. Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional. Em: DOBSON, J. F.; VIGNALE, G.; DAS, M. P. (Eds.). . **Electronic Density Functional Theory**. Boston, MA: Springer US, 1998. p. 81–111.

CADARS, S. et al. New Insights into the Molecular Structures, Compositions, and Cation Distributions in Synthetic and Natural Montmorillonite Clays. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 22, p. 4376–4389, 27 nov. 2012.

CAMPOS, G. P. et al. Continuous Cellobiose Hydrolysis over Lamellar Aluminosilicates—Unveiling [Al]-magadiite Water-Tolerant Acid Sites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 13, p. 4794–4805, 7 abr. 2021.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4a, p. 1318–1343, dez. 2006.

CHARPENTIER, T. et al. First-Principles Calculation of  $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^{23}\text{Na}$  NMR Spectra of Sodium Silicate Crystals and Glasses. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 13, p. 4147–4161, 1 abr. 2004.

COOPER, V. R. Van der Waals density functional: An appropriate exchange functional. **Physical Review B**, v. 81, n. 16, p. 161104, 30 abr. 2010.

DENG, L. et al. Morphology dependent effect of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  for ethanol dehydration: nanorods and nanosheets. **CrystEngComm**, v. 24, n. 4, p. 796–804, 2022.

DION, M. et al. Van der Waals Density Functional for General Geometries. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 24, p. 246401, 16 jun. 2004.

DRACÍNSKÝ, M.; HODGKINSON, P. A molecular dynamics study of the effects of fast molecular motions on solid-state NMR parameters. **CrystEngComm**, v. 15, n. 43, p. 8705, 2013.

EUGSTER, H. P. Hydrrous Sodium Silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of Bedded Chert. **Science**, v. 157, n. 3793, p. 1177–1180, 8 set. 1967.

EYPERT-BLAISSON, C. et al. Hydration Water and Swelling Behavior of Magadiite. The H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup> Exchanged Forms. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 3, p. 730–742, 1 jan. 2002.

FONSECA, C. G. et al. Na<sup>+</sup> as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 132–140, jun. 2016.

GARCÉS, J. M. Hypothetical Structures of Magadiite and Sodium Octosilicate and Structural Relationships Between the Layered Alkali Metal Silicates and the Mordenite- and Pentasil-Group Zeolites 1. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 5, p. 409–418, 1988.

GARVIE, L. A. J. et al. Crystal structure of kanemite, NaHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3H<sub>2</sub>O, from the Aris Phonolite, Namibia. **American Mineralogist**, v. 84, n. 7–8, p. 1170–1175, 1 ago. 1999.

GE, M. et al. Research on 5-fluorouracil as a drug carrier materials with its in vitro release properties on organic modified magadiite. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 130, p. 44–53, mar. 2019a.

GE, M. et al. Preparation and Characterization of Magadiite–Magnetite Nanocomposite with Its Sorption Performance Analyses on Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 607, 2 abr. 2019b.

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 30 set. 2009.

GILLAN, M. J.; ALFÈ, D.; MICHAELIDES, A. Perspective: How good is DFT for water? **The Journal of Chemical Physics**, v. 144, n. 13, p. 130901, 7 abr. 2016.

GRIMME, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 3, p. 034108, 21 jan. 2006.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 21 abr. 2010.

HAMADA, I. van der Waals density functional made accurate. **Physical Review B**, v. 89, n. 12, p. 121103, 10 mar. 2014.

- HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. **Physical Review B**, v. 59, n. 11, p. 7413–7421, 15 mar. 1999.
- HAYASHI, S. et al. NMR study of kaolinite. 1. Silicon-29, Aluminum-27, and proton spectra. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 26, p. 10922–10928, dez. 1992.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964.
- HOMHUAN, N. et al. Ion exchange of a layered alkali silicate, magadiite, with metal ions. **Clay Science**, v. 21, p. 21–28, 2017.
- HUANG, Y.; JIANG, Z.; SCHWIEGER, W. Vibrational Spectroscopic Studies of Layered Silicates. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 5, p. 1210–1217, 1 maio 1999.
- IDE, Y. et al. Zeolitic intralayer microchannels of magadiite, a natural layered silicate, to boost green organic synthesis. **Chemical Science**, v. 9, n. 46, p. 8637–8643, 28 nov. 2018.
- KITEL, C. **Introdução à Física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2001.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.
- KOLLER, H. et al.  $^{23}\text{Na}$  NMR Spectroscopy of Solids: Interpretation of Quadrupole Interaction Parameters and Chemical Shifts. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 6, p. 1544–1551, fev. 1994.
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, 15 jan. 1999.
- KRYSIAK, Y. et al. The Elusive Structure of Magadiite, Solved by 3D Electron Diffraction and Model Building. **Chemistry of Materials**, v. 33, n. 9, p. 3207–3219, 11 maio 2021.
- LEGALY, G.; BENEKE, K. Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. **American Mineralogist**, v. 60, p. 642–649, 1975.
- LIM, W. T. et al. Spontaneous nanoparticle formation coupled with selective adsorption in magadiite. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 8, p. 4144–4149, 2017.
- M. VIANNA, J. D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. [s.l.] Livraria da Física, 2004. v. 1

MACRAE, C. F. et al. *Mercury CSD 2.0* – new features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 2, p. 466–470, 1 abr. 2008.

MAKOV, G.; PAYNE, M. C. Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations. **Physical Review B**, v. 51, n. 7, p. 4014–4022, 15 fev. 1995.

MARCHETTI, A. et al. Backbone Assignment of Fully Protonated Solid Proteins by  $^1\text{H}$  Detection and Ultrafast Magic-Angle-Spinning NMR Spectroscopy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 43, p. 10756–10759, 22 out. 2012.

MARLER, B.; GROSSKREUZ, I.; GIES, H. The crystal structure of synthetic kenyaite,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 300, p. 122215, ago. 2021.

MASIH, D. et al. Catalytic dehydration of ethanol-to-ethylene over Rho zeolite under mild reaction conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 282, p. 91–99, jul. 2019.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical chemistry: a molecular approach**. Sausalito, Calif: University Science Books, 1997.

MOELLMANN, J.; GRIMME, S. DFT-D3 Study of Some Molecular Crystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 14, p. 7615–7621, 10 abr. 2014.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 15 jun. 1976.

MORAES, P. I. R.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. DFT Study of Layered Double Hydroxides with Cation Exchange Capacity:  $(\text{A}^+(\text{H}_2\text{O})_6)[\text{M}_6^{2+}\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Mg}, \text{Zn}$  and  $\text{A}^+ = \text{Na}, \text{K}$ ). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 15, p. 9838–9845, 18 abr. 2019.

MORGON, N.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995.

MOURA, A. O.; PRADO, A. G. S. Effect of thermal dehydration and rehydration on Na-magadiite structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 392–398, fev. 2009.

MOURA, H. M. et al. Aluminium-magadiite: from crystallization studies to a multifunctional material. **CrystEngComm**, v. 13, n. 17, p. 5428, 2011.

MOURA, H. M.; BONK, F. A.; PASTORE, H. O. Pillaring cetyltrimethylammonium-magadiite: a stepwise method to mesoporous materials with controlled pores sizes and distribution. **European Journal of Mineralogy**, v. 24, n. 5, p. 903–912, 26 set. 2012.

MURAKAMI, Y. et al. Ion-exchange and structural properties of magadiite. **Clay Science**, v. 12, p. 37–41, 2006.

OLIVEIRA, M. M. et al. Direct grafting of ethylene sulfide onto silicic acid magadiite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 196, p. 292–299, set. 2014.

PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v. 64, n. 4, p. 1045–1097, 1 out. 1992.

PAZ, G. L.; MUNSIGNATTI, E. C. O.; PASTORE, H. O. Novel catalyst with layered structure: Metal substituted magadiite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 43–50, out. 2016.

PERDEW, J. P. et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 13, p. 136406, 4 abr. 2008.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 28 out. 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 15 jun. 1992.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 15 maio 1981.

PICKARD, C. J.; MAURI, F. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. **Physical Review B**, v. 63, n. 24, p. 245101, 10 maio 2001.

PINNAVAIA, T. J.; JOHNSON, I. D.; LIPSICAS, M. A  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR study of tetrahedral site distributions in the layered silicic acid  $\text{H}^+$ -magadiite ( $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) and in  $\text{Na}^+$ -magadiite ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 118–121, 1 jun. 1986.

ROJO, J. M. et al.  $^{29}\text{Si}$  MAS-N.M.R. spectra of lamellar silicic acid H-magadiite and its trimethylsilyl derivative. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 540, n. 9–10, p. 227–233, set. 1986.

SANTOS, T. G. DOS et al. Progress in Development of Magadiite to Produce Multifunctional Lamellar Materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, p. acsami.1c15785, 3 jan. 2022.

SOTILES, A. R. et al. Cation Exchange Reactions in Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfate and Alkaline Cations ( $\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{M}^{2+}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}(\text{SO}_4)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}$ ;  $\text{A}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 1, p. 531–540, 9 jan. 2019.

SUPERTI, G. B. et al. Aluminum Magadiite: an Acid Solid Layered Material. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 17, p. 4300–4315, 21 ago. 2007.

TUNEGA, D. et al. Ab initio calculations of relative stabilities of different structural arrangements in dioctahedral phyllosilicates. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, n. 2, p. 220–232, 1 abr. 2007.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, 15 abr. 1990.

VIEIRA, R. B. et al. Polyamine-Grafted Magadiite: High CO<sub>2</sub> Selectivity at Capture from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Mixtures. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 23, p. 29–41, jan. 2018.

VIEIRA, R. B.; PASTORE, H. O. Polyethylenimine-Magadiite Layered Silicate Sorbent for CO<sub>2</sub> Capture. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 4, p. 2472–2480, 18 fev. 2014.

VORTMANN, S. et al. Ab Initio Structure Solution from X-ray Powder Data at Moderate Resolution: Crystal Structure of a Microporous Layer Silicate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 8, p. 1292–1297, 1 fev. 1997.

WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 7, p. 1820–1826, 1 jul. 1998.

YATES, J. R.; PICKARD, C. J.; MAURI, F. Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials. **Physical Review B**, v. 76, n. 2, p. 024401, 2 jul. 2007.

ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 4, p. 890–890, 26 jan. 1998.

## ANEXO A – DADOS DA Na-MAGADIITA

Tabela 19 – Parâmetros de rede e posições atômicas otimizadas da Na-magadiita.

| <b>Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O</b> |            |               |             |   |            |              |           |
|--|------------|---------------|-------------|---|------------|--------------|-----------|
| <b>Parâmetros de Rede</b>  |            |               |             |   |            |              |           |
|  |            | -5.256941355  | 5.050111244 |   |            | -0.000771536 |           |
|  |            | 5.258786523   | 5.052476222 |   |            | -0.000067080 |           |
|  |            | -21.028123690 | 5.044950544 |   |            | 30.855832276 |           |
| <b>Posições atômicas (coordenadas cartesianas x y z in Å)</b>                      |            |               |             |   |            |              |           |
| Si   | -1.175948  | 2.271650      | -0.094076   | O | -9.045216  | 7.047786     | 17.746248 |
| Si   | -4.526248  | 3.716032      | 2.186048    | O | -11.674749 | 7.399992     | 17.242401 |
| Si   | -0.040958  | 4.315004      | 2.009512    | O | -10.804946 | 5.357836     | 18.705938 |
| Si   | 2.484160   | 6.152848      | 2.175880    | O | -13.119180 | 4.080694     | 18.779648 |
| Si   | -2.602858  | 6.165312      | 2.017416    | O | -15.172326 | 6.813276     | 18.953625 |
| Si   | -6.137430  | 5.036320      | 4.450104    | O | -12.883180 | 6.270600     | 20.198919 |
| Si   | -4.188146  | 7.505308      | 4.250252    | O | -13.383902 | 9.168174     | 16.428003 |
| Si   | -6.808206  | 4.975620      | 10.957792   | O | -9.569248  | 11.335855    | 16.363420 |
| Si   | -3.501532  | 7.561178      | 10.753283   | O | -11.282003 | 9.952370     | 17.869192 |
| Si   | -9.063288  | 4.813602      | 15.321326   | O | -11.758898 | 12.509122    | 17.180346 |
| Si   | -7.914174  | 6.832672      | 13.213416   | O | -13.224818 | 8.654684     | 19.044323 |
| Si   | -5.390518  | 8.682458      | 13.043447   | O | -14.648882 | 8.018034     | 21.223234 |
| Si   | -12.408440 | 6.231206      | 13.000052   | O | -10.010406 | 8.135119     | 20.553240 |
| Si   | -10.494616 | 8.675332      | 13.185930   | O | -13.103265 | 11.218932    | 20.761873 |
| Si   | -10.474348 | 6.333942      | 17.453629   | O | -12.890586 | 8.710910     | 23.136030 |
| Si   | -12.054450 | 4.964056      | 19.695278   | O | -16.763830 | 9.206672     | 20.977612 |
| Si   | -7.921804  | 8.181995      | 17.455471   | O | -15.509270 | 11.226526    | 22.924862 |
| Si   | -13.977967 | 7.438852      | 19.887323   | O | -15.790880 | 6.023652     | 22.911186 |
| Si   | -9.075714  | 10.196180     | 15.320045   | O | -14.147406 | 6.705638     | 25.062891 |
| Si   | -12.395346 | 8.793634      | 17.644474   | O | -18.407824 | 8.567801     | 23.148375 |
| Si   | -10.635670 | 11.418374     | 17.585958   | O | -17.890408 | 5.603550     | 25.506464 |
| Si   | -14.688672 | 7.478308      | 26.374992   | O | -15.527098 | 8.782761     | 25.893614 |
| Si   | -20.293758 | 6.220000      | 28.440374   | O | -17.270651 | 10.547926    | 24.837875 |
| Si   | -18.538607 | 8.837060      | 28.451447   | O | -15.914180 | 11.141109    | 27.072182 |
| Si   | -16.638599 | 9.944338      | 26.176605   | O | -17.862890 | 9.293578     | 27.061022 |
| Si   | -23.622734 | 8.821486      | 28.609617   | O | -20.983583 | 8.634468     | 25.325291 |
| Si   | -21.063524 | 10.672562     | 28.612604   | O | -18.678957 | 12.907628    | 27.344700 |
| Si   | -22.205290 | 12.711454     | 30.722094   | O | -20.986139 | 11.619464    | 27.286556 |
| Na   | -10.445718 | 6.353966      | 7.822438    | O | -19.664185 | 9.912138     | 28.890089 |
| Na   | -2.556068  | 3.826334      | 7.387904    | O | -17.442820 | 8.774214     | 29.649618 |
| Na   | -10.443377 | 8.621519      | 22.813107   | O | -22.209587 | 9.563094     | 28.322989 |
| Na   | -18.327742 | 6.103268      | 23.251787   | O | -21.404856 | 11.528545    | 29.945349 |
| O  | 3.584636   | 6.213788      | 0.980408    | O | -19.163137 | 7.357858     | 28.179567 |
| O  | 1.353410   | 5.084556      | 1.732324    | O | -23.497187 | 7.950344     | 29.987230 |
| O  | -0.372218  | 3.455982      | 0.676492    | O | -21.226273 | 6.626296     | 29.689260 |
| O  | 0.035406   | 3.365594      | 3.333704    | O | -19.584803 | 4.815314     | 28.826004 |
| O  | -1.192688  | 5.417820      | 2.299530    | H | -18.438171 | 11.219802    | 24.999258 |
| O  | -2.472316  | 7.040126      | 0.641940    | H | -17.212633 | 4.887180     | 25.491472 |



|   |            |           |           |   |            |           |           |
|---|------------|-----------|-----------|---|------------|-----------|-----------|
| O | -0.195892  | 8.355249  | 0.936328  | H | -17.528238 | 6.231354  | 26.159674 |
| O | -0.148876  | 8.896214  | 3.552236  | H | -21.116388 | 7.809224  | 25.842068 |
| O | 0.034834   | 6.355208  | 5.302414  | H | -20.104725 | 8.963416  | 25.594862 |
| O | -2.915126  | 7.126808  | 3.287356  | H | -9.601916  | 8.756310  | 19.920383 |
| O | -2.107698  | 0.633980  | 3.567228  | H | -9.351728  | 7.400992  | 20.590677 |
| O | -3.389954  | 2.583704  | 2.446514  | H | -12.274240 | 11.661633 | 20.497473 |
| O | -3.825022  | 5.125136  | 1.799854  | H | -13.150991 | 10.401612 | 20.218161 |
| O | -2.084372  | 4.345066  | 5.143650  | H | -15.757257 | 8.664332  | 21.058205 |
| O | -5.027630  | 6.201880  | 4.727098  | H | -6.956740  | 8.548512  | 10.158792 |
| O | -3.658648  | 8.276930  | 5.569352  | H | -7.967118  | 9.703488  | 10.420191 |
| O | -2.372824  | 6.263946  | 7.529764  | H | -9.284502  | 7.583290  | 10.060636 |
| O | -6.762476  | 4.429904  | 5.788924  | H | -9.615195  | 6.246082  | 10.737276 |
| O | -4.992716  | 3.737612  | 7.683432  | H | -5.336766  | 6.282120  | 9.576431  |
| O | -5.288344  | 8.941920  | 7.764090  | H | -7.963288  | 3.747400  | 5.629420  |
| O | -4.143924  | 6.973522  | 9.414300  | H | -1.727744  | 3.725600  | 4.479520  |
| O | -7.914930  | 6.404950  | 7.440576  | H | -1.409512  | 5.065366  | 5.154166  |
| O | -6.287618  | 5.753304  | 9.638680  | H | 0.923732   | 6.041866  | 5.047538  |
| O | -7.656592  | 3.679350  | 10.476238 | H | -0.101780  | 7.183530  | 4.791504  |
| O | -5.529436  | 4.583068  | 11.908328 | H | -16.152563 | 10.992156 | 23.658854 |
| O | -9.959290  | 6.862768  | 10.064342 | H | -15.828385 | 10.669824 | 22.182775 |
| O | -7.828882  | 5.886432  | 11.888092 | H | -13.212605 | 8.159824  | 23.880928 |
| O | -7.844308  | 8.871200  | 9.911216  | H | -13.536276 | 8.475434  | 22.406103 |
| O | -4.714112  | 8.193444  | 11.665798 | H | -15.407068 | 6.660424  | 22.255323 |
| O | -6.533638  | 7.627730  | 13.485856 | H | -15.270617 | 6.238898  | 23.728170 |
| O | -9.090774  | 7.909420  | 12.927166 | H | -18.021891 | 9.212368  | 23.797401 |
| O | -8.217755  | 5.969336  | 14.551196 | H | -17.888784 | 8.773636  | 22.327288 |
| O | -8.016304  | 11.404904 | 11.622356 | H | -7.418046  | 6.199370  | 8.272774  |
| O | -11.255481 | 5.113492  | 12.748968 | H | -7.513800  | 5.756782  | 6.801856  |
| O | -9.561415  | 3.701992  | 14.248412 | H | -5.314890  | 4.279720  | 8.433557  |
| O | -13.349760 | 5.801880  | 14.233792 | H | -2.697104  | 6.800134  | 6.776238  |
| O | -10.360108 | 5.480836  | 16.062107 | H | -5.638862  | 3.978754  | 6.952620  |
| O | -11.730736 | 7.649114  | 13.396018 | H | -3.019740  | 6.509936  | 8.258442  |
| O | -10.372849 | 9.557306  | 14.556746 | H | -4.889272  | 8.296156  | 8.407140  |
| O | -8.283482  | 9.026246  | 16.121649 | H | -4.788660  | 8.732624  | 6.934634  |

## ANEXO B – DADOS DO TRATAMENTO TÉRMICO DA Na-MAGADIITA

Tabela 20 – Parâmetros de rede e posições atômicas otimizadas das Na-magadiitas obtidas por tratamento térmico.

| <b>Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b> |               |              |              |   |               |              |              |  |  |  |  |
|--|---------------|--------------|--------------|---|---------------|--------------|--------------|--|--|--|--|
| <b>Parâmetros de Rede</b>  |               |              |              |   |               |              |              |  |  |  |  |
| -5.266530486   |               |              | 5.068935471  |   |               | -0.004838970 |              |  |  |  |  |
| 5.265672746  |               |              | 5.068513541  |   |               | -0.004525869 |              |  |  |  |  |
| -21.063285505  |               |              | 5.041104111  |   |               | 29.789175225 |              |  |  |  |  |
| <b>Posições atômicas (coordenadas cartesianas x y z in Å)</b>                      |               |              |              |   |               |              |              |  |  |  |  |
| Si   | -1.160124976  | 2.307569514  | 0.135032263  | O | -8.274976945  | 11.540173049 | 11.450483551 |  |  |  |  |
| Si   | -4.620193682  | 3.777784446  | 1.988112014  | O | -11.358597776 | 5.222966292  | 12.219725453 |  |  |  |  |
| Si   | -0.153506025  | 4.361835935  | 2.355907805  | O | -9.728248985  | 3.662051154  | 13.644461836 |  |  |  |  |
| Si   | 2.355565692   | 6.272964521  | 2.284463500  | O | -13.235626999 | 5.789115879  | 14.014201935 |  |  |  |  |
| Si   | -2.663188673  | 6.180432446  | 1.924133226  | O | -10.199370190 | 5.591615849  | 15.411721021 |  |  |  |  |
| Si   | -6.180221439  | 5.059752787  | 4.304921867  | O | -11.774634464 | 7.707017639  | 13.026834978 |  |  |  |  |
| Si   | -4.162676548  | 7.480662615  | 4.247014092  | O | -10.194201335 | 9.428618986  | 14.155541468 |  |  |  |  |
| Si   | -6.790096283  | 4.936536758  | 10.422668614 | O | -8.279121028  | 9.137708614  | 15.965704297 |  |  |  |  |
| Si   | -3.527688256  | 7.574051775  | 10.356833905 | O | -9.266521426  | 7.113193122  | 17.429058003 |  |  |  |  |
| Si   | -9.046256730  | 4.825476285  | 14.557001793 | O | -11.784627549 | 7.314057823  | 16.535147654 |  |  |  |  |
| Si   | -8.030597737  | 6.885049624  | 12.343615099 | O | -10.984288348 | 5.214724247  | 17.930785867 |  |  |  |  |
| Si   | -5.515431568  | 8.781088889  | 12.392118458 | O | -13.142024304 | 3.893881235  | 18.631000267 |  |  |  |  |
| Si   | -12.490833206 | 6.297234396  | 12.678315934 | O | -15.315322426 | 6.598706768  | 18.571635869 |  |  |  |  |
| Si   | -10.539532421 | 8.712435135  | 12.741475591 | O | -12.828708644 | 6.412761147  | 19.507636117 |  |  |  |  |
| Si   | -10.544553684 | 6.314827136  | 16.822204584 | O | -13.231332696 | 9.245645934  | 15.548528575 |  |  |  |  |
| Si   | -12.058530036 | 5.023753959  | 19.147953228 | O | -9.732581874  | 11.359295488 | 15.924432692 |  |  |  |  |
| Si   | -8.030557240  | 8.142731283  | 17.219352840 | O | -11.360071033 | 9.795271357  | 17.350623470 |  |  |  |  |
| Si   | -14.066056858 | 7.452141090  | 19.207832254 | O | -11.964158282 | 12.366567952 | 16.851813187 |  |  |  |  |
| Si   | -9.044454817  | 10.201694150 | 15.009047755 | O | -13.551310349 | 8.551432379  | 18.103190466 |  |  |  |  |
| Si   | -12.495357628 | 8.726516830  | 16.885429106 | O | -14.577349887 | 8.162351056  | 20.554637385 |  |  |  |  |
| Si   | -10.785842558 | 11.307146976 | 17.172166320 | O | -12.788840832 | 9.076021702  | 22.300769146 |  |  |  |  |
| Si   | -14.694064828 | 7.537541744  | 25.325596427 | O | -16.567314301 | 9.606692551  | 20.495146354 |  |  |  |  |
| Si   | -20.417365526 | 6.167554837  | 27.590982933 | O | -15.426523763 | 11.604512355 | 22.180965197 |  |  |  |  |
| Si   | -18.708072086 | 8.740568860  | 27.287760887 | O | -15.810780556 | 6.253819150  | 22.141334663 |  |  |  |  |
| Si   | -16.713554535 | 9.957354317  | 25.268516592 | O | -13.919283163 | 7.073760557  | 23.975494406 |  |  |  |  |
| Si   | -23.725992339 | 8.835439998  | 27.648245726 | O | -18.453094157 | 8.779971930  | 22.326862597 |  |  |  |  |
| Si   | -21.215469203 | 10.654359116 | 27.217408916 | O | -15.465358453 | 8.928706583  | 24.976735721 |  |  |  |  |
| Si   | -22.223929746 | 12.707007273 | 29.437685101 | O | -17.218622976 | 10.668016856 | 23.919758121 |  |  |  |  |
| Na   | -10.361101037 | 6.114461844  | 7.627928841  | O | -16.220320224 | 11.059001741 | 26.380376250 |  |  |  |  |
| Na   | -2.460226833  | 3.578290082  | 7.035406679  | O | -17.958496009 | 9.091520658  | 25.897219192 |  |  |  |  |
| Na   | -10.365097473 | 8.915211408  | 21.944692642 | O | -18.905617514 | 12.782429412 | 26.558115164 |  |  |  |  |
| Na   | -18.261260901 | 6.381285513  | 22.538260029 | O | -21.044182559 | 11.461631817 | 25.804858959 |  |  |  |  |
| O  | 3.393878512   | 6.215254364  | 1.024253792  | O | -19.893134649 | 9.797360613  | 27.590541684 |  |  |  |  |
| O  | 1.170191394   | 5.216512093  | 1.982177590  | O | -17.668969301 | 8.797925336  | 28.547490694 |  |  |  |  |
| O  | -0.396019588  | 3.350904056  | 1.114287829  | O | -22.464927692 | 9.639687463  | 27.011761644 |  |  |  |  |
| O  | 0.017244739   | 3.553954217  | 3.768032051  | O | -21.455663693 | 11.665773801 | 28.459328136 |  |  |  |  |

|   |              |             |              |   |               |              |              |
|---|--------------|-------------|--------------|---|---------------|--------------|--------------|
| O | -1.401036428 | 5.378893572 | 2.562356946  | O | -19.281036299 | 7.228064963  | 27.109879627 |
| O | -2.292094326 | 6.868927961 | 0.503569748  | O | -23.354293779 | 8.143524228  | 29.066819759 |
| O | -0.082271745 | 8.319798178 | 0.645211633  | O | -21.141598619 | 6.695603387  | 28.930873809 |
| O | -0.420477004 | 9.023685373 | 3.192059174  | O | -19.708411513 | 4.754565604  | 27.940492361 |
| O | -3.110078438 | 7.303640699 | 3.007451330  | H | -18.301247147 | 11.474100206 | 23.998960756 |
| O | -2.158984815 | 0.854365617 | 3.678966145  | H | -15.672556461 | 8.951669801  | 20.470219765 |
| O | -3.483798316 | 2.716546997 | 2.467011006  | H | -5.133649164  | 6.080833581  | 9.096115545  |
| O | -3.910705616 | 5.190250544 | 1.638210372  | H | -7.765402997  | 3.549087729  | 5.573059656  |
| O | -4.932424297 | 6.088514582 | 4.596976628  | H | -16.057220060 | 11.304394867 | 22.916411071 |
| O | -3.387208651 | 7.948054719 | 5.594911346  | H | -15.735116035 | 11.007632660 | 21.452480017 |
| O | -2.251581237 | 5.950744552 | 7.267011595  | H | -13.096389023 | 8.474939412  | 23.026563180 |
| O | -6.686310105 | 4.351135301 | 5.654671171  | H | -13.422715724 | 8.782307349  | 21.564336122 |
| O | -4.889670199 | 3.424013822 | 7.394634256  | H | -15.467632246 | 6.894311602  | 21.452054831 |
| O | -5.276093520 | 8.778287611 | 7.427705648  | H | -15.171031420 | 6.465373569  | 22.877861142 |
| O | -4.042355940 | 6.866766541 | 9.009544114  | H | -18.104471204 | 9.417366855  | 23.017357071 |
| O | -7.917821581 | 6.248581518 | 7.243416320  | H | -17.817227862 | 8.994249543  | 21.587484446 |
| O | -6.030736989 | 5.424500302 | 9.072725315  | H | -7.280056965  | 6.035240972  | 7.981706248  |
| O | -7.557618011 | 3.546309256 | 10.060903138 | H | -7.572849518  | 5.608357760  | 6.554219489  |
| O | -5.720125465 | 4.747144496 | 11.644138460 | H | -5.198414693  | 4.023413006  | 8.121166342  |
| O | -7.877259258 | 6.063846695 | 10.937439169 | H | -2.560740229  | 6.551546725  | 6.541454165  |
| O | -4.776590489 | 8.423713941 | 10.998014556 | H | -5.521827975  | 3.720241979  | 6.659189488  |
| O | -6.692248796 | 7.719687238 | 12.710997262 | H | -2.885902821  | 6.243883610  | 8.002934991  |
| O | -9.258640672 | 7.923285697 | 12.127401421 | H | -4.932825964  | 8.137288038  | 8.116274192  |
| O | -8.291791836 | 5.894363675 | 13.597583478 | H | -4.638068435  | 8.564978674  | 6.690164601  |

**Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>**

**Parâmetros de Rede**

-5.314466762 5.055087165 -0.004764813  
5.314642326 5.055824132 -0.004631321  
-21.259515955 5.023053079 29.538307014

**Posições atômicas (coordenadas cartesianas x y z in Å)**

|    |            |          |           |   |            |           |           |
|----|------------|----------|-----------|---|------------|-----------|-----------|
| Si | -1.082598  | 2.265460 | 0.003438  | O | -6.193477  | 5.730060  | 9.030764  |
| Si | -4.472018  | 3.751393 | 2.062540  | O | -7.613128  | 3.665550  | 9.758903  |
| Si | 0.024812   | 4.365251 | 2.081640  | O | -5.568259  | 4.550219  | 11.304390 |
| Si | 2.563005   | 6.174289 | 2.254856  | O | -7.861371  | 5.897619  | 11.167610 |
| Si | -2.507667  | 6.191897 | 1.972762  | O | -4.688409  | 8.256947  | 10.892017 |
| Si | -6.125270  | 5.036241 | 4.413058  | O | -6.461838  | 7.562997  | 12.742757 |
| Si | -4.189097  | 7.525707 | 4.216576  | O | -9.001852  | 8.029682  | 12.178094 |
| Si | -6.806125  | 4.972442 | 10.334172 | O | -8.293276  | 6.027225  | 13.803650 |
| Si | -3.425027  | 7.538727 | 10.135319 | O | -8.028625  | 11.569896 | 11.192183 |
| Si | -9.018679  | 4.782250 | 14.560525 | O | -11.351175 | 5.079970  | 12.098632 |
| Si | -7.902759  | 6.871449 | 12.476013 | O | -9.548238  | 3.688622  | 13.480636 |
| Si | -5.364539  | 8.675282 | 12.300299 | O | -13.266663 | 5.855927  | 13.784536 |
| Si | -12.398350 | 6.256521 | 12.485381 | O | -10.282576 | 5.357173  | 15.420724 |
| Si | -10.430500 | 8.697984 | 12.567847 | O | -11.564313 | 7.590947  | 12.882609 |
| Si | -10.442057 | 6.286322 | 16.749624 | O | -10.276245 | 9.627355  | 13.897265 |
| Si | -12.125017 | 4.958426 | 18.991035 | O | -8.286752  | 8.968555  | 15.520131 |
| Si | -7.909728  | 8.115432 | 16.846134 | O | -9.018869  | 6.965796  | 17.137146 |
| Si | -14.058843 | 7.449548 | 19.183746 | O | -11.584316 | 7.385322  | 16.436575 |

|    |            |           |           |   |            |           |           |
|----|------------|-----------|-----------|---|------------|-----------|-----------|
| Si | -9.016624  | 10.208984 | 14.759892 | O | -10.887714 | 5.375676  | 18.017731 |
| Si | -12.402902 | 8.728635  | 16.835999 | O | -13.179937 | 4.028068  | 18.163012 |
| Si | -10.683245 | 11.362288 | 17.015268 | O | -15.321168 | 6.729628  | 18.426449 |
| Si | -14.820663 | 7.453699  | 25.102850 | O | -12.930809 | 6.267455  | 19.563065 |
| Si | -20.416838 | 6.171840  | 27.262251 | O | -13.267598 | 9.140009  | 15.537841 |
| Si | -18.697180 | 8.805812  | 27.066265 | O | -9.554685  | 11.301635 | 15.836662 |
| Si | -16.755461 | 9.943492  | 24.907887 | O | -11.343517 | 9.895525  | 17.221022 |
| Si | -23.768339 | 8.785504  | 27.346806 | O | -11.788635 | 12.467688 | 16.576944 |
| Si | -21.237452 | 10.614381 | 27.235912 | O | -13.349121 | 8.478353  | 18.125320 |
| Si | -22.343164 | 12.714238 | 29.316767 | O | -14.518280 | 8.121009  | 20.554649 |
| Na | -13.000786 | 8.284673  | 7.475731  | O | -16.825735 | 9.261620  | 20.292435 |
| Na | -5.031955  | 5.766967  | 7.064307  | O | -14.200015 | 6.704940  | 23.798233 |
| Na | -13.010025 | 6.689108  | 21.842365 | O | -15.623254 | 8.764764  | 24.530281 |
| Na | -20.971972 | 4.169904  | 22.261337 | O | -17.206703 | 10.621617 | 23.537731 |
| O  | 3.696833   | 6.232356  | 1.081050  | O | -16.053333 | 10.969417 | 25.974026 |
| O  | 1.461372   | 5.065703  | 1.815262  | O | -18.021648 | 9.220807  | 25.656311 |
| O  | -6.575562  | 4.358394  | 5.783657  | O | -18.904531 | 12.923923 | 26.081062 |
| O  | -3.883897  | 6.863755  | 8.765881  | O | -21.194899 | 11.577082 | 25.919100 |
| O  | -0.351512  | 3.508357  | 0.758088  | O | -19.800667 | 9.914208  | 27.501740 |
| O  | 0.067440   | 3.402252  | 3.398300  | O | -17.565222 | 8.750284  | 28.242208 |
| O  | -1.084071  | 5.516641  | 2.367036  | O | -22.345985 | 9.462587  | 26.950998 |
| O  | -2.345950  | 7.114534  | 0.639928  | O | -21.613813 | 11.472088 | 28.559139 |
| O  | -0.018450  | 8.391895  | 0.758739  | O | -19.360796 | 7.339303  | 26.868696 |
| O  | -0.108878  | 9.067618  | 3.340954  | O | -23.604759 | 7.864477  | 28.680614 |
| O  | -2.958320  | 7.107431  | 3.235522  | O | -21.278425 | 6.586042  | 28.561371 |
| O  | -2.078635  | 0.702079  | 3.670433  | O | -19.594053 | 4.831739  | 27.663172 |
| O  | -3.417298  | 2.583636  | 2.458510  | H | -18.624187 | 11.243728 | 23.901758 |
| O  | -3.647025  | 5.089911  | 1.660515  | H | -15.935219 | 8.746158  | 20.185482 |
| O  | -4.994414  | 6.216479  | 4.789193  | H | -5.300502  | 6.241432  | 9.138235  |
| O  | -3.569320  | 8.274224  | 5.522146  | H | -7.995320  | 3.736927  | 5.418473  |

**Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>**

**Parâmetros de Rede**

7.510334046 0.006206116 -0.089103441  
-0.292784635 7.505957148 -0.127558618  
15.592102648 -10.620994149 22.237724440

**Posições atômicas (coordenadas cartesianas x y z in Å)**

|    |           |           |           |   |           |           |           |
|----|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| Si | 2.768720  | 0.575270  | 0.369690  | O | 9.597120  | 2.588280  | 7.440820  |
| Si | 6.181310  | -0.503540 | 2.003180  | O | 10.948600 | 1.263810  | 9.282770  |
| Si | 3.523320  | 3.114920  | 2.231900  | O | 12.612910 | -0.557550 | 8.253090  |
| Si | 2.906480  | 6.046590  | 2.329120  | O | 10.448910 | -1.253730 | 9.691100  |
| Si | 6.482790  | 2.617250  | 1.790200  | O | 14.435451 | 3.103710  | 7.454690  |
| Si | 7.262590  | 0.102230  | 4.621290  | O | 12.280950 | -4.048350 | 8.373140  |
| Si | 8.718170  | 2.625250  | 3.939940  | O | 10.183001 | -3.890570 | 10.038980 |
| Si | 8.690650  | -0.949360 | 7.148020  | O | 14.128380 | -4.943500 | 10.130660 |
| Si | 8.372290  | 3.517030  | 6.885720  | O | 11.754049 | -2.449120 | 11.607330 |
| Si | 10.357511 | -2.447480 | 10.779090 | O | 14.152430 | -2.440120 | 9.342620  |
| Si | 11.058800 | -0.216520 | 8.609430  | O | 13.954781 | -0.076950 | 10.509810 |
| Si | 10.593710 | 2.747860  | 8.725900  | O | 12.833140 | 1.528340  | 12.232270 |

---

|    |           |           |           |    |           |            |           |
|----|-----------|-----------|-----------|----|-----------|------------|-----------|
| Si | 13.834750 | -3.961260 | 8.876989  | O  | 12.307731 | -0.766420  | 13.616461 |
| Si | 14.002800 | -0.843270 | 9.072880  | O  | 14.164370 | -2.434920  | 12.647110 |
| Si | 12.586880 | -2.258540 | 12.983001 | O  | 12.099140 | -3.397270  | 14.025090 |
| Si | 12.698999 | -4.407030 | 15.166730 | O  | 12.188169 | -5.950710  | 14.839820 |
| Si | 11.852100 | 0.769460  | 13.277781 | O  | 16.629780 | -5.565820  | 14.522141 |
| Si | 15.912870 | -4.214560 | 15.110351 | O  | 14.319530 | -4.489710  | 15.029790 |
| Si | 14.027360 | 1.426110  | 11.134521 | O  | 16.584509 | -2.189790  | 11.641900 |
| Si | 15.693480 | -2.013760 | 12.984200 | O  | 15.463650 | 1.655080   | 11.871060 |
| Si | 16.335739 | 0.991290  | 13.079400 | O  | 15.721910 | -0.462670  | 13.503640 |
| Si | 13.202120 | -3.180380 | 17.692261 | O  | 17.864408 | 0.785370   | 12.558300 |
| Si | 16.123411 | -9.513841 | 20.398710 | O  | 16.303928 | -2.930670  | 14.176730 |
| Si | 16.741850 | -6.427290 | 20.035000 | O  | 12.181760 | -3.945080  | 16.609280 |
| Si | 15.925250 | -4.247300 | 18.128860 | O  | 14.313499 | -4.350320  | 18.092129 |
| Si | 20.484030 | -9.752500 | 20.492491 | O  | 16.469349 | -3.917730  | 16.597380 |
| Si | 19.733810 | -6.736140 | 19.911341 | O  | 16.389231 | -2.950820  | 19.024090 |
| Si | 21.954700 | -5.798610 | 21.826641 | O  | 16.539820 | -5.693910  | 18.560850 |
| O  | 1.986370  | 6.882460  | 1.219760  | O  | 19.780430 | -2.899210  | 18.921030 |
| O  | 3.190720  | 4.561740  | 1.611470  | O  | 19.738890 | -6.693450  | 18.344501 |
| O  | 3.125300  | 1.930710  | 1.218770  | O  | 18.245739 | -6.379820  | 20.558020 |
| O  | 2.788290  | 2.864210  | 3.703210  | O  | 15.841610 | -5.612420  | 21.100779 |
| O  | 5.126670  | 3.029070  | 2.645760  | O  | 20.087179 | -8.206651  | 20.570459 |
| O  | 6.490380  | 3.378190  | 0.370170  | O  | 20.745150 | -5.736230  | 20.767740 |
| O  | 6.274780  | 5.996050  | 0.685680  | O  | 16.203560 | -7.981660  | 19.766081 |
| O  | 6.737050  | 6.604230  | 3.215870  | O  | 19.652571 | -10.488770 | 21.696630 |
| O  | 7.733770  | 3.101950  | 2.737530  | O  | 17.092911 | -9.639740  | 21.664499 |
| O  | 2.739530  | -1.561540 | 3.955270  | O  | 14.603530 | -9.931240  | 20.764980 |
| O  | 4.613200  | -0.563370 | 2.378430  | O  | 7.848270  | -0.898850  | 5.802950  |
| O  | 6.560060  | 1.025490  | 1.548040  | Na | 12.609260 | -0.121240  | 16.545010 |
| O  | 8.595901  | 1.049660  | 4.290610  | O  | 13.893190 | -1.905090  | 17.011669 |
| O  | 8.200380  | 3.438260  | 5.284190  | Na | 15.924350 | -1.033500  | 17.350222 |
| O  | 9.005079  | -2.498410 | 7.517690  | Na | 3.820690  | 0.122380   | 4.898840  |
| O  | 7.785870  | -0.291130 | 8.356589  | O  | 5.978270  | 0.940840   | 5.046730  |
| O  | 10.189060 | -0.246930 | 7.211640  | Na | 5.635490  | 3.139300   | 4.948230  |

---

## ANEXO C – DADOS DA TROCA CATIONICA DA Na-MAGADIITA

Tabela 21 – Parâmetros de rede e posições atômicas otimizadas das M<sup>n</sup>-magadiitas.

| K-magadiita  |               |               |              |              |               |              |              |
|--|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| Parâmetros de Rede                                     |               |               |              |              |               |              |              |
|  |               | -5.288078972  | 5.117030424  | -0.000654915 |               |              |              |
|  |               | 5.289365815   | 5.118833560  | -0.000804072 |               |              |              |
|  |               | -21.154378110 | 5.110848767  | 31.41523435  |               |              |              |
| Posições atômicas (coordenadas cartesianas x y z in Å) |               |               |              |              |               |              |              |
| Si   | -1.175056509  | 2.323996271   | -0.107778497 | O            | -11.688028315 | 7.551239915  | 17.480462156 |
| Si   | -4.545885515  | 3.750410771   | 2.175920761  | O            | -10.858596857 | 5.510320211  | 18.979569851 |
| Si   | 0.010214779   | 4.361671940   | 1.968871075  | O            | -13.126969226 | 4.128553629  | 19.003061840 |
| Si   | 2.496506126   | 6.230943190   | 2.157347752  | O            | -15.297553616 | 6.909214599  | 19.225382342 |
| Si   | -2.582455411  | 6.181835053   | 1.993741558  | O            | -13.008635889 | 6.327932683  | 20.435978434 |
| Si   | -6.172308552  | 5.124023539   | 4.434629420  | O            | -13.460172924 | 9.277918916  | 16.695259527 |
| Si   | -4.191457757  | 7.576420226   | 4.212483717  | O            | -9.617476935  | 11.415332571 | 16.661830416 |
| Si   | -6.832369578  | 5.016583432   | 11.268928008 | O            | -11.400573537 | 10.109582638 | 18.170854187 |
| Si   | -3.518567484  | 7.679280805   | 11.045808475 | O            | -11.800688147 | 12.657311757 | 17.398733031 |
| Si   | -9.108498838  | 4.892002315   | 15.609656964 | O            | -13.303789672 | 8.716658372  | 19.294862831 |
| Si   | -7.916972732  | 6.915218961   | 13.522294669 | O            | -14.739877286 | 8.139096763  | 21.472552658 |
| Si   | -5.425285950  | 8.782340778   | 13.339442387 | O            | -9.983876817  | 8.141450964  | 20.673542658 |
| Si   | -12.469682747 | 6.298295774   | 13.289829402 | O            | -13.130112819 | 11.271032689 | 20.929084164 |
| Si   | -10.513793896 | 8.733092075   | 13.480416878 | O            | -13.249269648 | 8.722203963  | 23.633321669 |
| Si   | -10.505066414 | 6.469740070   | 17.717416467 | O            | -16.861166155 | 9.401497052  | 21.236219648 |
| Si   | -12.120123139 | 5.066766911   | 19.928366296 | O            | -15.889396710 | 11.280412469 | 23.264994459 |
| Si   | -7.918209373  | 8.289623372   | 17.679826207 | O            | -15.843129220 | 6.430354970  | 23.357428701 |
| Si   | -14.085959402 | 7.525263042   | 20.151221188 | O            | -14.215959380 | 6.836685629  | 25.659009408 |
| Si   | -9.114430047  | 10.309763158  | 15.586612491 | O            | -18.490151011 | 8.990334764  | 23.537478159 |
| Si   | -12.463900077 | 8.909218168   | 17.909032920 | O            | -17.913564109 | 5.545982078  | 26.221248517 |
| Si   | -10.709901389 | 11.549683943  | 17.855502409 | O            | -15.663296279 | 8.862652660  | 26.473640875 |
| Si   | -14.769783688 | 7.602852071   | 26.974533834 | O            | -17.378361476 | 10.687259566 | 25.425716829 |
| Si   | -20.411241284 | 6.314057357   | 29.007079238 | O            | -15.982688823 | 11.236789498 | 27.635028294 |
| Si   | -18.657085858 | 8.952388120   | 29.026167044 | O            | -17.979305099 | 9.427413205  | 27.642646304 |
| Si   | -16.747243006 | 10.056056185  | 26.749254837 | O            | -21.061851605 | 8.665642262  | 25.978555504 |
| Si   | -23.735727117 | 8.998688091   | 29.192056999 | O            | -18.799857527 | 13.158458747 | 27.929213948 |
| Si   | -21.144594850 | 10.818141523  | 29.216853824 | O            | -21.061714554 | 11.768871894 | 27.889413132 |
| Si   | -22.329565824 | 12.856055390  | 31.292847803 | O            | -19.745203211 | 10.056873746 | 29.495886007 |
| K  | -10.628378734 | 6.330747793   | 8.045251030  | O            | -17.545237592 | 8.830265755  | 30.203503024 |
| K  | -2.693439753  | 3.769003250   | 7.438611094  | O            | -22.296949534 | 9.708694537  | 28.932535618 |
| K  | -10.622716559 | 8.851386224   | 23.145862852 | O            | -21.483894450 | 11.684744160 | 30.543931331 |
| K  | -18.554059504 | 6.293417226   | 23.760595391 | O            | -19.343369742 | 7.507006991  | 28.726520180 |
| O  | 3.608505750   | 6.350682325   | 0.979493611  | O            | -23.620804481 | 8.096781144  | 30.553574469 |
| O  | 1.406214430   | 5.128514894   | 1.687566694  | O            | -21.386085522 | 6.697730205  | 30.232994706 |
| O  | -0.325527693  | 3.491194469   | 0.643084094  | O            | -19.636823106 | 4.954919378  | 29.433515512 |
| O  | 0.096206733   | 3.414367917   | 3.298233009  | H            | -18.565395469 | 11.406176486 | 25.611193425 |
| O  | -1.146447399  | 5.466712133   | 2.251877477  | H            | -17.273043274 | 4.796715453  | 26.173606444 |
| O  | -2.466547007  | 7.086997529   | 0.634253392  | H            | -17.461496111 | 6.170789259  | 26.820446983 |
| O  | -0.228617202  | 8.483881714   | 0.947472356  | H            | -21.183563243 | 7.831617899  | 26.484843376 |
| O  | -0.119317397  | 9.063181468   | 3.545253672  | H            | -20.196134483 | 9.016698574  | 26.262052499 |
| O  | 0.101438762   | 6.528410613   | 5.209712314  | H            | -9.531072353  | 8.772189968  | 20.080915236 |
| O  | -2.932278916  | 7.138938309   | 3.258132846  | H            | -9.340797987  | 7.394303273  | 20.720822962 |
| O  | -2.116304779  | 0.636473214   | 3.542083890  | H            | -12.268100804 | 11.640387244 | 20.658723355 |
| O  | -3.475514032  | 2.559658956   | 2.456534924  | H            | -13.229602899 | 10.436343566 | 20.418550962 |

|   |               |              |              |   |               |              |              |
|---|---------------|--------------|--------------|---|---------------|--------------|--------------|
| O | -3.774502764  | 5.112017249  | 1.751604963  | H | -15.917585764 | 8.854122714  | 21.284789537 |
| O | -2.031550680  | 4.525213310  | 4.984013060  | H | -6.963638971  | 8.715424313  | 10.552832617 |
| O | -5.087226493  | 6.316767682  | 4.708770335  | H | -7.945287369  | 9.905652525  | 10.777212697 |
| O | -3.639009761  | 8.338591988  | 5.530972945  | H | -9.319231384  | 7.821367318  | 10.459116832 |
| O | -2.680345764  | 6.458388663  | 7.565285365  | H | -9.512490609  | 6.448322361  | 11.108636234 |
| O | -6.801780405  | 4.491512351  | 5.757823162  | H | -5.352701077  | 6.338121378  | 9.906594887  |
| O | -5.321050184  | 3.902406610  | 7.922869450  | H | -7.992878366  | 3.768022986  | 5.576126124  |
| O | -5.272281108  | 8.750897181  | 7.831686723  | H | -1.582615123  | 3.902069048  | 4.380596148  |
| O | -4.165618523  | 7.062494440  | 9.723394509  | H | -1.391684945  | 5.275159644  | 5.028902411  |
| O | -7.919744237  | 6.184125304  | 7.645969989  | H | 0.969379452   | 6.183647428  | 4.924800201  |
| O | -6.288358182  | 5.788302384  | 9.952279527  | H | -0.028206583  | 7.360119614  | 4.701598681  |
| O | -7.730636311  | 3.759624646  | 10.769734973 | H | -16.447379049 | 11.062325110 | 24.065995462 |
| O | -5.567220083  | 4.570699644  | 12.211732674 | H | -16.219205652 | 10.690741104 | 22.552497943 |
| O | -9.958557096  | 7.070798322  | 10.502503687 | H | -13.579525366 | 8.133768037  | 24.346610313 |
| O | -7.827510336  | 5.965274404  | 12.195297163 | H | -13.812150098 | 8.508668950  | 22.834591353 |
| O | -7.827307248  | 9.071470765  | 10.269543455 | H | -15.435350459 | 7.019235839  | 22.667759125 |
| O | -4.735739472  | 8.292491065  | 11.967873967 | H | -15.295417073 | 6.572011947  | 24.166338428 |
| O | -6.523332614  | 7.685650947  | 13.804247761 | H | -18.079545177 | 9.577538020  | 24.227054697 |
| O | -9.077000815  | 8.015394890  | 13.233748606 | H | -17.945736929 | 9.134435275  | 22.726654787 |
| O | -8.250625884  | 6.047509542  | 14.850138362 | H | -7.374641477  | 6.044392464  | 8.456801627  |
| O | -8.026053915  | 11.606845722 | 11.906631262 | H | -7.506759695  | 5.598056879  | 6.956737838  |
| O | -11.393249085 | 5.109737996  | 13.023770582 | H | -5.651906159  | 4.491973397  | 8.634783192  |
| O | -9.616495019  | 3.793190731  | 14.529504011 | H | -3.010202177  | 7.043823452  | 6.849270672  |
| O | -13.457739736 | 5.913651165  | 14.505145625 | H | -5.875731236  | 4.121028645  | 7.119522468  |
| O | -10.398577528 | 5.568142066  | 16.354334266 | H | -3.237947358  | 6.680992874  | 8.365329416  |
| O | -11.708060762 | 7.664301489  | 13.718792042 | H | -4.861226811  | 8.166989066  | 8.524112689  |
| O | -10.406147036 | 9.642608768  | 14.837793585 | H | -4.725110356  | 8.607948566  | 7.022833110  |
| O | -8.270620683  | 9.146864072  | 16.350358426 |   |               |              |              |

### Ca-magadiita

#### Parâmetros de Rede

-5.293738202 5.079649348 0.011043831

5.293635138 5.080005868 0.015398489

-21.161485978 5.161363260 30.536731458

#### Posições atômicas (coordenadas cartesianas x y z in Å)

|    |               |              |              |   |               |              |              |
|----|---------------|--------------|--------------|---|---------------|--------------|--------------|
| Si | -1.159491952  | 2.289071264  | 0.048040160  | O | -11.830684061 | 7.721127442  | 13.324722595 |
| Si | -4.581620220  | 3.773872732  | 2.055831796  | O | -10.396886362 | 9.578543676  | 14.468800904 |
| Si | -0.071189368  | 4.366893077  | 2.183565772  | O | -8.385410114  | 9.180217382  | 16.170318078 |
| Si | 2.437040256   | 6.237616994  | 2.287423364  | O | -9.244778289  | 7.165716860  | 17.700046819 |
| Si | -2.617005314  | 6.210038237  | 1.993210667  | O | -11.833273535 | 7.451251334  | 17.017523522 |
| Si | -6.170274558  | 5.090887616  | 4.359792009  | O | -11.005914667 | 5.398989414  | 18.473794748 |
| Si | -4.192663591  | 7.545181736  | 4.329620400  | O | -13.252730455 | 4.061262150  | 18.813526916 |
| Si | -6.907003637  | 5.015105158  | 10.776301970 | O | -15.401856522 | 6.768072064  | 18.872562936 |
| Si | -3.584976717  | 7.655399808  | 10.674806078 | O | -12.999821713 | 6.431716913  | 19.980247068 |
| Si | -9.179029974  | 4.884872699  | 15.052607747 | O | -13.441252143 | 9.281060211  | 16.091998121 |
| Si | -8.072730470  | 6.917794120  | 12.869780013 | O | -9.779868098  | 11.438837814 | 16.268206687 |
| Si | -5.550048806  | 8.780009163  | 12.866535590 | O | -11.472545136 | 9.986077960  | 17.733518269 |
| Si | -12.570285123 | 6.327344853  | 12.965118353 | O | -11.977694178 | 12.563976927 | 17.142438222 |
| Si | -10.614253025 | 8.764582728  | 13.071826081 | O | -13.518645437 | 8.694170617  | 18.696752605 |
| Si | -10.613394204 | 6.411556212  | 17.270841993 | O | -14.770657420 | 8.190855086  | 20.992281814 |
| Si | -12.201411118 | 5.083054105  | 19.551530284 | O | -12.651695617 | 10.968451786 | 20.520706861 |
| Si | -8.069358175  | 8.258121077  | 17.469267142 | O | -13.192404894 | 8.934592830  | 23.002712272 |
| Si | -14.174888116 | 7.520944201  | 19.669124975 | O | -16.829926369 | 9.541242608  | 20.906870133 |
| Si | -9.178066298  | 10.288056017 | 15.289651223 | O | -15.384364984 | 11.313881530 | 22.641420719 |
| Si | -12.573011834 | 8.845985397  | 17.374257533 | O | -15.940473573 | 6.423076739  | 22.745387927 |

|    |               |              |              |   |               |              |              |
|----|---------------|--------------|--------------|---|---------------|--------------|--------------|
| Si | -10.844027032 | 11.468903858 | 17.496482705 | O | -14.108673015 | 6.969454288  | 24.719888587 |
| Si | -14.763318196 | 7.613365659  | 26.021459775 | O | -18.321642589 | 8.570490746  | 22.959526311 |
| Si | -20.446544609 | 6.304508043  | 28.281361971 | O | -18.070020427 | 5.848662035  | 25.187726783 |
| Si | -18.724085666 | 8.922448636  | 28.070566223 | O | -15.579656205 | 8.984857081  | 25.644016562 |
| Si | -16.740566197 | 10.070333732 | 25.993152280 | O | -17.256723201 | 10.760985650 | 24.614522195 |
| Si | -23.781199492 | 8.946076505  | 28.357883261 | O | -16.160746911 | 11.184241156 | 27.041947844 |
| Si | -21.235303173 | 10.792200380 | 28.162363571 | O | -18.021543537 | 9.304995683  | 26.665503904 |
| Si | -22.321376647 | 12.871734662 | 30.301820782 | O | -18.906382706 | 13.042219580 | 27.157297827 |
| Ca | -2.436830171  | 3.895484372  | 7.464183572  | O | -21.163417220 | 11.690965977 | 26.790830030 |
| Ca | -18.305186320 | 6.197693967  | 22.861409906 | O | -19.841263359 | 10.030610621 | 28.461914251 |
| O  | 3.546061200   | 6.255977678  | 1.091122668  | O | -17.620173101 | 8.910310446  | 29.271600017 |
| O  | 1.326461025   | 5.124562180  | 1.890065707  | O | -22.405928941 | 9.693889322  | 27.900252426 |
| O  | -0.404962454  | 3.466728702  | 0.880258168  | O | -21.565958980 | 11.701753818 | 29.460028392 |
| O  | -0.004824383  | 3.460219249  | 3.550051726  | O | -19.356519301 | 7.440785296  | 27.887995732 |
| O  | -1.238933517  | 5.467271173  | 2.450659455  | O | -23.546156227 | 8.102064986  | 29.728839815 |
| O  | -2.381887353  | 7.054179784  | 0.622458389  | O | -21.260516986 | 6.752981458  | 29.600020451 |
| O  | -0.097479520  | 8.404215868  | 0.750857112  | O | -19.674508957 | 4.925084940  | 28.642115213 |
| O  | -0.301021986  | 9.060386382  | 3.320638524  | H | -18.165601800 | 11.325094531 | 24.684960022 |
| O  | -3.037127769  | 7.190767264  | 3.211399115  | H | -18.011975910 | 4.895347029  | 25.383143408 |
| O  | -2.158743245  | 0.777608507  | 3.680271294  | H | -17.363605028 | 6.250814690  | 25.748919763 |
| O  | -3.497418096  | 2.635116409  | 2.456711906  | H | -11.712130452 | 10.993629983 | 20.248158063 |
| O  | -3.801578331  | 5.148997537  | 1.695793684  | H | -13.059395970 | 10.263005150 | 19.972270266 |
| O  | -2.196690367  | 4.240451058  | 5.138115509  | H | -15.919834569 | 8.931491608  | 20.881345336 |
| O  | -5.008527649  | 6.174436936  | 4.710833070  | H | -6.463633205  | 9.243107586  | 10.122235821 |
| O  | -3.5445707133 | 8.197919999  | 5.629825096  | H | -7.799965362  | 9.994441881  | 10.387853927 |
| O  | -2.603466318  | 6.239590890  | 7.338410911  | H | -5.321609089  | 6.244818811  | 9.460260874  |
| O  | -6.684056472  | 4.397548240  | 5.738044381  | H | -7.592498780  | 3.838190125  | 5.667077248  |
| O  | -4.805162528  | 3.856363795  | 7.702330577  | H | -1.492750229  | 3.831568550  | 4.578427975  |
| O  | -5.368905986  | 8.749562067  | 7.602374115  | H | -2.129403947  | 5.193270606  | 4.942537205  |
| O  | -4.180348273  | 6.985209601  | 9.351440335  | H | -16.019605240 | 11.278898439 | 23.403988537 |
| O  | -7.741903709  | 6.600714190  | 7.392609035  | H | -15.856819728 | 10.786537391 | 21.954123100 |
| O  | -6.233716973  | 5.632148404  | 9.434356909  | H | -13.454166587 | 8.262415994  | 23.691117123 |
| O  | -7.707045404  | 3.667474860  | 10.347330457 | H | -13.739763093 | 8.643220143  | 22.212604218 |
| O  | -5.717456543  | 4.699442208  | 11.861141309 | H | -15.527351364 | 7.050826473  | 22.090277391 |
| O  | -7.960734688  | 6.039520082  | 11.507284414 | H | -15.298227917 | 6.467883495  | 23.510231658 |
| O  | -7.399756544  | 9.282922579  | 9.840861842  | H | -18.137927049 | 9.226009351  | 23.669175160 |
| O  | -4.813317113  | 8.401227370  | 11.475533505 | H | -17.832448094 | 8.953639454  | 22.179274342 |
| O  | -6.685882357  | 7.685852791  | 13.215870230 | H | -7.238140087  | 6.219153344  | 8.164638878  |
| O  | -9.243757524  | 8.015245001  | 12.639723375 | H | -7.575016764  | 5.942008921  | 6.682599429  |
| O  | -8.395111748  | 5.990919547  | 14.163210337 | H | -5.277190565  | 4.388211191  | 8.386801143  |
| O  | -8.215344655  | 11.560893501 | 11.653032058 | H | -2.878601323  | 6.907699985  | 6.651198228  |
| O  | 11.470887210  | 5.183643088  | 12.615707341 | H | -5.444912553  | 3.879331151  | 6.943374342  |
| O  | -9.781842517  | 3.728659209  | 14.081219157 | H | -3.144444805  | 6.530313724  | 8.132969539  |
| O  | -13.447543328 | 5.898466514  | 14.243921159 | H | -4.951942875  | 8.130009490  | 8.262408800  |
| O  | -10.395819059 | 5.593663085  | 15.876875128 | H | -4.730231165  | 8.694197227  | 6.834690279  |

**Mg-magadiita**

**Parâmetros de Rede**

-5.260175616 5.056632812 -0.104084508

5.260421150 5.057209398 -0.104967610

-21.042002734 4.399731514 29.181197825

**Posições atômicas (coordenadas cartesianas x y z in Å)**

|    |           |          |           |   |            |           |           |
|----|-----------|----------|-----------|---|------------|-----------|-----------|
| Si | -1.046184 | 2.266140 | -0.019316 | O | -11.428162 | 9.611793  | 16.899988 |
| Si | -4.436298 | 3.842766 | 1.946250  | O | -11.889740 | 12.171171 | 16.194889 |
| Si | 0.010312  | 4.413554 | 2.020942  | O | -13.444242 | 8.321948  | 17.971142 |



---

|    |            |           |           |   |            |           |           |
|----|------------|-----------|-----------|---|------------|-----------|-----------|
| Si | 2.523462   | 6.269990  | 2.160672  | O | -14.726107 | 7.813734  | 20.289028 |
| Si | -2.470278  | 6.300794  | 1.903672  | O | -13.003698 | 9.077841  | 21.728102 |
| Si | -6.066772  | 5.126090  | 4.258542  | O | -16.823008 | 9.074706  | 19.975845 |
| Si | -4.157386  | 7.602934  | 4.089714  | O | -15.159908 | 10.900678 | 21.698639 |
| Si | -6.913962  | 4.569014  | 10.107128 | O | -16.301910 | 5.992602  | 21.688545 |
| Si | -3.600632  | 7.193646  | 9.827250  | O | -14.206740 | 5.911166  | 23.366199 |
| Si | -9.161006  | 4.489478  | 14.367599 | O | -18.373028 | 8.012126  | 21.782417 |
| Si | -8.032852  | 6.489262  | 12.223072 | O | -11.427126 | 4.757852  | 11.862144 |
| Si | -5.521870  | 8.349534  | 12.016062 | O | -9.678424  | 3.366368  | 13.316717 |
| Si | -12.549601 | 5.892902  | 12.141194 | O | -13.455636 | 5.496644  | 13.413430 |
| Si | -10.592359 | 8.322712  | 12.271694 | O | -10.441857 | 5.162018  | 15.129104 |
| Si | -10.590779 | 6.041454  | 16.493813 | O | -11.813284 | 7.290788  | 12.513402 |
| Si | -12.175157 | 4.739724  | 18.761864 | O | -10.445070 | 9.207252  | 13.633314 |
| Si | -8.035472  | 7.875944  | 16.544439 | O | -8.349420  | 8.716081  | 15.193692 |
| Si | -14.120895 | 7.174258  | 18.936094 | O | -9.190196  | 6.778320  | 16.843687 |
| Si | -9.163910  | 9.876630  | 14.396796 | O | -11.809334 | 7.076498  | 16.254520 |
| Si | -12.548147 | 8.473598  | 16.624477 | O | -10.929044 | 5.091680  | 17.766542 |
| Si | -10.782746 | 11.077182 | 16.641481 | O | -13.234724 | 3.782810  | 17.960695 |
| Si | -14.680808 | 6.752206  | 24.677170 | O | -15.353968 | 6.466306  | 18.133879 |
| Si | -20.218298 | 5.453420  | 26.928082 | O | -12.960909 | 6.067488  | 19.272966 |
| Si | -18.519619 | 8.083252  | 26.606581 | O | -13.457116 | 8.863750  | 15.352647 |
| Si | -16.589655 | 9.229286  | 24.510809 | O | -9.679652  | 11.002800 | 15.445143 |
| Si | -23.513924 | 8.051884  | 26.864855 | O | -15.423116 | 8.114232  | 24.189114 |
| Si | -21.033054 | 9.941074  | 26.745623 | O | -17.074707 | 9.951658  | 23.161247 |
| Si | -22.088476 | 12.088152 | 28.787525 | O | -16.005833 | 10.296157 | 25.607941 |
| Mg | -2.585564  | 3.293644  | 6.949768  | O | -17.871183 | 8.431073  | 25.162659 |
| Mg | -18.367573 | 6.017178  | 21.920773 | O | -18.655788 | 12.144074 | 25.518095 |
| O  | 3.666168   | 6.279572  | 0.996160  | O | -21.015230 | 10.919242 | 25.441820 |
| O  | 1.439692   | 5.132292  | 1.756956  | O | -19.604380 | 9.220551  | 27.008171 |
| O  | -0.374410  | 3.569850  | 0.688278  | O | -17.377972 | 8.075642  | 27.772223 |
| O  | 0.028466   | 3.434282  | 3.323700  | O | -22.124830 | 8.777818  | 26.452333 |
| O  | -1.079980  | 5.577576  | 2.316966  | O | -21.414022 | 10.786726 | 28.078184 |
| O  | -2.280886  | 7.186960  | 0.549116  | O | -19.159672 | 6.596688  | 26.462070 |
| O  | 0.071616   | 8.439008  | 0.490798  | O | -23.323133 | 7.163928  | 28.218096 |
| O  | -0.221580  | 9.115397  | 3.058116  | O | -20.968082 | 5.916040  | 28.279509 |
| O  | -2.872278  | 7.266436  | 3.145060  | O | -19.426805 | 4.075408  | 27.255922 |
| O  | -2.089236  | 0.864820  | 3.709730  | H | -18.500284 | 10.607820 | 23.215115 |
| O  | -3.378916  | 2.698214  | 2.411318  | H | -15.887502 | 8.526527  | 20.036003 |
| O  | -3.642450  | 5.219312  | 1.618142  | H | -5.366598  | 5.842490  | 8.729390  |
| O  | -4.900826  | 6.242026  | 4.579282  | H | -7.977188  | 3.749028  | 5.552524  |
| O  | -3.683404  | 8.445996  | 5.399320  | H | -15.895256 | 10.581836 | 22.376513 |
| O  | -2.482862  | 5.290986  | 7.031730  | H | -15.510602 | 10.474295 | 20.886452 |
| O  | -6.552470  | 4.405570  | 5.608776  | H | -12.145378 | 8.632866  | 21.607571 |
| O  | -4.636952  | 3.467354  | 7.072918  | H | -13.719476 | 8.516238  | 21.226774 |
| O  | -5.780166  | 8.375113  | 7.075392  | H | -15.811954 | 6.692366  | 21.161600 |
| O  | -4.205760  | 6.553034  | 8.474689  | H | -15.576112 | 5.709978  | 22.320461 |
| O  | -7.851594  | 6.354750  | 6.981998  | H | -17.995445 | 8.657918  | 22.463144 |
| O  | -6.303528  | 5.295520  | 8.790997  | H | -17.865942 | 8.371784  | 20.983086 |
| O  | -7.701024  | 3.242652  | 9.593690  | H | -7.344074  | 5.994866  | 7.781302  |
| O  | -5.666156  | 4.211412  | 11.098384 | H | -7.477058  | 5.707894  | 6.301670  |
| O  | -7.971890  | 5.523710  | 10.912984 | H | -4.985836  | 3.897298  | 7.883928  |
| O  | -4.833802  | 7.902862  | 10.628152 | H | -1.625544  | 5.738428  | 7.148982  |
| O  | -6.629020  | 7.255900  | 12.462901 | H | -5.374934  | 3.782692  | 6.394812  |
| O  | -9.192316  | 7.582532  | 11.927586 | H | -3.198472  | 5.851468  | 7.534234  |
| O  | -8.339686  | 5.648316  | 13.575132 | H | -5.290658  | 7.674948  | 7.602246  |
| O  | -8.186314  | 11.103010 | 10.690382 | H | -5.054616  | 8.654958  | 6.441978  |

---

# The Elusive Structure of Magadiite, Solved by 3D Electron Diffraction and Model Building

Yaşar Krysiak, Marcel Maslyk, Bruna Nádia Silva, Sergi Plana-Ruiz, Hipassia M. Moura, Erica O. Munsignatti, Viviane S. Vaiss, Ute Kolb, Wolfgang Tremel, Lukáš Palatinus, Alexandre Amaral Leitão, Bernd Marler,\* and Heloise O. Pastore\*



Cite This: *Chem. Mater.* 2021, 33, 3207–3219



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

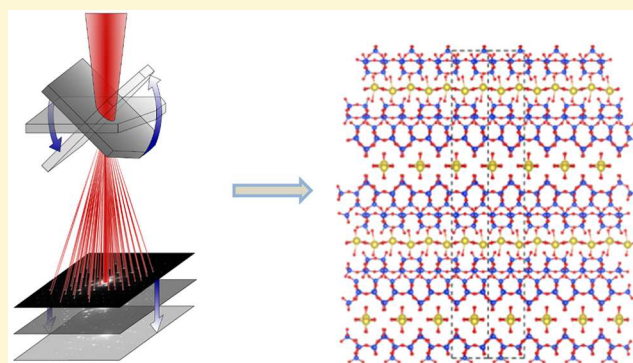


Article Recommendations



Supporting Information

**ABSTRACT:** In addition to a great swelling ability, layered silicates also allow the functionalization of their interlayer region to form various robust green materials that are used as CO<sub>2</sub> adsorbents, drug carriers, or catalysts. Here, the unique magadiite structure, which has resisted elucidation despite many attempts and applications the material offers, is finally described. A material-specific strategy allowed the use of 3D electron diffraction which led to the success of deciphering the atomic structure. In order to enable an ab initio structure solution of the electron beam sensitive material, a sodium-free dehydrated form of magadiite was synthetically isolated, and, from that, it was subsequently possible to derive a structure model for the sodium form of magadiite, later successfully refined against powder X-ray diffraction data. Furthermore, a geometry optimization and simulations of spectroscopic data with DFT methods confirm the obtained crystal structure of sodium magadiite. These results finally prompted a detailed description of the layers and of the chemically active interlayer region and provide a huge impact toward the design of new and more efficient materials based on functionalized magadiite and related structures.



## INTRODUCTION

Magadiite, Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, is a mineral discovered at the Lake Magadi in Kenya by Hans Eugster in 1967.<sup>1</sup> It had been synthesized already in 1952 by Leon McCulloch<sup>2</sup> and titled as “A New Highly Silicious Soda-Silica Compound”. Since then, it has come into focus for various applications.

Magadiite is a hydrous layered alkali silicate and a member of the hydrous layer silicates (HLSs) family together with the naturally occurring kanemite,<sup>3</sup> makatite,<sup>4</sup> kenyaite,<sup>1,5</sup> and many synthetic HLSs.<sup>6</sup> These compounds exhibit an attractive combination of properties: they are structurally very flexible thanks to the great ability for intercalation, and at the same time, the pure, relatively thick, and dense silica layers exhibit good thermal and air stability as well as chemical stability during intercalation. They have been, therefore, subject to studies for a number of applications.<sup>7</sup> The intercalation compounds of magadiite were investigated systematically for the first time in 1975 by Lagaly et al.<sup>8,9</sup> and later by Pastore et al.<sup>10</sup> and Wang et al.,<sup>11</sup> who showed that magadiite intercalated with voluminous organic cations results in an organic–inorganic nanocomposite material.

Magadiite is being discussed in relation to environmental issues as an alternative CO<sub>2</sub> capturing material<sup>12,13</sup> with low energy demand to desorb the gas, as well as an interesting

material for wastewater treatment, thanks to its excellent adsorption properties combined with low price, environmentally friendly composition, and easy industrialization.<sup>14</sup> Magadiite with aluminum- and vanadium-substituted framework may be used for the dehydration of ethanol to ethylene and acetaldehyde.<sup>15</sup> Further applications are related to the ability of magadiite to intercalate a wide range of chemical species. For example, intercalated metal oxides have photoluminescence and magnetic properties different from the bulk materials.<sup>16</sup> Recently, it was even shown that magadiite could be used as a drug carrier<sup>17,18</sup> and as the starting compound for the solid-state synthesis of zeolite beta.<sup>19</sup>

Given the broad range of applications, it is surprising that the crystal structure of magadiite has so far remained unknown. The reason is that structure analysis was hindered by the strong stacking disorder and small particle size of the material. Attempts to propose a structural model were made based on

Received: January 12, 2021

Revised: April 12, 2021

Published: April 22, 2021



$^{29}\text{Si}$  MAS NMR and FTIR<sup>20–22</sup> and, recently, based on a PDF analysis.<sup>23</sup> As we will show in this work, all these attempts to solve the structure of magadiite failed. Prior to our studies, information about the structure of magadiite is mainly based on the evaluation of powder diffraction patterns. The basal spacing of the natural<sup>1</sup> and synthetic<sup>24</sup> sodium magadiite (Na-magadiite) is approximately  $d \approx 15.5$  Å; its dependency on the cation size of ion-exchanged magadiite has been reported.<sup>8,9,25</sup> The reported basal distance of  $d \approx 11.8$  Å in H-magadiite<sup>24,25</sup> and  $d \approx 11.5$  Å in dehydrated Na-magadiite<sup>8</sup> is a good hint for the thickness of the silica layer. The presence of  $\text{Q}^3$ ,  $(\text{Si}-\text{O})_3\text{Si}-\text{O}^-$ , and  $\text{Q}^4$ ,  $(\text{Si}-\text{O})_4\text{Si}$ , silicon atoms and the reported values for the  $\text{Q}^4:\text{Q}^3$  ratio between 2 and 3<sup>26</sup> indicate a complex structure of the silica layers. A relatively large part of the layer should be constructed by 4-connected  $[\text{TO}_4]$ -tetrahedra forming a three-dimensional network<sup>27</sup> similar to that of zeolites. The interlayer region of Na-magadiite is mainly investigated based on  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR<sup>26</sup> and FTIR<sup>28</sup> data showing that Na ions are hydrated and Na ions are mutually linked through water molecules.

A new possibility to crack this puzzle has appeared with the recent developments of 3D electron diffraction, 3D ED<sup>29</sup> (see also SI Figure 1). 3D ED enables structure determination from crystals smaller than 50 nm.<sup>30,31</sup> Development of acquisition protocols allows the use of this technique with various transmission electron microscopes (TEMs) and allows data collection from more and more beam sensitive materials.<sup>32–35</sup> The ability exists to simulate multiple scattering also for 3D ED data by the development of dynamical refinement<sup>36–38</sup> and, in favorable cases, approaches the accuracy of single-crystal X-ray diffraction. Static structural disorder which leads to various kinds of diffuse scattering<sup>39</sup> remains a problem for structure analysis. However, even this has been successfully addressed several times with 3D ED data.<sup>40–43</sup> Several water-containing layered minerals have been successfully analyzed by 3D ED, despite all problems with crystal stability and specific crystal morphologies.<sup>44–47</sup>

With all the success 3D ED has had in the past years, it has hit its limits when facing strongly disordered materials. In such cases, computational studies based on ab initio DFT calculations can be used to strengthen the structural information. DFT has already contributed to the deeper understanding of layered materials including layered double hydroxides (LDH),<sup>48,49</sup> layered hydroxide salts (LHS),<sup>50</sup> and montmorillonite-like compounds.<sup>51</sup> Moreover, many applications could be investigated by computational simulations, such as ion exchange,<sup>52,53</sup> exfoliation,<sup>54,55</sup> catalytic processes, and intercalations and reactions of molecules.<sup>56,57</sup>

In this study, we report a comprehensive chemical and structural characterization of magadiite. The structure is solved using 3D ED and accurately refined by Rietveld refinement against powder X-ray diffraction (PXRD) data, supported by DFT calculations. The resulting structure agrees with MAS NMR data of magadiite. We discuss the structure of the silica layer, and the chemically active surface and interlayer region of magadiite.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Synthesis and Identification. Na-magadiite.** For the preparation of both samples, sodium metasilicate pentahydrate (7.210 g, 0.034 mol, Sigma-Aldrich) was dissolved in 63.6 cm<sup>3</sup> of double-deionized water (resistivity >18 mΩ cm). After dissolution, the pH of the solution was ca. 13.6; concentrated HNO<sub>3</sub> (Honeywell Fluka) was added to adjust

the pH of the solution to the range of pH 10.7–10.9. When the solution changed to a gel, it was refluxed for 4 h at a temperature in the range of 347–349 K. After cooling to room temperature, the gel was transferred to a custom-built stainless steel autoclave with Teflon lining for the hydrothermal treatment. For the c-NaM, the procedure from the dissolution of sodium metasilicate until the transference to the autoclave was performed under ambient conditions, and the hydrothermal treatment was conducted for 66 h at 424 K.<sup>10</sup> For the a-NaM sample, the preparation procedure took place under argon, and the hydrothermal treatment was 6 h longer, at the same temperature.<sup>15</sup> After the hydrothermal treatment, the product was transferred to centrifuge tubes and washed ten times with 30 cm<sup>3</sup> of double-deionized water until the pH became neutral and finally dried in air.

**NH<sub>4</sub>-magadiite.** For NH<sub>4</sub>-magadiite synthesis, 50 mg of as-synthesized Na-magadiite was dispersed in 50 mL of double-deionized water (resistivity >18 mΩ cm) in a self-made Teflon beaker of 100 mL volume. At first, 1 mL of a 0.28 mol L<sup>-1</sup> nitric acid solution was added to the suspension at a stirring speed of 500 rpm on a regular stirring plate. Then, 2 mL of a 0.26 mol L<sup>-1</sup> ammonia solution was added.  $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)/\text{Na}^+$  ratio is 11.5, and the final pH-value was determined to be 8.5 by a regular glass pH meter. The solid product was then centrifuged and dried in air.

**Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry.** Thermal properties were investigated by simultaneous DTA/TG measurements using a TA Instruments SDT650 thermal analyzer. The samples were heated in synthetic air from 30 to 1200 °C with a heating rate of 10 °C/min.

**Scanning Electron Microscopy.** Scanning electron micrographs were taken using a Zeiss Merlin Gemini 2 electron microscope to study the morphology of the crystals and the homogeneity of the samples. The samples were gold-coated by vacuum vapor deposition prior to analysis. For a qualitative chemical analysis, an OXFORD AZtec Energy X-ray microanalysis system (attached to the electron microscope) was used. The photographs were taken with an electron beam of 2 to 4 kV and 150 to 250 pA at a working distance of 7.3–9.9 mm. The chemical analysis was performed with 20 kV at a working distance of 10 mm using an OXFORD Nano detector.

**Chemical Analysis.** Quantitative chemical analysis was performed by atomic absorption spectroscopy using a Varian SpectraAA 220 (NH<sub>4</sub>-magadiite) and by X-ray fluorescence spectroscopy using a Rigaku ZSX Primus IV (Na-magadiite). N and H elemental analysis was performed using a Vario EL Cube under Ar atmosphere, coupled with a thermal conductivity detector. Two cycles were recorded.

**3D Electron Diffraction. Measurements.** All measurements of Na-Magadiite and NH<sub>4</sub>-magadiite were carried out either with a transmission electron microscope (TEM) FEI Tecnai F30 S-TWIN equipped with a field emission gun (300 kV) or with a TEM FEI Tecnai 20 equipped with a LaB6 cathode (200 kV). The powdered samples were dispersed in ethanol using an ultrasonic bath and sprayed on carbon-coated copper grid using an ultrasound sonifier.<sup>58</sup> The grid was plunged into liquid nitrogen and then transferred to the TEM. In case of measurements performed with the FEI Tecnai F30, TEM images and electron diffraction (ED) patterns were acquired with a Gatan UltraScan4000 CCD camera (16-bit, 4096 × 4096 pixel) at hardware-binning of 2. Scanning transmission electron microscopy (STEM) images were collected by a FISCHIONE high-angular annular dark field (HAADF) detector and acquired by Emispec ES Vision software. Three-dimensional electron diffraction data were collected using the acquisition module automated electron diffraction tomography (ADT) developed for FEI microscopes.<sup>59</sup> A condenser aperture of 10 μm and mild illumination settings (gun lens 8, spot size 8) were used in order to produce a semiparallel beam of 200 nm in diameter (0.26 e<sup>-</sup>/Å<sup>2</sup> s). Crystal position tracking was performed in microprobe STEM mode. In case of measurements performed with the FEI Tecnai 20, TEM images and ED patterns were taken with an Olympus Veleta CCD camera (14-bit, 2048 × 2048 pixel). Mild illumination settings were used (condenser aperture of 10 μm and spot size 8) in order to produce a semiparallel beam of 480 nm in diameter (0.078 e<sup>-</sup>/Å<sup>2</sup> s). Three-dimensional electron diffraction data were collected using our own developed scripts in Olympus Soft Imaging Solutions iTEM



software. For tilt experiments, acquisitions were performed with a Gatan cryo-transfer tomography holder. The ED data were collected on both TEMs with electron beam precession (precession electron diffraction, PED) to improve the reflection intensity integration quality.<sup>58,60</sup> PED was performed using a Digistar unit developed by NanoMEGAS SPRL. The precession angle was kept between 0.62° and 1.0°.

**Data Reconstruction.** The eADT software package and PETS2.0 were used for 3D electron diffraction data processing.<sup>61,62</sup> It was necessary to carefully refine the orientation of each single frame due to bending and/or multiple domains of the measured particle to improve the data integration from  $R_{\text{int}}(\text{all}) = 28.2\%$  to 25.2% (Laue class mmm).<sup>38</sup> The refined frame orientations are shown in SI Figure 7.

**Structure Solution of  $\text{NH}_4$ -Magadiite.** Ab initio structure solution was determined assuming the kinematic approximation  $I \sim |F_{\text{hkl}}|^2$  by Direct Methods implemented in the program SIR2014.<sup>63</sup> Scattering factors for electrons were taken from Doyle and Turner.<sup>64</sup> The  $hkl$  indices of the extracted intensities were transformed with the  $[0\ 1\ 0; 0\ 0\ 1; 1\ 0\ 0]$  before structure solution with respect to the standard setting of space group  $Fdd2$ . The structure model was then transformed back to setting  $cab$  ( $F2dd$ ). The improved intensity integration enabled a reasonable structure solution ( $R_F = 20.9\%$ ) with SIR2014 in space group  $F2dd$  using Direct Methods. The seven strongest maxima of the normalized scattering density map (from 1.00 down to 0.63) correspond to seven independent silicon atoms. Basically, all silicon atoms of the asymmetric unit are surrounded by four maxima, which correspond to 15 of the next 16 maxima (from 0.61 down to 0.29) of the normalized scattering density. They were assigned to oxygen and thus form a layer built by interconnected  $[\text{SiO}_4]$ -tetrahedra. One maximum (0.32) and the five weakest maxima (from 0.26 down to 0.09) were not taken into account. The scattering density map of the structure solution is overlaid with the structural model in Figure 3, and the maxima are listed in SI Table 2.

**Structure Refinement of  $\text{NH}_4$ -Magadiite.** The structure was further transformed with  $[\bar{1}\ 0\ 0; 0\ \bar{1}\ 0; 0\ 0\ 1]$  just for comparability with structure solutions based on other data and data treatments. Difference Fourier mapping and least-squares refinement were performed with the software JANA2006.<sup>65</sup> Soft distance and angle restraints were used for  $d(\text{Si}-\text{O}) = 1.610(5)\ \text{\AA}$  and  $\angle(\text{O}-\text{Si}-\text{O}) = 109.5(5)^\circ$ , respectively. Anisotropic displacement parameters were constrained to be the same for all Si sites and the same for all O sites. Additionally, the components  $U^{12}$ ,  $U^{13}$ , and  $U^{23}$  of the ADP parameters were fixed to be 0. The isotropic displacement parameter of the N site was fixed at the crystal chemically meaningful value to  $U = 0.080\ \text{\AA}^2$ .

The following dynamic refinement was initially carried out on the basis of the same data set. Therefore, a standard procedure was followed which is described in Palatinus et al., in more detail.<sup>66,67</sup> Additional parameters for the dynamical refinement are the scaling factors of each frame and typically one average thickness value per data set. An additional data set was used in a second step, which allowed us to ignore patterns with less than 10 reflections, resolution lower than  $0.8\ \text{\AA}^{-1}$ , and recorded from multiple domains, without decreasing reflex parameter ratio. Out of 242 images, 69 were left out for refinement. Electron diffraction is sensitive to chirality, so the twinning matrix  $[\bar{1}\ 0\ 0; 0\ \bar{1}\ 0; 0\ 0\ \bar{1}]$  was applied in order to refine the volume fractions of the inversion twin.

**Powder X-ray Diffraction. Measurements.** Powder diffraction data were recorded from a Siemens D5000 powder diffractometer in modified Debye-Scherrer geometry using monochromatic  $\text{Cu K}\alpha_1$  radiation ( $\lambda = 1.54059\ \text{\AA}$ ). The diffractometer was equipped with a Braun linear position-sensitive detector covering a  $2\theta$  range of  $6^\circ$ . The sample was sealed in a glass capillary with a diameter of 0.3 mm to avoid preferred orientation of the plate-like crystals and the loss or uptake of water by the samples.

**Rietveld Refinement of Na-Magadiite.** The average structure of magadiite, based on the structure models as determined by the ADT method, was refined from the powder XRD data in space group symmetry  $F2dd$  using the FullProf 2K program.<sup>68</sup> No absorption correction was necessary. Soft distance restraints were used for  $d(\text{Si}-\text{O}) = 1.610(6)\ \text{\AA}$ ,  $d(\text{Si}\cdots\text{Si}) = 3.10(2)\ \text{\AA}$ ,  $d(\text{O}\cdots\text{O}) = 2.63(2)\ \text{\AA}$ . No

distance restraints were used for atoms occupying the interlayer region (Na, water molecules). Isotropic displacement parameters  $B_{\text{iso}}$  were fixed at crystal chemically meaningful values:  $B(\text{Si}) = 1.0\ \text{\AA}^2$ ,  $B(\text{O}, \text{framework}) = 2.0\ \text{\AA}^2$ ,  $B(\text{O}, \text{water}) = 3.0\ \text{\AA}^2$ , and  $B(\text{Na}) = 3.0\ \text{\AA}^2$ . Anisotropic Lorentzian peak broadening, modeled by using spherical harmonics (9 parameters), was applied to the peak shapes of magadiite.

**Density Functional Theory Calculations. Computational Methodology.** All the structural and electronic calculations were performed by QUANTUM ESPRESSO package,<sup>69</sup> which are based on the density functional theory (DFT). The calculations were performed under periodic boundary conditions and plane wave functions as basis set.<sup>70,71</sup> The exchange-correlation potential was described by the PBE-GGA,<sup>72</sup> with the core electrons treated by Vanderbilt Ultrasoft pseudopotentials.<sup>73</sup> The Kohn-Sham orbitals were expanded in a plane wave basis set up to a kinetic energy cutoff of 55 Ry and  $k$ -point grid of  $2 \times 2 \times 1$  was used to sample the first Brillouin zone for all cells according to the Monkhorst-Pack method.<sup>74</sup> Their geometries were optimized using a reduced unit cell, and the XRD powder patterns were simulated by Mercury program. The NMR parameters of  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^1\text{H}$  nuclei were calculated according to the gauge including projector augmented wave (GIPAW) method,<sup>75,76</sup> and the spectra were plotted for the comparison with experimental data in SI Figure 15. The reduction of unit cell and NMR methodology are described in the Supporting Information. The existing interactions between the water molecules/layer were mapped by the construction of charge density difference plots, using the following equation:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{[\text{Total}]}(\vec{r}) - \rho_{[\text{Na/layer}]}(\vec{r}) - \sum_{i=1}^{i=4} \rho_{[\text{H}_2\text{O}]_i}(\vec{r})$$

where  $\rho_{\text{total}}$ ,  $\rho_{\text{Na/layer}}$ , and  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  are the density charge of total structure, layer, and  $\text{Na}^+$  cations together and water molecules, respectively. For the calculation of the DOS and pDOS, a larger  $k$ -sampling was used. Monkhorst-Pack meshes of  $6 \times 6 \times 3$  were used for Na-magadiite, and an amount of 20% of the valence states was chosen for the computation of the conduction states. All figures of the DFT-optimized structure were performed using the Xcrysden program, and the display radii of Na, Si, O, and H were 2.24, 1.55, 1.02, and 0.53, respectively.

**NMR Simulation Methodology.** The NMR parameters were calculated with the gauge including projector augmented wave (GIPAW) approach.<sup>75,76</sup> The isotropic chemical shielding ( $\sigma$ ) is compared to the experimental isotropic chemical shift by using the standard expression:  $\delta_{\text{iso}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}$ . Experimentally, the reference chemical shielding  $\sigma_{\text{ref}}$  is measured in an external reference. For the calibration of  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^1\text{H}$  nuclei of this work, a correlation between calculated chemical shielding ( $\sigma_{\text{calculated}}$ ) and experimental chemical shifts (experimental  $\delta_{\text{iso}}$ ) (SI Table 9 and Figure 15) was performed using a number of reference compounds reported in the literature.<sup>77-81</sup> The equations were found by linear regression (SI Table 15):  $\delta_{\text{iso}} = 552.95 - 1.004\ \sigma_{\text{calc}}$  for  $^{23}\text{Na}$  nucleus;  $\delta_{\text{iso}} = 293.58 - 0.8682\ \sigma_{\text{calc}}$  for  $^{29}\text{Si}$  nucleus, and  $\delta_{\text{iso}} = 29.489 - 0.954\ \sigma_{\text{calc}}$  for  $^1\text{H}$  nucleus.

**Reduction of Unit Cell.** The filled unit cell of Na-magadiite (without hydrogen atoms) contains 432 atoms, and because of this, the reduction of the crystallographic unit cell to the primitive unit cell was necessary to decrease the computational cost. For the reduction, new vectors were identified, and the new parameters were used:  $a = 7.30\ \text{\AA}$ ,  $b = 7.31\ \text{\AA}$ ,  $c = 37.76\ \text{\AA}$ ; and angles  $\alpha = 107.99^\circ$ ,  $\beta = 60.41^\circ$ ,  $\gamma = 92.14^\circ$ . A model with 108 atoms and 1/4 of volume was obtained. Using the reduced Na-magadiite cell, hydrogen atoms were placed on the water molecules and hydroxyl groups on the layer, keeping the balance of charge in the structure, and optimized geometry (all unit cell parameters, angles, and atomic positions); the results are shown in SI Table 10. After that, all the electronic calculations shown in this work were performed with the optimized model. The lattice parameters of the  $F$ -centered setting of the optimized structure are given in SI Table 4.

## RESULTS

**Synthesis of Magadiite. Na-magadiite.** Magadiite can be synthesized by hydrothermal treatment, at pH values between

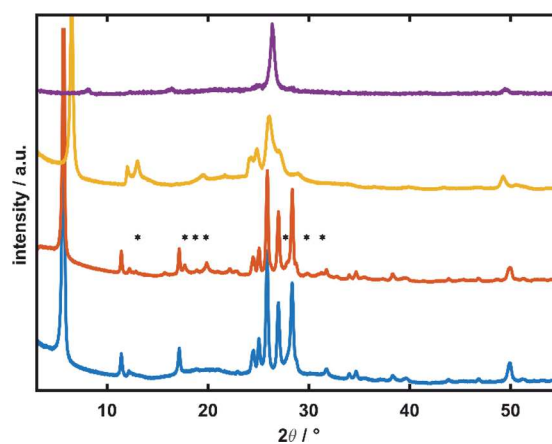
10.4 and 10.9. More acidic reaction mixtures yield magadiite in a mixture with a large amount of amorphous material. In pH values higher than 11, the magadiite yield is extremely low. It is known<sup>82</sup> that the nature of soluble silicon species is strongly dependent on pH and concentration; monomers and cyclic or linear oligomers, for instance, will be found in variable molar ratios in dynamic equilibrium. The polymerization degree of silicate anions increases with the mixture concentration and with the Si/M molar ratios ( $M =$  alkaline ion). Above pH 11–12, monomeric and polymeric ions exist in solution, and solid materials are usually not observed. Acidification leads to the precipitation of amorphous silica.

In the present study, pH between 10.7 and 10.9 yielded the most crystalline sample, albeit in a smaller yield. Two magadiite samples were prepared. In the first one (c-NaM), the reaction mixture was prepared by a standard procedure under ambient atmosphere, and no special care was taken to avoid contact of the gel with the atmosphere.<sup>10,83</sup> A typical, disordered magadiite was obtained. The second sample (a-NaM) was synthesized using the same reaction mixture as for the first sample, but the preparation of the gel and its aging were performed under argon flow so that contact with the room atmosphere was avoided, until the reaction mixture was transferred to the autoclave and closed. Additionally, the reaction time for the hydrothermal synthesis was changed from 66 to 72 h. This procedure led to fairly well ordered magadiite. Chemical analysis of the a-NaM by X-ray fluorescence revealed the presence of 3.30% Na<sub>2</sub>O which corresponds to Na-magadiite with the chemical formula Na<sub>1.9</sub>[Si<sub>14</sub>O<sub>27.9</sub>(OH)<sub>2.1</sub>] $\cdot$ 7.4H<sub>2</sub>O (the water content was calculated from the TG analysis of the air-dry sample revealing a weight loss of 12.6% between 30 and 200 °C).

**NH<sub>4</sub>-magadiite.** a-NaM was first titrated with HNO<sub>3</sub> and then with NH<sub>3</sub>. The titration resulted in a moderately crystalline material. Chemical analysis of the sample by atomic absorption spectroscopy (AAS) proved that it contains almost no sodium (0.015 wt %) and a negligible amount of aluminum (0.06 wt %). DTA-TG showed that the air-dried sample presented a very small amount of water (about 1 water molecule per 14 Si); the amount of ammonium could not be calculated from the TG curve (see section on [Thermal Analysis](#)). The chemical analysis of the titrated sample resulted in 0.94% nitrogen and 0.96% hydrogen. Thus, the composition is calculated to be (NH<sub>4</sub>)<sub>0.6</sub>H<sub>1.4</sub>[Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O, and we denote the material NH<sub>4</sub>-magadiite.

**Characterization of Magadiite. Scanning Electron Microscopy.** Scanning electron micrographs are shown in [SI Figure 2](#). The crystals present the typical plate-like morphology and agglomerate to globular particles. The typical lateral size of the platelets is a few micrometers, and the thickness is usually much less than 100 nm. The platelets tend to be strongly bent. The platelets of NH<sub>4</sub>-magadiite ([SI Figure 2](#)) appear to be smaller and less agglomerated than the crystals of the Na-magadiite.

**Powder X-ray Diffraction, PXRD.** PXRD patterns of the samples are shown in [Figure 1](#). The comparison of the patterns shows a similarity of a-NaM and c-NaM. However, a-NaM has a visibly better crystallinity. This is documented by the appearance of a larger number of reflections in the powder pattern (marked by \* in [Figure 1](#)) as well as smaller widths of the peaks in the powder pattern of a-NaM. For example, the full width at half-maximum (fwhm) of the most prominent reflection at 5.73° is 0.19° in a-NaM, while it is 0.25° for c-NaM. Based on the results of 3D ED, the powder pattern of both a- and c-NaM could be



**Figure 1.** PXRD patterns ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) of magadiite materials obtained in different ways: c-NaM (blue) by conventional synthesis, a-NaM (red) by adapted synthesis, NH<sub>4</sub>-magadiite (yellow) by ion exchange, and H-magadiite (purple) by acid treatment. Reflections appearing in the pattern of a-NaM but missing in c-NaM are marked by \*.

completely indexed by a single F-centered orthorhombic phase (see section on [Structure Determination](#) for more details).

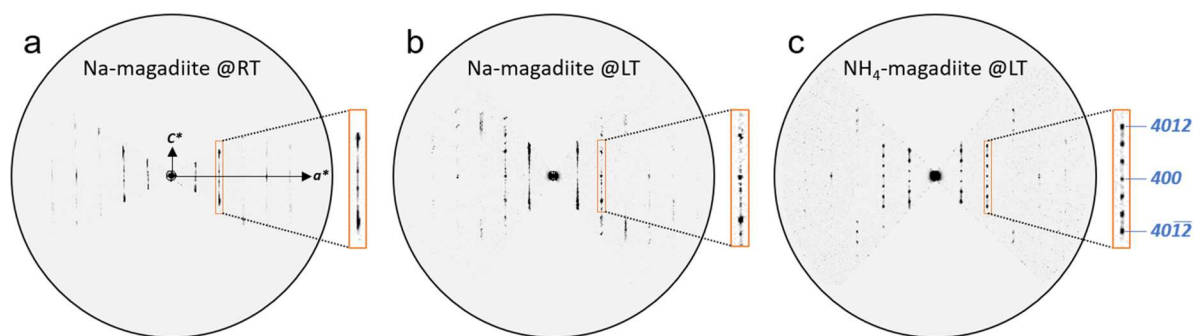
The powder pattern of NH<sub>4</sub>-magadiite is markedly different from the other two samples. A generally less sharp powder pattern with a lower number of peaks and much larger fwhm of the peaks indicate much lower crystallinity of the material and probably more disorder. The most intense peak corresponding to the reflection 004 shifts markedly from 5.6° to 6.5°. This corresponds to the decrease of the basal distance from 15.52 to 13.78 Å as a result of the exchange of hydrated Na<sup>+</sup> by NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Although it may seem that Na-magadiite is a much better candidate for structure analysis than NH<sub>4</sub>-magadiite due to its better crystallinity, it will be shown below that the determination of the structure of NH<sub>4</sub>-magadiite was a necessary prerequisite for the successful structure determination of Na-magadiite.

**Thermal Analysis.** The DTA and TG curves of NH<sub>4</sub>-magadiite and Na-magadiite are quite different ([SI Figure 3](#)). The most important information that can be extracted from the TG curve of NH<sub>4</sub>-magadiite is the fact that in the temperature range from RT to 180 °C only approximately 1.4% mass loss is recorded, indicating a very small amount of molecular water in the structure of NH<sub>4</sub>-magadiite. Na-magadiite shows a significantly larger mass loss (12.6%) in the same temperature interval corresponding to a composition of Na<sub>1.9</sub>[Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2.1</sub>] $\cdot$ 7.4H<sub>2</sub>O. The additional weight loss of approximately 10% (NH<sub>4</sub>-magadiite) recorded between 180 and 1000 °C is partly assigned to the concurrent removal of ammonia (decomposition of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) and water (condensation of OH groups) and partly to the decomposition of amorphous “hydrated silica” which appears in the PXRD diagram of NH<sub>4</sub>-magadiite as a significantly increased broad background around 24° 2θ (see [SI Figure 5](#) (right)). In this temperature range, Na-magadiite loses only 1.9%, exclusively due to the condensation of OH groups.

**Structure Determination. 3D ED of Na-Magadiite.** Despite the fairly good quality of the powder pattern of a-NaM, it was not possible to solve the structure or even find the unit cell parameters from the powder patterns. Therefore, structure analysis of Na-magadiite was attempted using 3D ED.<sup>29</sup> The first experiments were performed at room temperature. Unfortunately, the reconstructed distribution of intensity





**Figure 2.** Reciprocal space sections  $h0l$  of (a) Na-magadiite measured at room temperature, (b) Na-magadiite measured at low temperature by cryo transfer, and (c)  $\text{NH}_4$ -magadiite measured at low temperature by cryo transfer. 40l-reflections (orange) are enlarged in (a), (b), and (c).

in reciprocal space showed very strong one-dimensional diffuse scattering with almost no variation of intensity along the diffuse lines (Figure 2 and SI Figure 4). The other two directions were well resolved, and the 2D lattice derived from them agreed with the previous observations by electron diffraction with the longest  $d$ -spacing of approximately  $7.38(3)$  Å.<sup>24</sup>

The strong diffuse scattering was observed consistently on all investigated crystals, and contrasted with the presence of relatively strong and sharp reflections in the PXRD pattern (Figure 1). It was concluded that the reason is a collapse of the structure under in vacuo conditions. To avoid the collapse, further experiments were performed with the sample cooled to liquid nitrogen temperature before introducing it into the TEM chamber, to keep the vapor pressure of the loosely bonded water low. The resulting 3D ED data sets exhibited less diffuse scattering. Nevertheless, even under cryo temperatures and mild illumination conditions, only one data set allowed an estimation of the lattice periodicity along the diffuse direction (SI Figure 4d–f). Using the shape and symmetry of the diffuse scattering as support, the lattice was indexed as face-centered orthorhombic with approximate lattice parameters  $a = 10.59$  Å,  $b = 10.04$  Å,  $c = 62.36$  Å.

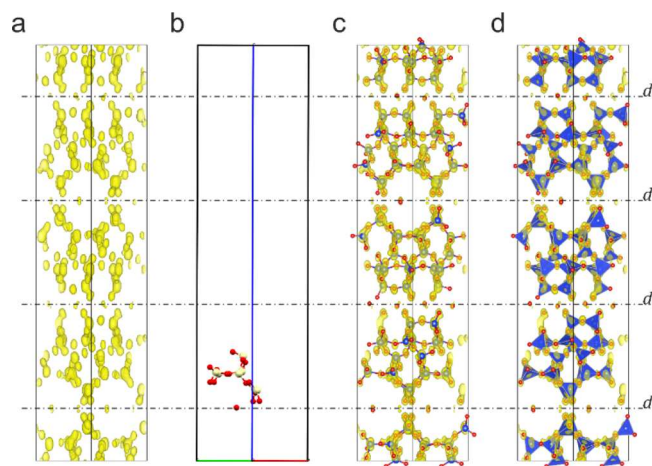
The indexed lattice was used to index the PXRD pattern using the program DASH.<sup>84</sup> Program ExtSym<sup>85</sup> implemented in DASH<sup>84</sup> suggested  $F\bar{d}d$ ,  $Fdd$ ,  $F\bar{d}d$ , and  $Fddd$  as the most probable extinction symbols. A more detailed analysis of the powder diffractogram revealed violations of the reflection conditions required for the presence of a  $d$  glide plane in direction  $a$  (for example, reflections 024 and 028). Consequently, a Pawley fit was carried out with TOPAS in space group  $F2dd$  and resulted in the lattice parameters  $a = 10.537(2)$  Å,  $b = 10.136(2)$  Å, and  $c = 62.080(4)$  Å (SI Figure 5).

The intensities of the 3D ED data were extracted by the program PETS2.0<sup>62</sup> ( $R_{\text{int}}(\text{all}) = 34.5\%$ , Laue class  $mmm$ ), and a structure solution was attempted. Unfortunately, all attempts to solve the structure by Direct Methods or charge flipping implemented in SIR2014<sup>63</sup> and Superflip,<sup>86</sup> respectively, failed.

**Structure Analysis of  $\text{NH}_4$ -Magadiite.** Tentative unit cell parameters were derived from those of Na-magadiite by contracting the length of the  $c$  parameter from  $\sim 62$  Å to  $\sim 55$  Å to account for the shift of the basal peak (Figure 1). This unit cell and the space group  $F2dd$  could be used to index the powder pattern of  $\text{NH}_4$ -magadiite very convincingly (SI Figure 5). The lattice parameters were refined by a Pawley fit to  $a = 10.751(9)$  Å,  $b = 10.286(8)$  Å, and  $c = 55.086(3)$  Å.

$\text{NH}_4$ -magadiite was cryo-transferred into the TEM to collect 3D ED data. The diffuse scattering along  $c^*$  in these data sets was much less pronounced than in the 3D ED data of Na-

magadiite, (Figure 2, SI Figure 6). The best data set showing the least diffuse scattering was used for structure solution. The data were processed with PETS 2.0.<sup>62</sup> It turned out that the key to extracting data of quality suitable for structure solution was a careful refinement of the orientation of each single diffraction pattern (see SI for more details). The integration resulted in  $R_{\text{int}}(\text{all}) = 25.2\%$  in Laue class  $mmm$ . The integrated data allowed a structure solution ( $R_{\text{F}} = 20.9\%$ ) with SIR2014 in space group  $F2dd$  using Direct Methods. SI Table 1 lists the atom types, integrated maxima of the electron density map, atom coordinates, occupancies, and estimated isotropic atomic displacement parameters. The initial solution was of sufficient quality to reveal the complete structure of the silicate layer. One prominent maximum in the interlayer region could be interpreted as a nitrogen atom of the ammonium cation. The scattering density map of the structure solution is overlaid with the structural model in Figure 3.



**Figure 3.** Result of ab initio structure solution plotted using VESTA and Mercury. Potential maps ( $\Delta V$ ) of  $\text{NH}_4$ -magadiite based on structure solution performed in SIR2014 in space group  $Fdd2$ . The results after the transformation to space group setting  $F2dd$  and calculation of Fobs which was performed in JANA2006 are shown. Transparent yellow potentials are plotted using  $2\sigma(\Delta V)$  threshold ( $\sigma$  is the standard deviation of map values). All unit cells are plotted with view along  $[110]$  and the  $d$ -glide plane in the  $c$ -direction. Silicon atoms are shown in blue and oxygen in red. a. Distribution of the scattering density map inside the unit cell. b. Asymmetric unit of the crystal structure. c. Overlay of scattering density with the crystal structure presented as ball-and-stick model. d. Overlay of scattering density with the crystal structure presented as polyhedral model (polygon faces in blue).

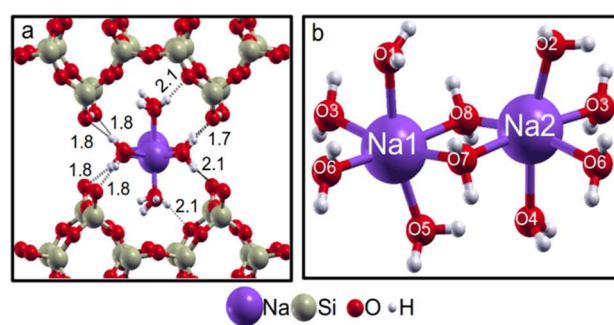
A kinematical refinement ( $I \sim |F_{hkl}|^2$ ) was performed in JANA2006<sup>65</sup> and yielded the crystallographic  $R$ -value  $R1 = 17.0\%$ —a fairly low value for kinematical refinement against 3D ED data. As a next step, a dynamical refinement<sup>66,67</sup> of the structure model derived from the kinematical refinement was performed to obtain a more accurate and reliable structure model. It converged to  $R1 = 11.7\%$  and yielded an occupancy for the nitrogen atom of 0.73(2) corresponding to approximately 1.5  $\text{NH}_4^+$  cations among 14 Si atoms. Further information about the kinematical and dynamical refinement is summarized in SI Table 2. The dynamical refinement provides also an estimation of the crystal thickness. In the present case, the thickness converged to rather low values (13.5 and 8.3 nm). Such a low refined thickness indicates that the multiple scattering effects are suppressed in the real material compared to ideal crystal. An obvious reason is the very high mosaicity of the particles and the structural disorder. Therefore, even the dynamical refinement does not provide an unbiased structure model in this case, and to avoid overinterpretation of the results, we refrain from a more detailed analysis of the interlayer structure.

Due to the broad reflection profiles in the PXRD pattern of  $\text{NH}_4$ -magadiite, a Rietveld refinement against this powder pattern would require careful modeling of the disorder. Such an extended disorder description would be quite challenging. It may be subject of a separate study, but it has not been performed so far. Nevertheless, a plot comparing the simulated PXRD derived from dynamical refinement with experimental PXRD (SI Figure 8) shows a good semiquantitative match validating the structure model of  $\text{NH}_4$ -magadiite and, in particular, of its silicate layer. Because this layer is assumed to be common to  $\text{NH}_4$ -magadiite and Na-magadiite, solution of the structure of  $\text{NH}_4$ -magadiite opened a new route to the determination of the structure of Na-magadiite.

**Model Building and Refinement of Na-Magadiite.** The initial structure model of Na-magadiite was constructed from the known structure of  $\text{NH}_4$ -magadiite. The structure of the silicate layer was copied and placed in the unit cell so that the interlayer gap increased to obtain the correct interlayer spacing of 15.5 Å. Initial Rietveld refinement revealed immediately the positions of the sodium atoms in the interlayer. The positions of the water molecules coordinating the sodium atoms were not visible in the difference Fourier synthesis. However, their positions were derived from the analogy of the interlayer structure with that of Na-RUB-18, which possesses similar bands of interconnected  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$  octahedra. Once placed, the positions of the water molecules could be refined and remained stable. The structure, in particular, the placement of the water molecules, was further validated also by DFT (Structure of the Interlayer Region by DFT section). The Rietveld refinement converged to residual values  $R_{\text{Bragg}} = 0.029$  and  $R_{\text{F}} = 0.022$  (SI Figure 9). The quality of the fit is satisfactory, although it was not possible to completely account for the anisotropic broadening of the reflections ( $\chi^2 = 5.8$ ).

The Rietveld refinement was particularly valuable to reveal the arrangement of the atoms in the interlayer region. Bands of interconnected  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$  octahedra, similar to those of Na-RUB-18, run parallel to  $[110]$  (at  $z \approx 0.125$  and  $z \approx 0.625$ ) and parallel to  $[\bar{1}\bar{1}0]$  (at  $z \approx 0.375$  and  $z \approx 0.875$ ). The octahedra are markedly distorted with Na–O distances of 2.3 to 2.9 Å. The bands interact with the silicate layers through hydrogen bonds between terminal silanol/siloxy groups and the water molecules with O···O distances in the range 2.34–2.97 Å. Additional hydrogen bonds exist between apical water molecules (OW1

and OW2) and bridging oxygen atoms of the framework with O···O distances of 3.01 Å and larger (vide infra Figure 4).



**Figure 4.** PBE-GGA optimized structure model of Na-magadiite. (a) Overview of hydrogen bonds and (b) octahedral sodium coordination. The display radius of Na and O of frame b were fit to 1.15 and 1.25, respectively.

**Structure of the Interlayer Region by DFT.** The simulation of Na-magadiite structure was performed using the model derived from the Rietveld refinement. Initially, hydrogen atoms were placed on the water molecules and on the layered silanol groups so that the charge balance in the structure was maintained. After that, all unit cell parameters and atomic positions were optimized in the structure expanded to  $F1$ , i.e., without imposing any symmetry other than translational. The results of the geometry optimization (SI Table 4) show good agreement of cell parameters and volume with their respective crystallographic data, with relative errors of less than 0.5%.

The octahedral coordination of each sodium atom with water molecules found by the Rietveld refinement was maintained (Figure 4 and SI Figure 10). The root-mean-square deviation (RMSD) between the experimental and optimized structure model in space group  $F1$  was calculated (ignoring hydrogens) to be 0.141. The compared fractional coordinates are given in SI Table 5 and an overlay of the structures is presented in SI Figure 11. A tolerance of 0.23 Å for the atomic positions of the DFT structure was needed to identify the space group  $F2dd$  with the FINDSYM.<sup>87</sup>

In particular, the interactions between the silicate layers and the two independent  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$  octahedra were analyzed in detail. The four water molecules of the equatorial plane form strong hydrogen bonds ( $\text{H}\cdots\text{O} = 1.7\text{--}2.1$  Å) with terminal silanol/siloxy groups of the layer (see Figure 4a). The axial water molecules interact less strongly with atoms of the silicate layer having  $\text{H}\cdots\text{O}$  distances  $\geq 2.1$  Å. The octahedra themselves are somewhat compressed with short distances between sodium and axial water molecules and larger ones between sodium and equatorial water molecules. Moreover, the octahedra are distorted to allow for additional hydrogen bonds between axial water molecules of neighboring octahedra (OW4···OW5 as shown in Figure 4b).

The Rietveld refinement did not provide direct information about the positions of the hydrogen atoms, and the positions of the water oxygens were determined with a relatively large uncertainty. Therefore, a final structure model was obtained by Rietveld refinement that included water molecules restrained to positions derived from the DFT optimization (SI Table 6).

**Validation of the Structure Model by NMR.** The NMR parameters of  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , and  $^1\text{H}$  nuclei were calculated using the equations of  $\delta_{\text{iso}}$  for each nucleus and compared with published



experimental NMR spectra in SI Figure 12. For both crystallographically independent environments Na1 and Na2 (Figure 4b), the calculation of  $^{23}\text{Na}$  parameters yielded constants of quadrupole  $C_q$  near 1.4 for Na1 and Na2. The asymmetry parameters  $\eta$  and  $\delta_{\text{iso}}$  were different for the two Na ions: 0.68 and 0.29, respectively, for Na1 and 0.93 ( $\eta$ ) and 0.81 ( $\delta_{\text{iso}}$ ) for Na2 (SI Table 7). As shown in Figure 4b, both sodium atoms have similar environments consisting of octahedral coordination providing a very symmetrical sphere of shielding. This explains the proximity of values for chemical shifts and quadrupole constants for both cations. The convolution of both signals formed a  $^{23}\text{Na}$  NMR spectrum in a good agreement with the experimental spectra<sup>15,88</sup> (SI Figure 12a).

In the case of the Si nuclei (SI Figure 12b), three distinguishable sets of Si-Q<sup>4</sup> and Si-Q<sup>3</sup> types were identified based on the agreement between experimental<sup>15,88</sup> and simulated NMR spectra. The calculated  $^1\text{H}$  NMR spectrum (SI Figure 12c) contains two peaks. One corresponds to the hydrogen atoms of Si-OH groups (15 ppm) and the other to water molecules (3 ppm). These chemical shifts are close to the experimental values reported in the literature.<sup>89</sup> The differences in Na-OW(water) bond lengths (SI Table 6) and water-layer hydrogen bonds (Figure 4a) lead to an extended shielding region for hydrogen in the water molecules from -5 ppm to 10 ppm. The chemical shifts of the hydrogen atoms in the silanol groups are larger due to the formation of a SiO-H...O-Si bond (SI Figure 12d), which is stronger than the hydrogen bonds formed by the water molecules (1.7–2.1 Å, Figure 4a).

## DISCUSSION

The crystal structure of magadiite was studied with the help of a combination of 3D ED and PXRD experimental methods and DFT calculations. The key to the successful structural investigations was the synthesis of a dehydrated sodium free magadiite (NH<sub>4</sub>-magadiite) which contains less water than the sodium form (Na-magadiite) but is still more ordered than a fully protonated magadiite (H-magadiite).

**Na-magadiite.** The samples obtained by the adapted synthesis under argon atmosphere and longer reaction time (a-NaM) are more ordered than those obtained under ambient atmosphere and shorter reaction time (c-NaM) as can be seen by sharper reflections in the corresponding PXRD (Figure 1). The absorption of CO<sub>2</sub> and formation of bicarbonate in itself are due to the alkalinity of the gel before pH decrease. Although longer times are required to observe turbidity by the naked eye, even a small decrease in pH leads to nucleation before pH lowering by addition of nitric acid. In this case (and different from the case when the acid is added), the nucleation is uncontrolled and increases as the pH drops. Besides the reaction control under argon atmosphere, it turned out that an increased reaction time of 72 h of the mixture under autogenous pressure was optimal to increase the crystallinity without obtaining cristobalite<sup>90</sup> or other side products.<sup>91</sup>

At first glance, it seems contradictory that the structure could not be determined by 3D ED from the fairly ordered Na-magadiite. The answer to the apparent contradiction can be found in the ubiquitous presence of water molecules in the interlayer spaces of Na-magadiite. The combination of vacuum in the TEM and the knock-on damage caused by the electrons to the interlayer makes the structure partly collapse even in cryogenic conditions and under mild illumination. This assumption is supported by the PXRD studies of magadiite in an evacuated chamber,<sup>24</sup> where it could be observed that the

basal spacing decreased to 13.50 Å and many reflections became broad and poorly resolved. The problem with the analysis of hydrated minerals by 3D ED is well-known and has been documented for the layered minerals cyanotrichite<sup>44</sup> and lesukite.<sup>46</sup> A transition to an ordered dehydrated phase under vacuum was reported for kankite<sup>45</sup> and cowlesite.<sup>47</sup>

**NH<sub>4</sub>-magadiite.** The fully protonated magadiite (H-magadiite) was observed after treatment with HNO<sub>3</sub> (Figure 1). The acid magadiite is known for its low content of structural water, and as such, it would be a good candidate for structure analysis by 3D ED. Unfortunately, H-magadiite also consistently exhibits poor crystallinity and severe disorder, as documented by a broad basal reflection and low number of resolved peaks in almost every reported PXRD pattern.<sup>25,92</sup> A material mixing the characteristic low water contents of H-magadiite with better crystallinity was needed for successful structure solution. The newly developed procedure of ammonia assisted titration (section on Synthesis of Magadiite—description in results) fulfills this requirement. It transformed the protonated form to ammonium-containing magadiite, which is much better ordered than H-magadiite (Figure 1), but contains very little water, as documented by the DTA-TG measurements (SI Figure 3).

The 3D ED data sets exhibited much less diffuse scattering than those of Na-magadiite (Figure 2), even though the accumulated dose per data set was comparable (approximately 19 e<sup>-</sup>/Å<sup>2</sup>). This dose applied on a crystal with dimensions of approximately 650 × 450 nm<sup>2</sup> allowed the collection of sufficient diffraction signal to yield data up to a resolution of 0.9 Å<sup>-1</sup>. Nevertheless, NH<sub>4</sub>-magadiite exhibits intrinsic disorder. This is obvious from the larger fwhm of the reflections in the PXRD pattern, including the basal peak. A further indication of the disorder is the highly anisotropic displacement parameters (ADPs) resulting from the refinement of NH<sub>4</sub>-magadiite against 3D ED data (SI Table 2). The displacement parameters U<sub>33</sub> of the silicon and oxygen atoms are, on average, about 10 times larger than the corresponding parameters U<sub>11</sub> and U<sub>22</sub>. This indicates a variation in the basal spacing, which is most likely connected to an inhomogeneously distributed ammonium and possible residual water content. This disorder prevented both the detailed structure analysis of NH<sub>4</sub>-magadiite from 3D ED as well as a Rietveld refinement from PXRD data, but the structure model was of sufficient quality to serve as a starting structure model for Na-magadiite.

**Structure of Na-magadiite. Analogy with RUB-18.** Even if RUB-18 has a significantly different layer thickness of about 7.3 Å, the interlayer space is very comparable to that of magadiite. The adjacent layers have a distance of approximately 4 Å (ignoring the van der Waals radius of oxygen) to each other, thus forming 8-ring channels very similar to those of Na-magadiite. This close structural relationship to RUB-18, in which bands of edge-sharing [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] octahedra are running along the 8-ring channels, helped to model the interlayer region of Na-magadiite accordingly (illustrated in SI Figure 13).

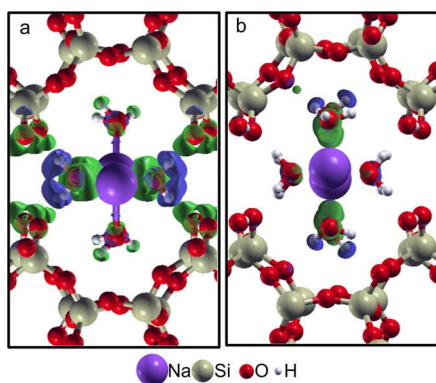
**Role of DFT.** The strong overlap of Bragg reflections in the PXRD data and the additional reflection broadening caused by stacking disorder did not allow the location of hydrogen positions of the water molecules, and even the positions of the oxygen atoms of the water molecules were determined with large uncertainty. It was thus essential to validate and improve the model by DFT-based geometry optimization.

Hydrogen atoms were placed on the water molecules and on the hydroxyl groups of the layer to the positions that were suggested by the possible hydrogen-bond patterns in the



interlayer. The structure was optimized by DFT-GGA calculations with a PBE functional. The structure was stable throughout the optimization, and the largest change could be observed in the tilting of the edge-sharing octahedra. The distortion of the  $\text{NaO}_6$  octahedra, which was observed in the refined structure model, was confirmed by the DFT optimization. It is explained by the fact that the axial water molecule of one sodium octahedron forms a hydrogen bond to the axial water molecule of the neighboring sodium octahedron (see Figure 4b).

The geometrical interpretation of the interlayer structure was complemented by the DFT-based calculation of charge transfer between the water molecules and the silicate layer (Figure 5 a,b).



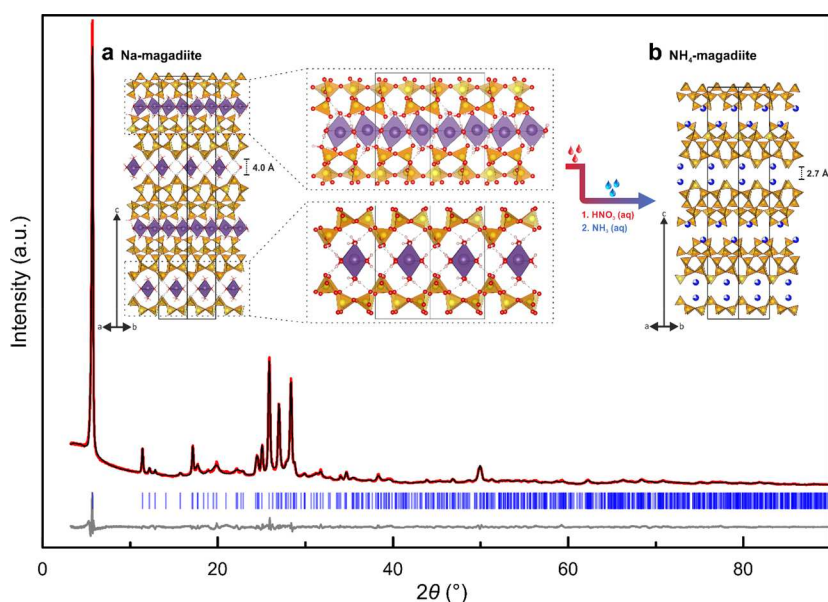
**Figure 5.** Charge density difference plot of Na-magadiite. The interactions are shown between layer and equatorial water  $\text{H}_2\text{O}_{\text{eq}}$  (a) and between layer and axial water  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ax}}$  (b). The increase of charge density is green and the decrease is blue.

The charge transfer calculation shows that the hydrogen atoms of the equatorial water molecules interact strongly with oxygen atoms of the silanolate groups (documented by the strong charge transfer visible as large lobe sizes in Figure 5a). In

the case of axially coordinated water molecules (Figure 5b), the charge transfer is much smaller, indicating much weaker hydrogen bonds between the hydrogens of the axial water molecules and the silicate layer than the hydrogen bonds involving equatorial water molecules. These findings together with the geometrical analysis indicate that the weak interaction of axial water molecules with the silicate layer is the main reason for the fast collapse of the periodic structure by physical processes, which reduce its water content, like heating, vacuum, or acid treatment.

**Description of the Silicate Layer.** The structure of the silicate layer is quite complex, as it contains 4, 5, 6, 7, and 8 rings of three- and four-interconnected  $[\text{SiO}_{4/2}]$  tetrahedra. Seven symmetrically independent Si atoms and 15 independent oxygen sites are present forming a dense layer of considerable thickness (11.5 Å), see Figure 6a. The symmetry can be described by the layer group  $c211$ . There is no twofold axis perpendicular to the layer. Consequently, each layer is chiral, but the chirality of the stacked silicate layers in the average structure ( $F2dd$ ) is alternated, due to the glide plane perpendicular to the stacking axis. In principle, it is possible to stack layers with identical handedness while preserving the channel-like voids in which bands of edge-sharing  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$  octahedra would find a place. This entails a different stacking of the layers and could be one reason for the observed diffuse scattering. A comprehensive discussion of the possible stacking faults is beyond the scope of this work and will be part of a second study on this topic. The chiral magadiite layer raises the question of whether the formation of zeolite-like frameworks would be in principle possible to form promising materials for catalysis<sup>27</sup> or even enantioselective separations.<sup>93,94</sup>

The orientation of the silanol groups of adjacent layers (See Figure 6, center), based on the average structure of Na-magadiite, would in principle allow a topotactic condensation to form a zeolite-like framework, whereas a hypothetical reaction to an interlayer expanded zeolite (IEZ) is not as straightforward. In



**Figure 6.** View of crystal structure of a, Na-magadiite; and b,  $\text{NH}_4$ -magadiite along  $[110]$ . The interlayer region is magnified and shows in the upper part the edge-sharing octahedra of the interconnected band of  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$ . The lower magnified part illustrates the weak hydrogen bonds formed between the water molecules and silica layer, surrounded by a plot of the final Rietveld refinement ( $\lambda = 1.54059$  Å) of Na-magadiite. Red line for measured intensities ( $I_{\text{O}}$ ), black line for fitted profile ( $I_{\text{C}}$ ), and blue line for the difference ( $I_{\text{O}} - I_{\text{C}}$ ).

order to realize the formation of an IEZ of magadiite, adjacent layers would have to be shifted and rotated by 90° to one another.

**Reactivity of the Silicate Layer by PDOS Analysis.** To analyze the expected behavior of the layer in chemical reactions, a PDOS analysis was performed. The density of states was calculated (SI Figure 14) that included the contribution of silicon atoms of siloxanes and silanol groups (Si1 and Si2, respectively), oxygen atoms of water (equatorial = O1 and axial = O2) and silicate layer (Si–O–Si = O3 and Si–OH/Si–O<sup>−</sup> = O4), and sodium cations. The closer the valence states are to the Fermi level, the stronger the basicity of the associated atoms. As expected, the density of states close to Fermi energy was found in all oxygen types, but the highest intensity occurred at O4. This indicates that the silanol groups constitute the most reactive sites in the structure for electrophilic attack in chemical reactions. This behavior has been extensively observed in functionalization reactions by alkoxysilanes.<sup>12,13</sup> This result explains the observations and at the same time further validates the structure model and demonstrates its predictive power for the explanation of the properties on magadiite.

**Wrong Structure.** Recently, a structure of magadiite was proposed by Y. Ide et al.<sup>23</sup> who tried to confirm a predetermined structure model by a curve fitting of PDF data (PDF = pair distribution function) and the examination of additional data from a general characterization (chemical compositions, NMR spectra, and IR spectra). The structure model suggested by Ide et al. consists of two condensed octosilicate layers forming an unusual silicate layer with microchannels and a Q<sup>4</sup>:Q<sup>3</sup> ratio of silicon atoms amounting to 6:4, which does not agree with the generally accepted ratio for magadiite of 2 to 3.<sup>26</sup> Moreover, the model contains [SiO<sub>4/2</sub>] tetrahedra in an extremely distorted geometry. As shown in the present study, the structure of magadiite is in fact very different and consists of dense silicate layers without any microchannels and having a Q<sup>4</sup>:Q<sup>3</sup> ratio of 10:4. The interlayer region of the structure of magadiite resembles channel-like voids occupied by bands of interconnected [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] octahedra and is nearly identical with the interlayer region of octosilicate (RUB-18, ilerite). This also is at variance with the model of Ide et al. which shows a nearly random arrangement of sodium ions between layers. It can be concluded that in this case of a rather complex structure it was not possible to arrive to the correct structure model by the PDF analysis, and a fundamentally wrong model was capable of yielding good agreement with the experimental PDF profile.

## CONCLUSIONS

Knowledge of the crystal structure is important to gain fundamental understanding of the synthesis mechanism and prospects to modify the as-made material. The results of the structure analysis provided a detailed description of the silicate layers and of the chemically active interlayer nanospace. The layer contains small rings and highly twisted 7- and 8-rings forming a dense, pyknosil-like unit which precludes diffusion of molecules along the stacking direction of layers. The inner surfaces are only accessible through the narrow interlayer region. The structural characterization of magadiite is necessary to identify the full potential of this material to act as a precursor for the transformation into commercially useful materials, e.g., efficient microporous catalysts or adsorbents. In particular, the location of the silanol/siloxy groups within the structure is important, since these groups are the reactive centers used for

modifying the layered precursor by condensation, pillaring, grafting, and other techniques.

Moreover, the sites occupied by Al in the [Al]-magadiite catalyst and the lack of low-aluminum analogues can now be explained by the structural characteristics of lamella, while it allows the study of synthetic strategies to use specific sites within the framework. The structure determination of magadiite may prompt simulation and machine learning studies aiming at the optimization of synthesis conditions. Metastable phases like magadiite form via kinetically controlled pathways. A definite correlation of synthesis parameters like chemical composition of the reaction mixture, heating time, heating temperature, or added templates and the products being formed is often impossible. Therefore, the evaluation of the energy landscape is helpful to identify attainable crystalline layered silicates for a given set of synthesis conditions.

The mystery of the structure of magadiite has finally been solved. The structure reported here, the adapted synthesis, and the ammonia-based titration will have a huge impact on the research of hybrid organic–inorganic nanocomposites based on magadiite, related layered silicates, and zeolite-like materials.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.1c00107>.

3D electron diffraction; SEM micrographs; DTA and TG curves; Reconstructed sections *h0l*, *0kl*, and *hk0* of Na-magadiite and NH<sub>4</sub>-magadiite; Plot of the Pawley fit of Na-magadiite (left) and NH<sub>4</sub>-magadiite; Plot of the corrected orientation angles; Comparison of PXRD patterns; Plot of Rietveld refinement; Structures; Crystallographic tables (PDF)

X-ray crystallographic data for Na-magadiite with protons, without protons, and NH<sub>4</sub>-magadiite (CIF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

**Heloise O. Pastore** – *Micro and Mesoporous Molecular Sieves Group, Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas, SP 13083-970, Brazil*; [orcid.org/0000-0001-8452-7624](https://orcid.org/0000-0001-8452-7624); Email: [lolly@unicamp.br](mailto:lolly@unicamp.br)

**Bernd Marler** – *Departure of Geology, Mineralogy and Geophysics, Ruhr University Bochum, D 44801 Bochum, Germany*; [orcid.org/0000-0003-3769-3595](https://orcid.org/0000-0003-3769-3595); Email: [bernd.marler@rub.de](mailto:bernd.marler@rub.de)

### Authors

**Yaşar Krysiak** – *Institute of Inorganic Chemistry and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg University, D 55128 Mainz, Germany*; *Department of Structure Analysis, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, CZ-17000 Prague, Czech Republic*; [orcid.org/0000-0001-9314-8394](https://orcid.org/0000-0001-9314-8394)

**Marcel Maslyk** – *Institute of Inorganic Chemistry and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg University, D 55128 Mainz, Germany*

**Bruna Nádia Silva** – *Group of Physical Chemistry of Solids and Interfaces, Department of Chemistry, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG CEP-36036-900, Brazil*

**Sergi Plana-Ruiz** – *Department of Materials and Geoscience, Technische Universität Darmstadt, D-64287 Darmstadt, Germany*; LENS, MIND/IN2UB, Engineer department:

Electronics section, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain

**Hipassia M. Moura** – Micro and Mesoporous Molecular Sieves Group, Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas, SP 13083-970, Brazil; [orcid.org/0000-0002-2432-6748](https://orcid.org/0000-0002-2432-6748)

**Erica O. Munsignatti** – Micro and Mesoporous Molecular Sieves Group, Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas, SP 13083-970, Brazil

**Viviane S. Vaiss** – Group of Physical Chemistry of Solids and Interfaces, Department of Chemistry, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG CEP-36036-900, Brazil

**Ute Kolb** – Institute of Inorganic Chemistry and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg University, D 55128 Mainz, Germany; Department of Materials and Geoscience, Technische Universität Darmstadt, D-64287 Darmstadt, Germany

**Wolfgang Tremel** – Institute of Inorganic Chemistry and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg University, D 55128 Mainz, Germany; [orcid.org/0000-0002-4536-994X](https://orcid.org/0000-0002-4536-994X)

**Lukáš Palatinus** – Department of Structure Analysis, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, CZ-17000 Prague, Czech Republic

**Alexandre Amaral Leitão** – Group of Physical Chemistry of Solids and Interfaces, Department of Chemistry, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG CEP-36036-900, Brazil; [orcid.org/0000-0002-1439-486X](https://orcid.org/0000-0002-1439-486X)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.chemmater.1c00107>

### Author Contributions

Y.K. carried out the 3D ED data collection, assisted by S.P.-R. and U.K., data reconstruction and structure determination of NH<sub>4</sub>-magadiite, assisted by L.P. (dynamical refinement) and final Rietveld refinement of Na-magadiite. M.M. developed the ammonia-assisted titration to prepare NH<sub>4</sub>-magadiite. H.M.M. and E.C.O.M. were responsible for the syntheses and characterization of samples in this work. V.S.V. contributed in this work with reduction of unit cell of Na-magadiite, geometry optimization, and calculation of NMR parameters. B.N.N.S. carried out recovery process to initial model, structural analyses of interlayer region of Na-Magadiite, and electronic properties. The DFT study of vibrational modes was performed by A.A.L. H.O.P., B.M., and U.K. were involved in the conception, strategy, and supervising of the work respectively on synthesis, Rietveld analysis, and 3D ED, as well as guaranteeing financial support and revision of the written document.

### Funding

Stipendienstiftung Rheinland-Pfalz and Forschung und Technologietransfer Universität Mainz (YK) National Council for Research and Technology, CNPq, Brazil (BNNS, VSV, HMM, AAL, HOP, 309729/2017–3) Czech Science Foundation (project number 19–08032S) Foundation for Research in the State of Minas Gerais (FAPEMIG, CEX APQ 02191/2017), Brazil Foundation for Research in the State of São Paulo (FAPESP 14/06942–0), Brazil.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

Y.K. is very grateful to the Stipendienstiftung Rheinland-Pfalz and Forschung und Technologietransfer Universität Mainz for financial support. B.N.N.S., V.S.V., H.M.M., A.A.L., and H.O.P. thank to the National Council for Research and Technology (CNPq productivity grant for AAL and HOP and research grant process 309729/2017-3 for fellowships). This research was supported by the Czech Science Foundation (project number 19-08032S), by the Foundation for Research in the State of Minas Gerais (FAPEMIG, CEX APQ 02191/2017), and by the Foundation for Research in the State of São Paulo (FAPESP 14/06942-0), Brazil. The National Center for High Performance Data Processing (CENAPAD-SP, Brazil) is acknowledged for the computation facilities.

### DEDICATION

In memoriam of Dr. Fernando Junior Quites.

### REFERENCES

- (1) Eugster, H. P. Hydrous Sodium Silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of Bedded Chert. *Science* **1967**, *157* (3793), 1177–1180.
- (2) McCulloch, L. A New Highly Silicious Soda—Silica Compound. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (10), 2453–2456.
- (3) Beneke, K.; Lagaly, G. Kanemite–Innercrystalline Reactivity and Relations to Other Sodium Silicates. *Am. Mineral.* **1977**, *62* (7–8), 763–771.
- (4) Sheppard, R. A.; Gude, A. J.; Hay, R. L.; Makatite. A New Hydrous Sodium Silicate Mineral from Lake Magadi, Kenya. *Am. Mineral.* **1970**, *55*, 358–366.
- (5) Beneke, K.; Lagaly, G. Kenyaite: Synthesis and Properties. *Am. Mineral.* **1983**, *68* (7–8), 818–826.
- (6) Marler, B.; Gies, H. Hydrous Layer Silicates as Precursors for Zeolites Obtained through Topotactic Condensation: A Review. *Eur. J. Mineral.* **2012**, *24* (3), 405–428.
- (7) Sirinakorn, T.; Imwiset, K.; Bureekaew, S.; Ogawa, M. Inorganic Modification of Layered Silicates toward Functional Inorganic-Inorganic Hybrids. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *153*, 187–197.
- (8) Lagaly, G.; Beneke, K. Magadiite and H-Magadiite: I. Sodium Magadiite and Some of Its Derivatives. *Am. Mineral.* **1975**, *60*, 642–649.
- (9) Lagaly, G.; Beneke, K.; Weiss, A. Magadiite and H-Magadiite. 2. H-Magadiite and Its Intercalation Compounds. *Am. Mineral.* **1975**, *60* (7–8), 650–658.
- (10) Pastore, H. O.; Munsignatti, M.; Mascarenhas, A. J. S. One-Step Synthesis of Alkyltrimethylammonium-Intercalated Magadiite. *Clays Clay Miner.* **2000**, *48* (2), 224–229.
- (11) Wang, S.-F.; Lin, M.-L.; Shieh, Y.-N.; Wang, Y.-R.; Wang, S.-J. Organic Modification of Synthesized Clay-Magadiite. *Ceram. Int.* **2007**, *33* (4), 681–685.
- (12) Vieira, R. B.; Pastore, H. O. Polyethylenimine-Magadiite Layered Silicate Sorbent for CO<sub>2</sub> Capture. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (4), 2472–2480.
- (13) Vieira, R. B.; Pastore, H. O. Soft-Pillared@Magadiite: Influence of the Interlayer Space and Amine Type on CO<sub>2</sub> Adsorption. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (9), 3102–3111.
- (14) Ge, M.; Cao, L.; Du, M.; Hu, G.; Jahangir Alam, S.M. Competitive Adsorption Analyses of a Pure Magadiite and a New Silylated Magadiite on Methylene Blue and Phenol from Related Aqueous Solution. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *217*, 393.
- (15) Paz, G. L.; Munsignatti, E. C. O.; Pastore, H. O. Novel Catalyst with Layered Structure: Metal Substituted Magadiite. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *422*, 43–50.
- (16) Wang, Q.; Zhang, Y.; Zheng, J.; Wang, Y.; Hu, T.; Meng, C. Metal Oxide Decorated Layered Silicate Magadiite for Enhanced Properties: Insight from ZnO and CuO Decoration. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (13), 4303–4316.



- (17) Ge, M.; Tang, W.; Du, M.; Liang, G.; Hu, G.; Jahangir Alam, S. M. Research on 5-Fluorouracil as a Drug Carrier Materials with Its in Vitro Release Properties on Organic Modified Magadiite. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2019**, *130*, 44–53.
- (18) Mokhtar, A.; Bennabi, F.; Abdelkrim, S.; Sardi, A.; Boukoussa, B.; Souna, A.; Bengueddach, A.; Sassi, M. Evaluation of Intercalated Layered Materials as an Antimicrobial and Drug Delivery System: A Comparative Study. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2020**, *96*, 353.
- (19) Zhang, S.; Lv, T.; Feng, Z.; Liu, X.; Li, X.; Wang, Y.; Meng, C. Seed-Assisted Synthesis of Zeolite Beta from Solid-State Conversion of Magadiite and an Investigation on the Crystallization Mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 18824.
- (20) Schwieger, W.; Heidemann, D.; Bergk, K.-H. High-Resolution Solid-State Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Studies of Synthetic Sodium Silicate Hydrates. *Rev. chim. minér* **1985**, *22* (5), 639–650.
- (21) Garces, J. M.; Rocke, S. C.; Crowder, C. E.; Hasha, D. L. Hypothetical Structures of Magadiite and Sodium Octosilicate and Structural Relationships between the Layered Alkali Metal Silicates and the Mordenite- and Pentasil-Group Zeolites. *Clays Clay Miner.* **1988**, *36* (5), 409–418.
- (22) Brandt, A.; Schwieger, W.; Bergk, K.-H.; Grabner, P.; Porsch, M. Structure and Properties of Na-Magadiite Dependent on Temperature. *Cryst. Res. Technol.* **1989**, *24* (1), 47–54.
- (23) Ide, Y.; Tominaka, S.; Kono, H.; Ram, R.; Machida, A.; Tsunoji, N. Zeolitic Intralayer Microchannels of Magadiite, a Natural Layered Silicate, to Boost Green Organic Synthesis. *Chemical Science* **2018**, *9* (46), 8637–8643.
- (24) Brindley, G. W. Unit Cell of Magadiite in Air, in Vacuo, and under Other Conditions. *Am. Mineral.* **1969**, *54* (11–12), 1583–1591.
- (25) Eypert-Blaison, C.; Michot, L. J.; Humbert, B.; Pelletier, M.; Villieras, F. Hydration Water and Swelling Behavior of Magadiite. The H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup> Exchanged Forms. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (3), 730–742.
- (26) Almond, G. G.; Harris, R. K.; Franklin, K. R. A Structural Consideration of Kanemite, Octosilicate, Magadiite and Kenyaite. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (4), 681–687.
- (27) Li, Y.; Yu, J. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (14), 7268–7316.
- (28) Huang, Y.; Jiang, Z.; Schwieger, W. Vibrational Spectroscopic Studies of Layered Silicates. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (5), 1210–1217.
- (29) Gemmi, M.; Mugnaioli, E.; Gorelik, T. E.; Kolb, U.; Palatinus, L.; Boullay, P.; Hovmöller, S.; Abrahams, J. P. 3D Electron Diffraction: The Nanocrystallography Revolution. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5* (8), 1315–1329.
- (30) Kolb, U.; Krysiak, Y.; Plana-Ruiz, S. Automated Electron Diffraction Tomography – Development and Applications. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2019**, *75* (4), 463–474.
- (31) Zou, Z.; Bertinetti, L.; Hood, M. A.; Sun, C.; Polishchuk, I.; Pokroy, B.; Mahamid, J.; Politi, Y.; Weiner, S.; Werner, P.; Bette, S.; Dinnebier, R.; Kolb, U.; Zolotoyabko, E.; Fratzl, P. A Hydrated Crystalline Calcium Carbonate Phase: Calcium Carbonate Hemihydrate. *Science* **2019**, *363*, 396.
- (32) Clabbers, M. T. B.; Gruene, T.; Parkhurst, J. M.; Abrahams, J. P.; Waterman, D. G. Electron Diffraction Data Processing with DIALS. *Acta Cryst. D, Acta Cryst. Sect D, Acta Crystallogr. D, Acta Crystallogr. Sect D, Acta Crystallogr. D Struct Biol, Acta Crystallogr. Sect D Struct Biol.* **2018**, *74* (6), 506–518.
- (33) Zhou, H.; Luo, F.; Luo, Z.; Li, D.; Liu, C.; Li, X. Programming Conventional Electron Microscopes for Solving Ultrahigh-Resolution Structures of Small and Macro-Molecules. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (17), 10996–11003.
- (34) Wang, B.; Zou, X.; Smeets, S. Automated Serial Rotation Electron Diffraction Combined with Cluster Analysis: An Efficient Multi-Crystal Workflow for Structure Determination. *IUCr* **2019**, *6* (5), 854–867.
- (35) Plana-Ruiz, S.; Krysiak, Y.; Portillo, J.; Alig, E.; Estradé, S.; Peiró, F.; Kolb, U. Fast-ADT: A Fast and Automated Electron Diffraction Tomography Setup for Structure Determination and Refinement. *Ultramicroscopy* **2020**, *211*, 112951.
- (36) Palatinus, L.; Jacob, D.; Cu villier, P.; Klementová, M.; Sinkler, W.; Marks, L. D. Structure Refinement from Precession Electron Diffraction Data. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2013**, *69* (2), 171–188.
- (37) Palatinus, L.; Brázda, P.; Boullay, P.; Perez, O.; Klementová, M.; Petit, S.; Eigner, V.; Zaarour, M.; Mintova, S. Hydrogen Positions in Single Nanocrystals Revealed by Electron Diffraction. *Science* **2017**, *355* (6321), 166–169.
- (38) Brázda, P.; Palatinus, L.; Babor, M. Electron Diffraction Determines Molecular Absolute Configuration in a Pharmaceutical Nanocrystal. *Science* **2019**, *364* (6441), 667–669.
- (39) Welberry, T. R.; Weber, T. One Hundred Years of Diffuse Scattering. *Crystallogr. Rev.* **2016**, *22* (1), 2–78.
- (40) Willhammar, T.; Sun, J.; Wan, W.; Oleynikov, P.; Zhang, D.; Zou, X.; Moliner, M.; Gonzalez, J.; Martínez, C.; Rey, F.; Corma, A. Structure and Catalytic Properties of the Most Complex Intergrown Zeolite ITQ-39 Determined by Electron Crystallography. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (3), 188–194.
- (41) Brázda, P.; Palatinus, L.; Drahokoupil, J.; Křížek, K.; Buřík, J. Calcium-Induced Cation Ordering and Large Resistivity Decrease in Pr<sub>0.3</sub>CoO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solids* **2016**, *96*, 10–16.
- (42) Krysiak, Y.; Barton, B.; Marler, B.; Neder, R. B.; Kolb, U. Ab Initio Structure Determination and Quantitative Disorder Analysis on Nanoparticles by Electron Diffraction Tomography. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2018**, *74* (2), 93–101.
- (43) Krysiak, Y.; Marler, B.; Barton, B.; Plana-Ruiz, S.; Gies, H.; Neder, R. B.; Kolb, U. New Zeolite-like RUB-5 and Its Related Hydrated Layer Silicate RUB-6 Structurally Characterized by Electron Microscopy. *IUCr* **2020**, *7* (3), 522–534.
- (44) Ventruti, G.; Mugnaioli, E.; Capitani, G.; Scordari, F.; Pinto, D.; Lausi, A. A Structural Study of Cyanotrichite from Dachang by Conventional and Automated Electron Diffraction. *Phys. Chem. Miner.* **2015**, *42* (8), 651–661.
- (45) Majzlan, J.; Palatinus, L.; Plášil, J. Crystal Structure of Fe<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)(HAsO<sub>4</sub>)(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, a Dehydration Product of Kaňkite. *Eur. J. Mineral.* **2016**, *28* (1), 63–70.
- (46) Mugnaioli, E.; Gorelik, T. E. Structure Analysis of Materials at the Order–Disorder Borderline Using Three-Dimensional Electron Diffraction. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2019**, *75* (4), 550–563.
- (47) Mugnaioli, E.; Lanza, A. E.; Bortolozzi, G.; Righi, L.; Merlini, M.; Cappello, V.; Marini, L.; Athanassiou, A.; Gemmi, M. Electron Diffraction on Flash-Frozen Cowlesite Reveals the Structure of the First Two-Dimensional Natural Zeolite. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6* (9), 1578–1586.
- (48) Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Diniz, R.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (33), 14133–14140.
- (49) Barbosa, A. C. de A.; Fonseca, C. G.; Wypych, F.; Leitão, A. A. Structural Analysis of Dehydrated Gibbsite-Based Layered Double Hydroxides Li–Al–X (X = F<sup>−</sup>, Cl<sup>−</sup>, Br<sup>−</sup>, I<sup>−</sup>, OH<sup>−</sup>, NO<sub>3</sub><sup>−</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2−</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>) by DFT Calculations. *New J. Chem.* **2020**, *1* DOI: 10.1039/C9NJ06454K.
- (50) Tavares, S. R.; Vaiss, V. S.; Wypych, F.; Leitão, A. A. Theoretical Study of the Anion Exchange Properties and the Thermal Decomposition of Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·22H<sub>2</sub>O and Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·22NH<sub>3</sub>. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *114*, 103–111.
- (51) Fonseca, C. G.; Vaiss, V. S.; Wypych, F.; Diniz, R.; Leitão, A. A. Structural and Thermodynamic Investigation of the Hydration-Dehydration Process of Na<sup>+</sup>-Montmorillonite Using DFT Calculations. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *143*, 212–219.
- (52) Moraes, P. I. R.; Tavares, S. R.; Vaiss, V. S.; Leitão, A. A. Investigation on Sustainable Phosphate Release in Agriculture: Structural and Thermodynamic Study of Stability, Dehydration and

- Anionic Exchange of Mg-Al-HPO<sub>4</sub> Layered Double Hydroxide by DFT Calculations. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *162*, 428–434.
- (53) Moraes, P. I. R.; Wypych, F.; Leitão, A. A. DFT Study of Layered Double Hydroxides with Cation Exchange Capacity: (A+(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>)-[M<sub>62</sub>+Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]-6H<sub>2</sub>O (M<sub>2+</sub> = Mg, Zn and A<sub>+</sub> = Na, K). *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (15), 9838–9845.
- (54) Tavares, S. R.; Moraes, P. I. R.; Capaz, R. B.; Leitão, A. A. Novel 2D Materials from Exfoliation of Layered Hydroxide Salts: A Theoretical Study. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *483*, 762–771.
- (55) Silva, B. N. N.; Tavares, S. R.; Leitao, A. A. Exfoliation of Zirconium Aminophosphonates: Investigation into Their Electronic Structures by Ab Initio Calculations. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 10111.
- (56) Tavares, S. R.; Nakagaki, S.; Wypych, F.; Leitão, A. A. Ab Initio Simulations of the Intercalation of Iron(III) Porphyrinates in Zn<sub>2</sub>Al-LDH: Structural Analysis and Evaluation of Their Basic and Acid Sites. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *143*, 220–226.
- (57) Nangoi, I. M.; Faro, A. C.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. Direct Comparison among the Formation of Terephthalate- and Carbonate-Intercalated Mg-Al-LDH: The Influence of the High Aluminum Content. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *151*, 194–200.
- (58) Mugnaioli, E.; Gorelik, T.; Kolb, U. Ab-Initio Structure Solution from Electron Diffraction Data Obtained by a Combination of Automated Diffraction Tomography and Precession Technique. *Ultramicroscopy* **2009**, *109* (6), 758–765.
- (59) Kolb, U.; Gorelik, T.; Kübel, C.; Otten, M. T.; Hubert, D. Towards Automated Diffraction Tomography: Part I - Data Acquisition. *Ultramicroscopy* **2007**, *107* (6–7), 507–513.
- (60) Vincent, R.; Midgley, P. A. Double Conical Beam-Rocking System for Measurement of Integrated Electron Diffraction Intensities. *Ultramicroscopy* **1994**, *53* (3), 271–282.
- (61) Kolb, U.; Mugnaioli, E.; Gorelik, T. E. Automated Electron Diffraction Tomography - a New Tool for Nano Crystal Structure Analysis. *Cryst. Res. Technol.* **2011**, *46* (6), 542–554.
- (62) Palatinus, L.; Brázda, P.; Jelínek, M.; Hrdá, J.; Steciuk, G.; Klementová, M. Specifics of the Data Processing of Precession Electron Diffraction Tomography Data and Their Implementation in the Program PETS2.0. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2019**, *75* (4), 512–522.
- (63) Burla, M. C.; Caliendo, R.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Mallamo, M.; Mazzone, A.; Polidori, G. Crystal Structure Determination and Refinement via SIR2014. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48* (1), 306–309.
- (64) Doyle, P. A.; Turner, P. S. Relativistic Hartree–Fock X-Ray and Electron Scattering Factors. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **1968**, *24* (3), 390–397.
- (65) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, *229* (5), 345–352.
- (66) Palatinus, L.; Petříček, V.; Corrêa, C. A. Structure Refinement Using Precession Electron Diffraction Tomography and Dynamical Diffraction: Theory and Implementation. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71* (2), 235–244.
- (67) Palatinus, L.; Corrêa, C. A.; Steciuk, G.; Jacob, D.; Roussel, P.; Boullay, P.; Klementová, M.; Gemmi, M.; Kopeček, J.; Domeneghetti, M. C.; Cámara, F.; Petříček, V. Structure Refinement Using Precession Electron Diffraction Tomography and Dynamical Diffraction: Tests on Experimental Data. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2015**, *71* (6), 740–751.
- (68) Rodriguez-Carvajal, J. *FullProf: A Program for Rietveld Refinement and Profile Matching Analysis of Complex Powder Diffraction Patterns - Version 7.30*; ILL, Grenoble, France, 2020. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>.
- (69) Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Corso, A. D.; Gironcoli, S. de; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougousis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulatto, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21* (39), 395502.
- (70) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871.
- (71) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.
- (72) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (73) Vanderbilt, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1990**, *41* (11), 7892–7895.
- (74) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.
- (75) Pickard, C. J.; Mauri, F. All-Electron Magnetic Response with Pseudopotentials: NMR Chemical Shifts. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63* (24), 245101.
- (76) Yates, J. R.; Pickard, C. J.; Mauri, F. Calculation of NMR Chemical Shifts for Extended Systems Using Ultrasoft Pseudopotentials. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76* (2), No. 024401.
- (77) Charpentier, T.; Ispas, S.; Profeta, M.; Mauri, F.; Pickard, C. J. First-Principles Calculation of <sup>17</sup>O, <sup>29</sup>Si, and <sup>23</sup>Na NMR Spectra of Sodium Silicate Crystals and Glasses. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (13), 4147–4161.
- (78) Koller, H.; Engelhardt, G.; Kentgens, A. P. M.; Sauer, J. <sup>23</sup>Na NMR Spectroscopy of Solids: Interpretation of Quadrupole Interaction Parameters and Chemical Shifts. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (6), 1544–1551.
- (79) Hayashi, S.; Ueda, T.; Hayamizu, K.; Akiba, E. NMR Study of Kaolinite. I. <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, and <sup>1</sup>H Spectra. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (26), 10922–10928.
- (80) Cadars, S.; Guégan, R.; Garaga, M. N.; Bourrat, X.; Le Forestier, L.; Fayon, F.; Huynh, T. V.; Allier, T.; Nour, Z.; Massiot, D. New Insights into the Molecular Structures, Compositions, and Cation Distributions in Synthetic and Natural Montmorillonite Clays. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (22), 4376–4389.
- (81) Marchetti, A.; Jehle, S.; Felletti, M.; Knight, M. J.; Wang, Y.; Xu, Z.-Q.; Park, A. Y.; Otting, G.; Lesage, A.; Emsley, L.; Dixon, N. E.; Pintacuda, G. Backbone Assignment of Fully Protonated Solid Proteins by <sup>1</sup>H Detection and Ultrafast Magic-Angle-Spinning NMR Spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (43), 10756–10759.
- (82) Blumberg, J. G.; Schleyer, W. L. Current Regulatory Status of Soluble Silicates, In Soluble Silicates. *ACS Symp. Ser.* **1982**, *194*, 31.
- (83) Superti, G. B.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; Bordo, A.; Bisio, C.; Marchese, L. Aluminum Magadiite: An Acid Solid Layered Material. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (17), 4300–4315.
- (84) David, W. I. F.; Shankland, K.; van de Streek, J.; Pidcock, E.; Motherwell, W. D. S.; Cole, J. C. DASH: A Program for Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39* (6), 910–915.
- (85) Markvardsen, A. J.; Shankland, K.; David, W. I. F.; Johnston, J. C.; Ibberson, R. M.; Tucker, M.; Nowell, H.; Griffin, T. ExtSym: A Program to Aid Space-Group Determination from Powder Diffraction Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41* (6), 1177–1181.
- (86) Palatinus, L.; Chapuis, G. SUPERFLIP – a Computer Program for the Solution of Crystal Structures by Charge Flipping in Arbitrary Dimensions. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40* (4), 786–790.
- (87) Stokes, H. T.; Hatch, D. M. FINDSYM: Program for Identifying the Space-Group Symmetry of a Crystal. *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38* (1), 237–238.
- (88) Almeida, R. K. S.; Paz, G. L.; Báfero, G. B.; Pastore, H. O. Properties of Layered [Al]- and [V,Al]-Magadiite Catalysts as Revealed by Ethanol Dehydration. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *284*, 1–9.
- (89) Almond, G. G. *A Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrous Layer Silicates*; Doctoral thesis; Durham University, 1995.

(90) Muraishi, H. Crystallization of Silica Gel in Alkaline Solutions at 100 to 180 °C; Characterization of SiO<sub>2</sub>-Y by Comparison with Magadiite. *Am. Mineral.* **1989**, *74* (9–10), 1147–1151.

(91) Sassi, M.; Miehé-Brendlé, J.; Patarin, J.; Bengueddach, A. Na-Magadiite Prepared in a Water/Alcohol Medium: Synthesis, Characterization and Use as a Host Material to Prepare Alkyltrimethylammonium- and Si-Pillared Derivates. *Clay Miner.* **2005**, *40* (3), 369–378.

(92) Kosuge, K.; Tsunashima, A. Dispersion of H-Magadiite and H-Kenyaite Particles by Ion Exchange of H<sup>+</sup> with Alkali Ions. *Langmuir* **1996**, *12* (5), 1124–1126.

(93) Castillo, J. M.; Vlugt, T. J. H.; Dubbeldam, D.; Hamad, S.; Calero, S. Performance of Chiral Zeolites for Enantiomeric Separation Revealed by Molecular Simulation. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (50), 22207–22213.

(94) Xu, Z.-X.; Liu, L.; Zhang, J. Synthesis of Metal–Organic Zeolites with Homochirality and High Porosity for Enantioselective Separation. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (13), 6355–6357.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2022, 24, 14416

# The steps of thermal treatment of Na-magadiite: a computational study using *ab initio* DFT calculations†

Bruna Nádia N. Silva,<sup>a</sup> Heloíse O. Pastore<sup>b</sup> and Alexandre A. Leitão<sup>a\*</sup>

We investigated each of the successive transformations of this material using *ab initio* calculations based on DFT. Possible structures produced from three reaction steps of the thermal treatment were simulated. Thermodynamic analysis was performed to assess the energy stability of each reaction. The dehydration of the interlamellar region confirmed the selective loss of water molecules, with axial H<sub>2</sub>O being responsible for the first part of the mass loss experimentally observed in TG-DTA while the loss of equatorial H<sub>2</sub>O molecules is observed above 150 °C. The reactions of the proposed intermediates after dehydration indicated that the formation of a zeolite Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub> is thermodynamically unfavorable in relation to zeolite sodium silicate. Kinetic effects and new heat treatment protocols should be studied to improve the understanding of these materials. The final steps indicated that after the condensation of the layers, sodium silicate was formed together with quartz.

Received 15th March 2022,  
Accepted 12th May 2022

DOI: 10.1039/d2cp01245f

rsc.li/pccp

## 1 Introduction

Na-Magadiite, Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, a natural hydrous layered silicate from the same family as RUB-18 or ilerite,<sup>1</sup> kanemite<sup>2</sup> and kenyanite,<sup>3</sup> is formed by negatively charged layers with rings of syloxanes and silanol/silanolates groups, which are compensated by hydrated sodium cations in the interlayer region. Since it was discovered in 1967,<sup>4</sup> there have been extensive characterization studies in the literature (XRD, solid state <sup>29</sup>Si and <sup>23</sup>Na NMR, and FT-IR<sup>5–9</sup>); however, the structural elucidation of magadiite has remained unattended for decades. Recently, magadiite's crystallographic structure was solved by using a combination of 3D electron diffraction, Rietveld refinement, and DFT calculations.<sup>10</sup> The computational studies offered also a detailed description of H-bonds and interlayer interactions, and simulated NMR spectra were obtained in order to validate the experimental results.

Magadiite is widely known in the literature for providing a large family of functionalized materials even without a precise description of its crystalline structure. This silicate is able to expand its layers until delamination, increasing the access to

the interlamellar space, in important chemical reactions. Inorganic–organic hybrid magadiites proved to be promising in adsorption of toxic cations in aqueous solutions.<sup>11,12</sup> The attachment of polyamine to the organosilane magadiite produced an efficient adsorbent of CO<sub>2</sub> in gas mixtures.<sup>13</sup> Moreover, [Al]- and [Al,V]-magadiites presented Brønsted acid sites which could be used in catalytic reactions, with a good conversion in ethanol dehydration<sup>14</sup> and in selective hydrolysis of disaccharides.<sup>15</sup>

Similar to that of other layered silicates, the thermal decomposition of magadiites results in the formation of silica compounds and derivatives. Thermogravimetric analyses (TGA) reported in the literature indicated dehydration, with a loss of almost 13% mass, from room temperature to 200 °C, followed by decomposition of layers.<sup>10</sup> These characterization studies were important to allow the calculation of a number of water molecules coordinated with the sodium cation. Moreover, TGA corroborated the results of X-ray diffraction and FT-IR as a function of temperature, which were reported in other studies:<sup>16</sup> the XRD patterns of Na-magadiite showed crystallinity loss above 200 °C and the formation of cristobalite at 700 °C. In addition, increased temperatures caused changes in the wavenumber where H–O–H deformation in H<sub>2</sub>O appears, indicating that sodium cations are located in sites with different capacities/access to interact with water molecules.

During the thermal decomposition process, some intermediate phases can be formed whose structural characteristics depend on the adopted calcination conditions. The thermal evolution can thus provide more information on the stability and performance in catalysis, adsorption, ion exchange, and

<sup>a</sup> Group of Physical Chemistry of Solids and Interfaces, Department of Chemistry, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG CEP-36036-900, Brazil.  
E-mail: alexandre.leitao@ufjf.edu.br

<sup>b</sup> Micro and Mesoporous Molecular Sieves Group, Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas, SP 13083-970, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available: Characterization using XRD,<sup>29</sup> SiNMR, assignments of FT-IR, cell parameters and atomic positions of simulated compounds of this work. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2cp01245f>



other applications. In these cases, theoretical calculations can make a significant contribution, as shown in the studies on other hydrated layered materials. Thermodynamic studies using DFT calculations reported by Costa *et al.*<sup>17</sup> on layered double hydroxides (LDH) identified the behavior of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> anions after dehydration. In montmorillonites,<sup>18</sup> simulations of different hydration levels were compared with the experimental results. With  $\Delta G^\circ$  and  $\Delta H^\circ$  calculations as a function of temperature, the favorable positions of water molecules around the sodium cations in different geometries were identified.

In order to improve the information on the influence of water and sodium cations in the Na-magadiite decomposition, we investigated each one of the successive transformations of this material: the dehydration, layer condensation and total decomposition into quartz crystals. Some intermediate structures along the calcination path are proposed. The theoretical-experimental comparison of solid-state<sup>29</sup> Si NMR and FT-IR was performed, and the thermodynamic potentials were determined and associated with the thermal treatment.

## 2 Computational methodology

The crystallographic structure of hydrated Na-magadiite Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O was experimentally solved and their respective DFT-optimized model (using the PBE-GGA functional) has already been reported in previous work.<sup>10</sup> Then, a primitive unit cell, simulated from those data, was used to build all the other materials. The computational methodology was implemented in the QUANTUM ESPRESSO package<sup>19</sup> using density functional theory (DFT). Periodic boundary conditions were established using plane wave functions as a basis set.<sup>20,21</sup> The functional chosen with the exchange-correlation potential was PBE-GGA,<sup>22</sup> and their respective core electrons were treated with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials.<sup>23</sup> The Kohn–Sham orbitals were expanded using a kinetic energy cut-off of 55 Ry, and a *k*-point grid of 2 × 2 × 1 was used to sample the first Brillouin zone for all cells according to the Monkhorst–Pack method.<sup>24</sup> The simulated structures are composed of 144 atoms (hydrated Na-magadiite) to 96 atoms (dehydrated Na-magadiite). All figures of the DFT-optimized structures were obtained using the Xcrysden program.

The thermodynamic potentials and entropy were obtained by vibrational modes of phonon calculations at the  $\Gamma$ -point, using the harmonic approximation by density functional perturbation theory (DFPT).<sup>25,26</sup> As calculated in many previous studies for solid layered materials,<sup>17,27–29</sup> the Gibbs free energy ( $G_{\text{solid}}$ ), the enthalpy ( $H_{\text{solid}}$ ) and entropy ( $S_{\text{solid}}$ ) of magadiites were obtained using the following approximations in the solid state:

$$G_{\text{solid}}(T) = H_{\text{solid}}(T) - TS_{\text{solid}}(T) \quad (1)$$

$$H_{\text{solid}}(T) = U + PV = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZPE}} + E_{\text{vib}}(T) + PV \quad (2)$$

$$S_{\text{solid}}(T) = S_{\text{vib}}(T) \quad (3)$$

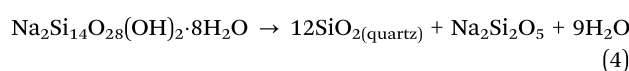
where  $E_{\text{elec}}$ ,  $E_{\text{ZPE}}$ ,  $E_{\text{vib}}(T)$ , and  $S_{\text{vib}}(T)$  are the total electronic energy at 0 K, the zero-point energy, and the vibrational

contributions to the enthalpy and entropy, respectively. In the case of enthalpy (eqn (2)), the contribution of the PV in the solid state is small enough to be neglected.

The <sup>23</sup>Na and <sup>29</sup>Si NMR parameters were calculated using the Gauge Including Projector Augmented Wave (GIPAW) approach.<sup>30,31</sup> The isotropic chemical shielding ( $\sigma_{\text{iso}}$ ) was used to compare with the isotropic chemical shift ( $\delta_{\text{iso}}$ ), according to the standard expression:  $\delta_{\text{iso}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{iso}}$ . The  $\sigma_{\text{ref}}$  is measured using a number of reference compounds reported in the literature (Table S1, ESI<sup>†</sup>), as already used in previous DFT studies,<sup>10,18</sup> and the equations were found by linear regression (Fig. S1, ESI<sup>†</sup>):  $\delta_{\text{iso}} = 552.95 - 1.004 \sigma_{\text{calc}}$  for the <sup>23</sup>Na nucleus and  $\delta_{\text{iso}} = 293.58 - 0.8685 \sigma_{\text{calc}}$  for <sup>29</sup>Si nucleus.

## 3 Results and discussion

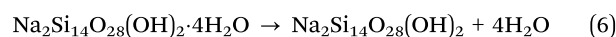
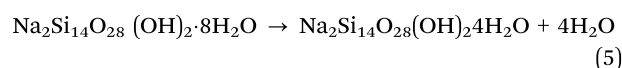
According to experimental reports,<sup>10,16</sup> the total thermal treatment of Na-magadiite led to the formation of quartz and sodium silicate, as shown in the following chemical reaction:



The standard thermodynamic potentials for this reaction were calculated as a function of temperature (Fig. S2, ESI<sup>†</sup>). As expected, the graphs indicated spontaneous ( $\Delta G^\circ < 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Fig. S2a, ESI<sup>†</sup>) and endothermic ( $\Delta H^\circ > 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Fig. S2b, ESI<sup>†</sup>) reactions from 200 °C to 1200 °C, due to the loss of mass of the material and the formation of smaller structures with increasing temperatures. Thus, this chemical reaction was analyzed in three steps: (i) a release of sodium coordinated water in the interlayer region, (ii) elimination of water molecules through the condensation of the silanol groups, *i.e.*, dehydroxylation, and (iii) final recrystallization into quartz.

### 3.1 First step: release of water molecules coordinated to sodium cations

The first step was separated into two reactions, as shown below:



The geometry optimized structures for reagents and products of eqn (5) and (6) are shown in Fig. 1. Initially, axial water molecules were removed from hydrated Na-magadiite (Fig. 1a), leading to a structure with the formula Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Fig. 1b). According to Krysiak *et al.*,<sup>10</sup> weaker hydrogen bonds between axially coordinated water molecules and siloxane groups in the layers indicated that these water molecules can be removed more quickly than equatorial ones by heating. For this reason, a step-by-step dehydration process was simulated. Afterwards, the elimination of equatorial water molecules was performed to obtain a dehydrated model Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub> (Fig. 1c).

The optimized parameters are displayed in Table 1 and the simulated XRD patterns are plotted in Fig. 2, along with the



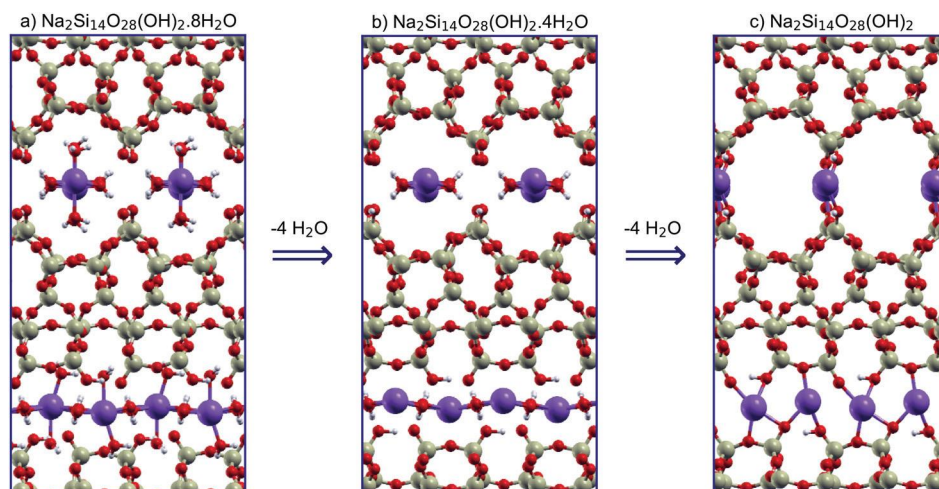


Fig. 1 Overview of optimized models of (a)  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and (c)  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ .

Table 1 Structural parameters of optimized models of Na-magadiite

| Structure   | $a$ (Å)                | $b$ (Å)                | $c$ (Å)                  | $d(001)$ (Å)             | $\alpha$ (°)               | $\beta$ (°)              | $\gamma$ (°)             |
|---|------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 7.29/7.31 <sup>a</sup> | 7.29/7.30 <sup>a</sup> | 37.68/37.86 <sup>a</sup> | 15.43/15.47 <sup>a</sup> | 108.04/107.99 <sup>a</sup> | 60.32/60.37 <sup>a</sup> | 92.29/92.28 <sup>a</sup> |
| $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 7.30                   | 7.30                   | 36.83                    | 14.90                    | 108.51                     | 59.57                    | 92.19                    |
| $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$                           | 7.33                   | 7.33                   | 36.74                    | 14.77                    | 109.00                     | 59.13                    | 92.86                    |

<sup>a</sup> Ref. 10.

experimental XRD pattern of hydrated Na-magadiite.<sup>10</sup> As expected, the parameters  $a$  and  $b$  and angles did not show significant changes for all layered models, but there was a reduction in the basal spacing of, approximately, 0.66 Å upon dehydration of Na-magadiite. This change was responsible for the displacement of basal spacing peaks, from  $2\theta = 5.72^\circ$  ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) to  $2\theta = 5.98^\circ$  ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ ). A slight displacement of the other main peaks between  $2\theta = 20$  and  $32^\circ$ , which correspond to planes from  $d(004)$  to  $d(0010)$  (Table S2, ESI<sup>†</sup>), also occurred by the change of the interlayer region. According to Superti *et al.*,<sup>16</sup> the experimental high-

temperature *in situ* XRD pattern of Na-magadiite shows, between 273 K and 673 K, that the  $d(001)$  peaks shifted from  $5.76^\circ$  to  $7.60^\circ$  in  $2\theta$ , and disappearance of some peaks between  $25^\circ$  and  $30^\circ$  in  $2\theta$  was noted. Some of these assignments are written in Table S3 (ESI<sup>†</sup>). Then, the complete loss of the hydration sphere of sodium cations causes its translation towards the silanolate groups on the surface of the layers, affecting this region of the diffractogram.

The Gibbs free energies and the enthalpies of reactions eqn (5) and (6), between 0 °C and 250 °C, are plotted in Fig. 3. As can be seen, the elimination of water molecules axially coordinated becomes spontaneous (Fig. 3a) from 32 °C onwards. In contrast, the loss of water molecules in equatorial positions is only observed from 157 °C on. Furthermore, the endothermic curves (Fig. 3b) for both reactions showed an energy variation of 115  $\text{kJ mol}^{-1}$ . While the enthalpy of the first reaction was close to 160  $\text{kJ mol}^{-1}$ , the dehydration of eqn (6) occurs with  $\Delta H$  close to 275  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Contrarily, the electronic desorption energies of each dehydration step were calculated using the PBE and PBE-D3 methods (Table S4, ESI<sup>†</sup>). The comparison showed that the use of long-range forces overestimated the electronic energies by more than, approximately, 90  $\text{kJ mol}^{-1}$ . This contribution was included in the thermodynamics potential and the Gibbs free energy and enthalpy (Fig. S3, ESI<sup>†</sup>) indicated that the dehydration steps started at 200 °C. The use of D3 correction in solids with many H-bonds reported in the literature had already shown this trend, particularly when there is a sublimation process.<sup>32,33</sup> In addition, the experimental results of thermogravimetry (TG) and differential thermal

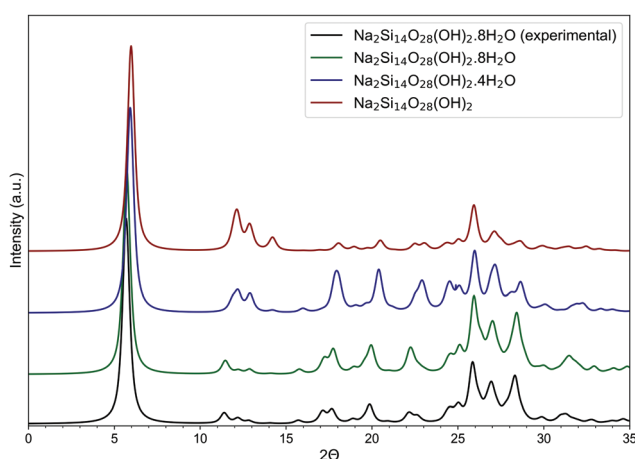


Fig. 2 Experimental<sup>a</sup> and simulated XRD patterns of hydrated and dehydrated Na-magadiites. <sup>a</sup>Ref. 10.

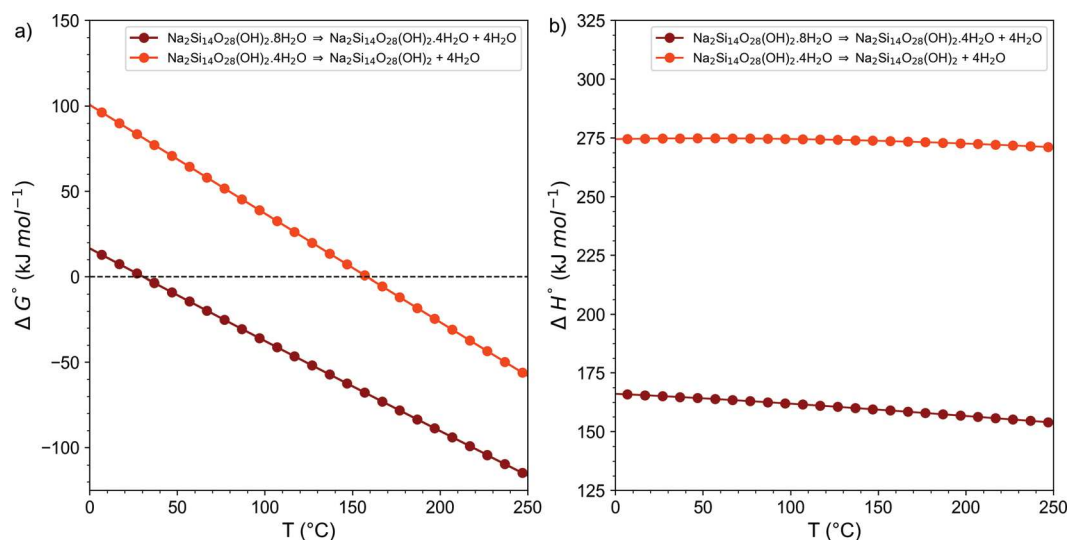


Fig. 3 (a) Gibbs free energy and (b) enthalpy of the dehydration reactions of Na-magadiite as a function of temperature.

analysis (DTA) of Na-magadiite presented different mass curves and two distinct endothermic peaks from 0° to 200 °C.<sup>10</sup> Therefore, the comparison between theoretical (with PBE functionals) and experimental data was in good agreement, where equatorial and axial water molecules can be removed separately: the first mass losses in dehydration are related to axial positions while the last part corresponds to the equatorial ones.

Table 2 shows the calculated NMR parameters of <sup>23</sup>Na and <sup>29</sup>Si nuclei. In the case of a sodium nucleus, a theoretical-experimental comparison of hydrated Na-magadiite was already reported in previous work. In hydrated Na-magadiite a narrow peak close to 0.0 ppm was observed even in the presence of some distortion of Na-water angles in the octahedral Na coordination.<sup>10</sup> As expected, removing water molecules caused the increase of the quadrupolar constant (Cq) from 1.38 MHz and 1.49 MHz (Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) to 7.06 MHz (Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) and 6.50 MHz (Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>). The variation was also noted in the chemical shielding ( $\delta_{\text{iso}}$ ) upon dehydration. Hence, the convolution of the signals should lead to experimental spectra with larger peaks when hydrated samples are thermally treated.

In the case of silicon nuclei, NMR simulation shows two chemical shifts for Q<sup>3</sup> sites and five  $\delta_{\text{iso}}$  from Q<sup>4</sup> sites. The convoluted spectra (Fig. S4, ESI†) are displayed using a line broadening of 120 Hz. The displacements of Q<sup>3</sup> signals upon

dehydration are caused by changes in the interlamellar region. When partial dehydration occurs, the interlamellar distances decrease and the Q<sup>3</sup> peaks shift from *ca.* -97 ppm (Fig. S3a, ESI†) to -94 ppm (Fig. S3b, ESI†). Then, the presence of Si-O<sup>-</sup>...Na<sup>+</sup>...O-Si ionic interaction in the dehydrated Na-magadiite leads to a new displacement of the Q<sup>3</sup> signal to -96 ppm. For Q<sup>4</sup> sites, the loss of hydrogen bonds caused by the removal of axially coordinated water molecules led to the approximation of Q<sup>4</sup> sites and a spectrum with narrower peaks for Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and then Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O.

The hydrogen bonds of hydrated Na-magadiite have been described recently.<sup>10</sup> Contrarily, dehydrated Na-magadiite does not have any hydrogen bonds, and the electrostatic interaction between the sodium cation and silanol/silanolate groups of the layers led to silicon sites of -116 ppm. The broader experimental spectrum reported in other studies<sup>34</sup> can be explained by dynamic effects related to rotational movements and intermolecular interaction of water molecules coordinated to sodium cations, which are energetically minimized by the geometry optimization on DFT calculations. Differences between theoretical and experimental broadening are caused mainly because experimental data have promediation of signals from energetically near structures while the simulations were using only one optimized structure. The broadening of electric field gradient (EFG) could be better described using an average configuration

Table 2 Calculated NMR parameters of <sup>29</sup>Si and <sup>23</sup>Na nuclei of magadiites

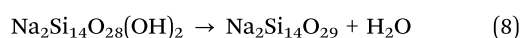
| Structure   | <sup>29</sup> Si<br>$\delta_{\text{iso}}$                     | <sup>23</sup> Na<br>$\delta_{\text{iso}}$ | Cq                                     | $\eta$                                 |
|---|---|---|--|--|
| Na <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>28</sub> (OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O | -96.87, -98.39<br>-105.90, -108.67, -109.92, -111.90, -112.66 | 0.29 <sup>a</sup><br>0.81 <sup>a</sup>    | 1.38 <sup>a</sup><br>1.49 <sup>a</sup> | 0.68 <sup>a</sup><br>0.93 <sup>a</sup> |
| Na <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>28</sub> (OH) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O | -94.34, -94.70<br>-106.57, -108.41, -110.79, -111.10, -111.53 | -7.49<br>-7.59                            | 7.06<br>7.05                           | 0.26<br>0.26                           |
| Na <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>28</sub> (OH) <sub>2</sub>                    | -96.71, -96.83<br>-107.74, -109.17, -109.24, -110.27, -116.26 | 2.26<br>2.06                              | 6.51<br>6.49                           | 0.93<br>0.92                           |

<sup>a</sup> Ref. 10.

of a probability distribution of intermolecular distances, which can be obtained by molecular dynamics (MD) calculations, as shown in recent studies.<sup>35,36</sup> Although chemical shifts had good agreement with the experimental data, a combination of DFT and MD calculations could offer better fits in the theoretical spectra.

### 3.2 Second step: layer condensation

The second stage of decomposition involved the condensation of hydroxyl layered groups from dehydrated Na-magadiite. In this case, the behavior of Na<sup>+</sup> was proposed and optimized in two intermediates (Fig. 4a), maintaining a porous structure. First, what is called a zeolite model affording Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub> was built through the removal of NaOH, and is then transformed into sodium oxide and water at high temperatures (eqn (7)) (Fig. 4a). The second model was the formation of a zeolitic sodium silicate, Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>, and water as products (eqn (8)) (Fig. 4b).



The optimized parameters of these models are displayed in Table 3 and the simulated XRD patterns are provided in Fig. S5 (ESI<sup>†</sup>). Compared to hydrated Na-magadiite (Table 1), both intermediates showed an increase of *ca.* 0.2 Å, in the *a* and *b* parameters. A reduction of 7.0 Å in parameter *c* was also noted, as well as changes in stacking angles, from  $\alpha = 108.04^\circ$  and  $\beta = 60.32^\circ$  (Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) to  $\alpha$  close to 113.5° and  $\beta$  close to 58.4°, respectively. This suggests that for the condensation reaction, a structural adjustment is performed after the formation of Si–O<sup>−</sup>...<sup>+</sup>Na...<sup>−</sup>O–Si bridges between the layers.

Fig. 5 provides the calculated thermodynamic potentials for reactions written in eqn (7) and (8), ranging between 250 °C and 700 °C. In both cases, thermodynamic potentials indicate that the formed structures are unstable intermediates. Although eqn (7) and (8) had  $\Delta G^\circ > 0$ , the formation of the zeolitic

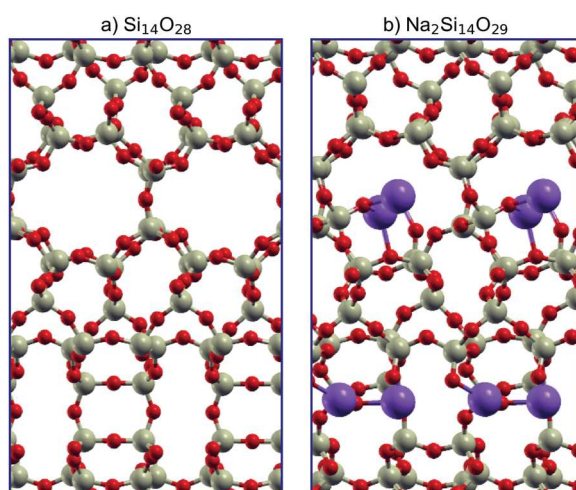


Fig. 4 Overview of the optimized intermediate models of Na-magadiite upon dehydration at high temperatures.

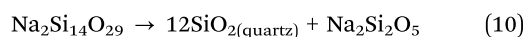
Table 3 Optimized parameters of intermediate models of Na-magadiite

| Structure  | <i>a</i> (Å) | <i>b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | $\alpha$ (°) | $\beta$ (°) | $\gamma$ (°) |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| Na <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> | 7.51         | 7.51         | 29.16        | 113.43       | 58.31       | 92.17        |
| Si <sub>14</sub> O <sub>28</sub>                 | 7.53         | 7.55         | 29.50        | 113.65       | 58.44       | 91.93        |

sodium silicate, Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>, appeared with a much lower energy, with a considerable decay in the curve. This suggests that its formation is more favorable than obtaining sodium oxide and zeolite separately. Experimentally, this temperature range already indicates mass loss related to the dehydroxylation of layers. Thermogravimetric analyses, which were previously reported, used a heating rate of 10 °C per minute.<sup>10</sup> Thus, it is possible to say that for these reactions, kinetic effects also must be taken into account, such as the heating speed and time spent at each temperature, in order to obtain these compounds before the complete decomposition of the structure.

### 3.3 Third step: formation of final products

With the choice of a possible intermediate, the products of final decomposition reactions were simulated in two ways: obtaining quartz with sodium oxide (eqn (9)) or with sodium silicate (eqn (10)).



Regarding the thermodynamic calculations (Fig. 6), for  $\Delta G$  values (Fig. 6a), only the formation of sodium oxide from the eqn (9) reaction was not spontaneous. In contrast, the  $\Delta G^\circ$  curve for the other reaction (eqn (10)) was negative throughout the temperature region used for simulation. On comparing the exothermic enthalpy curves (Fig. 6b), the energy released in eqn (10) is greater than that in eqn (9) by approximately 250 kJ·mol<sup>−1</sup>. Therefore, it is expected that during the calcination of Na-magadiite at high temperatures, the Si–O<sup>−</sup>...<sup>+</sup>Na interactions lead to sodium silicate-like structures, while the siloxane groups from the layers form quartz silica. Sodium oxide-like structures are not thermodynamically observed, neither in condensation reactions (eqn (7)) nor in final decomposition reactions (eqn (9)).

Fig. 7 shows the percentage weight loss for each temperature range compared to their respective experimental thermogram.<sup>10</sup> Two stages of dehydration between 0 °C and 200 °C, an intermediate stage between 200 °C and 700 °C and a phase change up to 1200 °C are displayed. According to the formula of hydrated Na-magadiite, Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, dehydration provides a mass loss of 13.50% (6.25% at each stage), while the next step presented a change of 1.75%. As can be seen, both values are similar to those obtained experimentally (12.60% and 1.90%, respectively), where the chemical formula reported was Na<sub>1.9</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·7.4H<sub>2</sub>O. Thus, good agreement exists between theoretical and experimental results of total mass loss (15.25% and 14.50%, respectively), with a mass difference of only 0.75%.

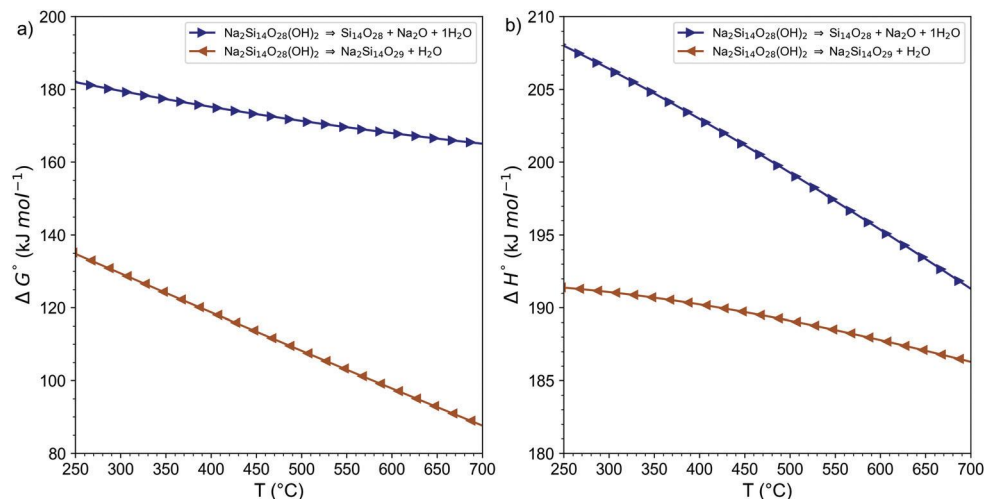


Fig. 5 (a) Gibbs free energy and (b) enthalpy of formation of intermediates from dehydrated Na-magadiite as a function of temperature.

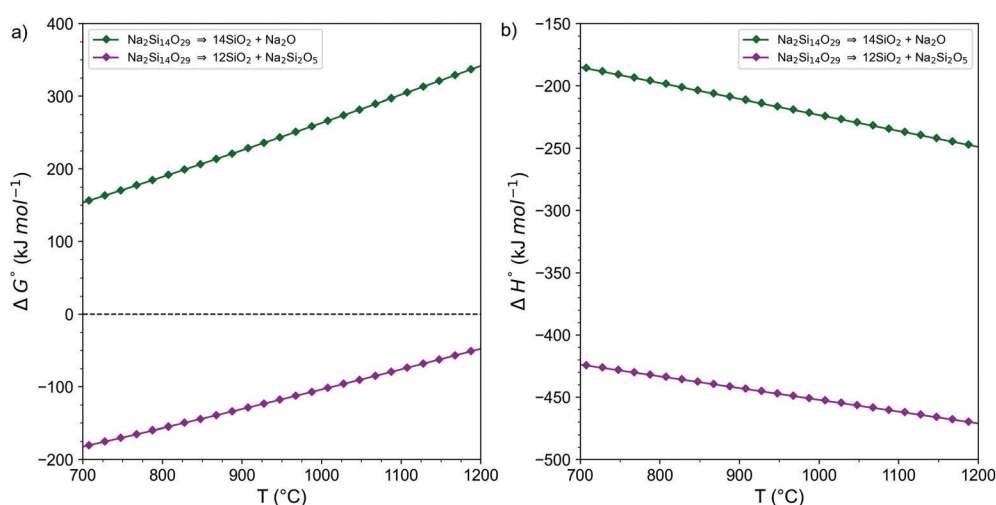


Fig. 6 (a) Gibbs free energy and (b) enthalpy of formation of final decomposition of Na-magadiite as a function of temperature.

### 3.4 Vibrational analysis

The vibrational modes were calculated and are assigned in Table S5 (ESI<sup>†</sup>). Infrared spectra are plotted in Fig. 8 with the full width at half maximum (FWHM) of 10 cm<sup>-1</sup>. For the 3800–2800 cm<sup>-1</sup> wavenumber range (Fig. 8a), antisymmetric ( $\nu_a$ ) and symmetric ( $\nu_s$ ) stretching modes of water molecules were identified. When analyzing the first dehydration step, the total number of these bands decreases on going from Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O to Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. In addition, partially hydrated Na-magadiite presents bands in the region of lower wavenumber, between 3400 and 2900 cm<sup>-1</sup>, compared to the fully hydrated one (3800–3100 cm<sup>-1</sup>). The experimental spectra of Na-magadiite samples, collected at increasing temperatures, presented a wider band in this region at room temperature with some peaks assigned between 3650 cm<sup>-1</sup> and 3200 cm<sup>-1</sup>.<sup>16</sup> The heating process showed that these bands decreased considerably at 100 °C. These phenomena already indicated different types of interactions between water

molecules and sodium cations in other studies on layered silicates.<sup>37</sup> Likewise, in the wavenumber region of 1750–1500 cm<sup>-1</sup> (Fig. 8b), there was a reduction from three H–O–H scissoring modes ( $\delta_{sc}$ ) bands (1590 cm<sup>-1</sup>, 1620 cm<sup>-1</sup> and 1640 cm<sup>-1</sup>) to just one (1645 cm<sup>-1</sup>). Hence, for the simulated Na-magadiite, the changes in both regions were caused by a decrease in basal spacing and selective water removal after partial dehydration.

The characteristic vibrations of the layers of Na-magadiite are found in the lower wavenumber region (Fig. 8c). As can be noted, bands related to  $\delta(\text{SiO-H})$  appeared between 1385 cm<sup>-1</sup> and 1250 cm<sup>-1</sup>, in the hydrated models, and at 1285 cm<sup>-1</sup> for dehydrated Na-magadiite. In contrast, the band corresponding to the antisymmetric stretching of the silanol group,  $\nu_a(\text{Si-OH})$ , changed from 969 cm<sup>-1</sup> and 965 cm<sup>-1</sup> (Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, respectively) to 983 cm<sup>-1</sup> (Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>2</sub>). Both changes were predicted by the presence of sodium in the Si–O<sup>-</sup>...<sup>+</sup>Na...<sup>-</sup>O–Si ionic interactions of the dehydrated structure,



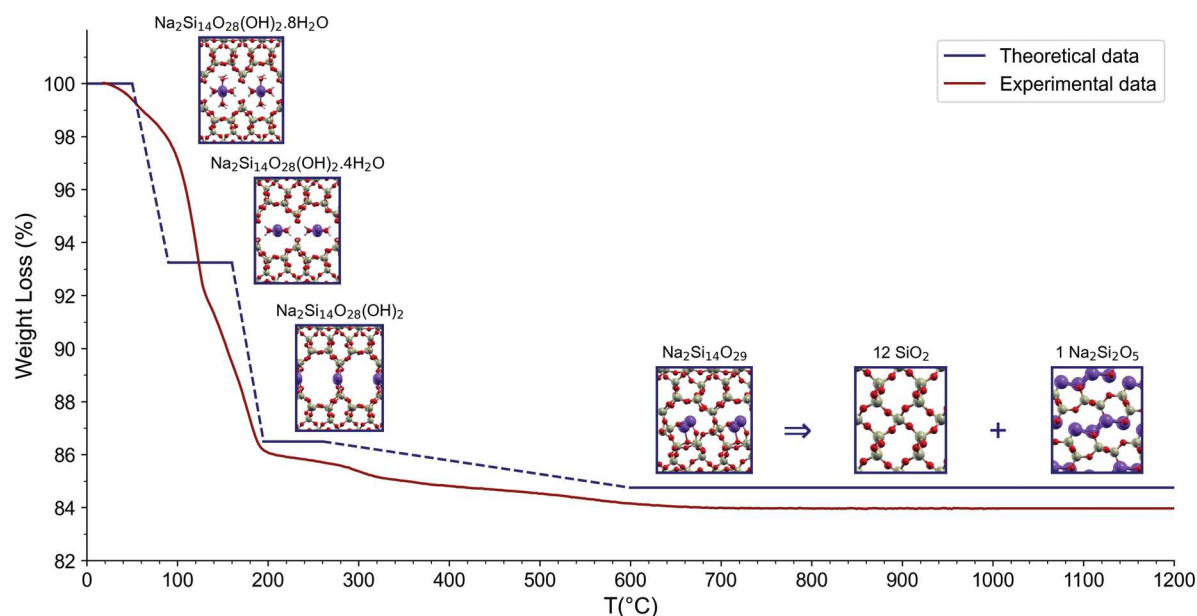


Fig. 7 Theoretical and experimental<sup>a</sup> thermogram of hydrated Na-magadiite. <sup>a</sup>Ref. 10.

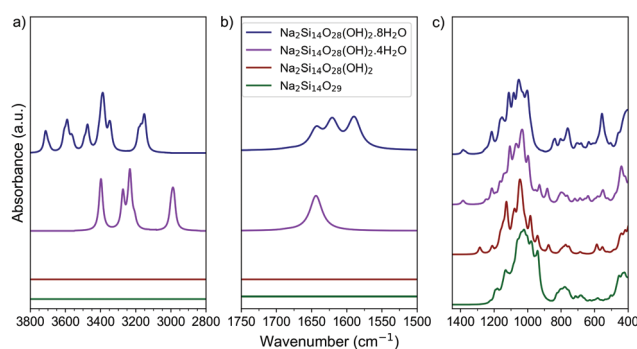


Fig. 8 Simulated infrared spectra of Na-magadiites at (a) 2800–3800  $\text{cm}^{-1}$ , (b) 1500–1750  $\text{cm}^{-1}$  and (c) 400–1400  $\text{cm}^{-1}$ .

where the energy of the stretches and deformations of the silanol groups was affected. Moreover, the number of  $\nu(\text{Si-O-Si})$  assigned bands was smaller in the dehydrated Na-magadiite and zeolitic sodium silicate, compared to models with coordinated water molecules. The comparison between the spectra also showed, in the intermediate model, that the antisymmetric ( $\nu_a$ ) and symmetric ( $\nu_s$ ) stretchings of the O-Si-O chemical bond are shifted to wavenumber regions below 1000  $\text{cm}^{-1}$ . This is related to distortions already described in their geometry optimization. The intensity of small bands between 700 and 400  $\text{cm}^{-1}$ , which corresponds to a combination of twisting ( $\delta_{\text{tw}}$ ) of water molecules with bending modes of single and double Si-O-Si rings,  $\delta(\text{O-Si-O})_{2\text{-rings}}$ , is greater for hydrated materials, which is certainly justified by the presence of the hydration sphere in the sodium cations. Experimentally, these changes also indicate the beginning of layer condensation, where the porosity of siloxane rings is reduced to quartz rings at high temperatures.

## 4 Conclusions

This work carried out an *ab initio* study proposing possible structures to be produced in the calcination process of Na-magadiite through thermodynamic analysis of three reaction steps until total layer decomposition. The cell parameters and atomic positions of each structure discussed above are available in the ESI† (Table S6). For the first step, dehydration confirmed the selective loss of water molecules as a result of the increase in temperature. The axial  $\text{H}_2\text{O}$  molecules are responsible for the first part of the mass loss seen experimentally in TG-DTA while the loss of equatorial  $\text{H}_2\text{O}$  molecules is seen above 150 °C. The dehydrated form showed the ionic interaction  $\text{Si-O}^-\dots\text{Na}^+\dots\text{O-Si}$  between the layers, confirming the significant changes in the simulated XRD,  $^{29}\text{Si}$  NMR and FT-IR. Regarding the second decomposition step, the reactions of the proposed intermediates indicated that the formation of a  $\text{Si}_{14}\text{O}_{28}$  zeolite is thermodynamically unfavored compared to the zeolitic sodium silicate. The kinetic effects and new protocols for heat treatments must be studied in order to improve the understanding of these materials. Furthermore, the final steps showed unfavorable conditions to the formation of  $\text{Na}_2\text{O}$ , so it is expected that after layer condensation only sodium silicate is formed together with quartz.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), São Paulo State Research Foundation (2014/06942-0) for funding and Minas Gerais State

Research Foundation (CEX APQ 02191/17) for the scholarships. We also acknowledge the CENAPAD-SP computational center for use of its facilities for performing calculations.

## References

- 1 M. Borowski, O. Kovalev and H. Gies, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **107**, 71–80.
- 2 K. Beneke and G. Lagaly, *Am. Mineral.*, 1977, **62**, 763–771.
- 3 B. Marler, I. Grosskreuz and H. Gies, *J. Solid State Chem.*, 2021, **300**, 122215.
- 4 H. P. Eugster, *Science*, 1967, **157**, 1177–1180.
- 5 T. J. Pinnavaia, I. D. Johnson and M. Lipsicas, *J. Solid State Chem.*, 1986, **63**, 118–121.
- 6 J. M. Garcés, S. C. Roche, C. E. Crowder and D. L. Hasha, *Clays Clay Miner.*, 1988, **36**, 409–418.
- 7 A. Brandt, W. Schwieger and K. Bergk, *Cryst. Res. Technol.*, 1988, **23**, 1201–1203.
- 8 W. Schwieger, K. Pohl, U. Brenn, C. Fyfe, H. Grondey, G. Fu and G. Kokotailo, *Catalysis by Microporous Materials*, Elsevier, 1995, vol. 94, pp. 47–54.
- 9 G. G. Almond, R. K. Harris and K. R. Franklin, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 681–687.
- 10 Y. Krysiak, M. Maslyk, B. N. Silva, S. Plana-Ruiz, H. M. Moura, E. O. Munsignatti, V. S. Vaiss, U. Kolb, W. Tremel, L. Palatinus, A. A. Leitão, B. Marler and H. O. Pastore, *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 3207–3219.
- 11 K. Attar, D. Bouazza, H. Miloudi, A. Tayeb, A. Boos, A. M. Sastre and H. Demey, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 5351–5360.
- 12 K. Attar, H. Demey, D. Bouazza and A. M. Sastre, *Polymers*, 2019, **11**, 340.
- 13 R. B. Vieira, P. A. Moura, E. Vilarrasa-García, D. C. Azevedo and H. O. Pastore, *J. CO2 Util.*, 2018, **23**, 29–41.
- 14 R. K. Almeida, G. L. Paz, G. B. Báfero and H. O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, **284**, 1–9.
- 15 G. P. Campos, E. M. Albuquerque, M. A. Fraga and H. O. Pastore, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 4794–4805.
- 16 G. B. Superti, E. C. Oliveira, H. O. Pastore, A. Bordo, C. Bisio and L. Marchese, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 4300–4315.
- 17 D. G. Costa, A. B. Rocha, W. F. Souza, S. S.-X. Chiaro and A. A. Leitão, *Appl. Clay Sci.*, 2012, **56**, 16–22.
- 18 C. G. Fonseca, V. S. Vaiss, F. Wypych, R. Diniz and A. A. Leitão, *Appl. Clay Sci.*, 2017, **143**, 212–219.
- 19 P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502–395521.
- 20 P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871.
- 21 W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
- 22 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 23 D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1990, **41**, 7892–7895.
- 24 H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1976, **13**, 5188–5192.
- 25 S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 1861–1864.
- 26 S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.*, 2001, **73**, 515–562.
- 27 P. I.-R. Moraes, F. Wypych and A. A. Leitão, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 9838–9845.
- 28 C. G. Fonseca, S. R. Tavares, C. V. Soares, B. G. da Fonseca, F. J. Henrique, V. S. Vaiss, W. F. Souza, S. S. Chiaro, R. Diniz and A. A. Leitão, *Surf. Sci.*, 2017, **661**, 60–68.
- 29 C. G. Fonseca, B. N.-N. Silva, J. F. Haddad, L. L. Lima, P. I.-R. Moraes, V. S. Vaiss, F. P. Antunes, W. F. Souza, S. S. Chiaro and A. A. Leitão, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **484**, 524–533.
- 30 C. J. Pickard and F. Mauri, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2001, **63**, 245101.
- 31 J. R. Yates, C. J. Pickard and F. Mauri, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **76**, 024401.
- 32 T. M. Jan, G. Brandenburg and S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 124104.
- 33 D. A. Michael, J. Gillan and A. Michaelides, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 130901.
- 34 A. O. Moura and A. G. Prado, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **330**, 392–398.
- 35 S. Ashbrook and D. McKay, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 7186–7204.
- 36 M. Dracinsky and P. Hodgkinson, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 8705–8712.
- 37 Y. Huang, Z. Jiang and W. Schwieger, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 1210–1217.