

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

Isabelle Cristine Ramos Lourenço

Adsorção de moléculas de glicerol e água em MgO(001)

Juiz de Fora
2023

Isabelle Cristine Ramos Lourenço

Adsorção de moléculas de glicerol e água em terraços de MgO(001)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

**Juiz de Fora
2023**

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

Lourenço, Isabelle Cristine Ramos.

Adsorção de moléculas de glicerol e água em MgO(001) / Isabelle Cristine Ramos Lourenço. -- 2023.

69 f.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

1. MgO. 2. DFT. 3. Adsorção. 4. Glicerol. I. Leitão, Alexandre Amaral, orient. II. Título.

Isabelle Cristine Ramos Lourenço

"Adsorção de moléculas de glicerol e água em MgO(001)"

Dissertação
apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em
Química
da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Mestre em
Química. Área de
concentração: Físico-
Química.

Aprovada em 17 de fevereiro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Luís Gustavo Dias

Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 09/02/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Professor(a)**, em 17/02/2023, às 11:19, 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 17/02/2023, às 11:20, 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 **Luis Gustavo Dias, Usuário Externo**, em 17/02/2023, às 11:21, 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) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1147164** e o código CRC **F1D517BA**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Flávia e Carlos, e a minha irmã Débora. Sem o apoio, confiança e investimento deles, nada seria possível!

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Juiz de Fora, pelo espaço e oportunidade.

À FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

Ao CENAPAD-SP e a equipe de suporte, pelos recursos computacionais - que foram essenciais - e pelo auxílio na manutenção e orientação de uso dos equipamentos.

Ao Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão pela orientação, paciência e oportunidade de fazer parte do grupo GFQSI.

Ao Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces, por toda a contribuição.

Em especial, à doutoranda Monize, pela amizade e cumplicidade construída ao longo desses meses. Pelas cervejas de sexta-feira, pelas batatas fritas sem queijo e sem bacon, pelas trilhas e pela cumplicidade.

A minha grande amiga Letícia, por sempre estar presente quando necessito. Pelas nossas atualizações semanais de segunda-feira.

A minhas amigas e colegas de apartamento, Franciele, Karol e Caroline por todo apoio e ajuda. Pelas noites de conversa e trocas de experiências, pelos almoços de domingo com mesa posta e pelas caminhadas até a represa São Pedro. Carregarei cominho as lembranças de todos os nossos momentos de conforto.

Aos professores do Departamento de Química do CEFET-MG, que despertaram em mim a paixão pelo magistério e forneceram conselhos que me acompanham até hoje.

Aos professores do Departamento de Química da UFJF, que contribuíram de alguma forma para minha formação e também aos que trabalham para tornar a pós-graduação cada vez melhor.

Aos meus pais e irmã, pelo apoio e amor incondicional. Por entenderem o motivo da minha ausência e estarem presentes mesmo a quatro horas de distância.

A minha família e amigos, meu mais sincero agradecimento por acreditarem em mim e nos meus sonhos.

E, por último, as amigas que fiz no Forró do Rei, por me receberem na dança e em suas casas.

RESUMO

O óxido de magnésio é um material inorgânico que possui diversas aplicações, até mesmo como constituinte de materiais refratários. Esses materiais são capazes de manter as características físico-químicas a elevadas temperaturas, podendo ser empregados em conversores, fornos de refino e navios siderúrgicos. Tijolos de magnésia são um exemplo de material refratário. As indústrias desse ramo relatam que o processo de hidratação dos materiais representa um problema, uma vez que, há o aumento de massa e de volume que provoca a diminuição do prazo de validade do material. Existem estudos experimentais e teóricos sobre o processo de hidratação do MgO, contudo há poucos que buscam a proteção da superfície, alguns agentes anti-hidratação investigados incluem ácido cítrico e ácido tartárico. No mercado brasileiro há um excesso de glicerol devido às reações de transesterificação de óleos vegetais que produzem biodiesel e glicerina. Não é desejável o acúmulo de subproduto, o que justifica a aplicação da matéria-prima em novos processos. Visto isso, no presente trabalho é verificado se a adsorção da molécula de glicerol na superfície $MgO(001)$ é capaz de inibir o processo de hidratação, como foi observado para outras moléculas. O estudo foi realizado por cálculos *ab initio* baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Na primeira parte foi construído o modelo de superfície $MgO(001)$ e realizadas adsorções de moléculas de glicerol e água, para fins comparativos, sendo calculadas as energias de adsorção, diferença de densidade de cargas ligantes e cargas de Bader. Esses cálculos foram repetidos após adição de uma nova molécula de água aos sistemas iniciais. Por fim, foram realizados cálculos termodinâmicos e CI-NEB para os sistemas de coadsorção. Concluiu-se que a adsorção de uma molécula de glicerol é favorecida em detrimento da adsorção de molécula água. Durante o processo de coadsorção foi observada a migração de próton das moléculas para a superfície. Nesses sistemas, há o predomínio de interações íon-dipolo favoráveis ao abaixamento energético, sendo as energias de adsorção menores do que poderia ser previsto. Na coadsorção de moléculas de água e glicerol foram gerados dois sistemas, em um há a formação do ânion orgânico 2,3-dihidroxiopropan-1-olato, $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ e no segundo, formação de hidróxido, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$. A protonação do MgO(001) acontece de forma

espontânea até 134 K, 240 K e 281 K para $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$, $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ e $MgO(001)-gli-H^+OH^-$, respectivamente. A cinética evidenciou que só há barreira de ativação considerável para a protonação no sistema $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$. De forma geral, não é possível afirmar que a presença do glicerol inibe a formação de brucita, entretanto pode ser considerada uma diminuição da taxa de formação de hidróxido.

Palavras-chave: MgO. DFT. Adsorção. Glicerol.

ABSTRACT

Magnesium oxide is an inorganic material that has several applications, even as a constituent of refractory materials. These materials are able to maintain their physicochemical characteristics at high temperatures and can be used in converters, refining furnaces and steelworks ships, magnesia bricks are an example of refractory material. The industries in this branch report that the process of hydration of the materials represents a problem, since there is an increase in mass and volume that causes a decrease in the shelf life of the material. There are experimental and theoretical studies on the MgO hydration process, however there are few that seek surface protection, some investigated antihydration agents include citric acid and tartaric acid. In the Brazilian market there is an excess of glycerol due to the transesterification reactions of vegetable oils that produce biodiesel and glycerin. The accumulation of by-products is not desirable, which justifies the use of raw materials in new processes. In the present work it is verified whether the adsorption of the glycerol molecule on the MgO(001) surface is capable of inhibiting the hydration process, as observed for other molecules. The study was carried out by ab initio calculations based on the DFT. In the first part, the MgO(001) surface model was constructed and adsorption of glycerol and water molecules was carried out, for comparative purposes, and adsorption energy, charge density difference plots and Bader charges were calculated. These calculations were repeated after adding a new water molecule to the initial systems. Finally, thermodynamic and CI-NEB calculations were performed for the coadsorption systems. It was concluded that the adsorption of a glycerol molecule is favored over the adsorption of a water molecule. During the coadsorption process, proton migration from molecules to the surface was observed. In these systems, there is a predominance of ion-dipole interactions favorable to energy lowering, with adsorption energies lower than could be predicted. In the coadsorption of water and glycerol molecules, two systems were generated, in one there is the formation of the organic anion 2,3-dihydroxypropan-1-olate, $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ and in the second, formation of hydroxide, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$. The protonation of MgO(001) happens spontaneously up to 134 K, 240 K and 281 K for $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$, $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ and $MgO(001)-gli-H^+OH^-$, respectively. The kinetics

showed that there is only considerable activation barrier to protonation in the system. In general, it is not possible to state that the presence of glycerol inhibits the formation of brucite, however it can be considered a decrease in the rate of hydroxide formation.

Keywords: MgO. DFT. Adsorption. Glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - <i>Bulk</i> de MgO com oito átomos.....	16
Figura 2 - Planos cristalográficos de uma célula cúbica.....	17
Figura 3 - Configuração de uma superfície com terraço, degrau, cantos e átomos adsorvidos.	17
Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura de um refratário de MgO-C.....	18
Figura 5 - Equação geral da reação de transesterificação do triacilglicerol.....	21
Figura 6 - (a) Caminho ascendente para determinação dos pontos de densidade de carga máxima e (b) volumes de Bader separados pela superfície de Bader.....	31
Figura 7 - Modelo do slab para a superfície MgO 1x1 com três átomos de espessura (a) sem o vácuo e (b) com o vácuo.....	39
Figura 8 - Conformações e energia de adsorção do glicerol sobre MgO(001) 5x5 com três átomos de espessura.....	40
Figura 9 - Conformações da água sobre MgO(001) 5x5 com três átomos de espessura.....	40
Figura 10 - Nomenclatura dos átomos nos sistemas (a) MgO(001)-gli e (b) MgO(001)-H ₂ O.	41
Figura 11 - Distâncias interatômicas da conformação mais estável do (a) MgO(001)-gli e (b) MgO(001)-H ₂ O.....	42
Figura 12 - Diferença de densidade de carga ligante para (a) MgO(001)-gli e (b) MgO(001)-H ₂ O.....	43
Figura 13 - Conformações otimizadas e energias de adsorção dos sistemas de coadsorção (a) MgO(001)-H ₂ O-gli, (b) MgO(001)-H ₂ O-H ⁺ gli ⁻ e (c) MgO(001)-gli-H ⁺ OH ⁻	46
Figura 14 - Principais distâncias interatômicas após a otimização dos sistemas (a) MgO(001)-H ₂ O-H ⁺ gli ⁻ , (b) MgO(001)-gli-H ⁺ OH ⁻ e (c) MgO(001)-H ₂ O-H ⁺ OH ⁻	48
Figura 15 - Diferença de densidade de carga ligante para MgO(001)-H ₂ O-H ⁺ gli ⁻ (a) vista lateral e (b) vista superior, MgO(001)-gli-H ⁺ OH ⁻ (c) vista lateral e (d) vista superior e MgO(001)-H ₂ O-H ⁺ OH ⁻ (e) vista lateral e (f) vista superior.....	49
Figura 16 - Variação de entalpia nos sistemas MgO(001)-H ₂ O-H ⁺ gli ⁻ , MgO(001)-gli-H ⁺ OH ⁻ e MgO(001)-H ₂ O-H ⁺ OH ⁻	51
Figura 17 - Variação de entropia nos sistemas MgO(001)-H ₂ O-H ⁺ gli ⁻ , MgO(001)-gli-H ⁺ OH ⁻ e MgO(001)-H ₂ O-H ⁺ OH ⁻	52

Figura 18 - Variação de energia livre de Gibbs nos sistemas $\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{O-H}^+\text{gli}^-$, $\text{MgO}(001)\text{-gli-H}^+\text{OH}^-$ e $\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{O-H}^+\text{OH}^-$	53
Figura 19 - Imagens iniciais (a, c e f) e finais (b, d e f) utilizadas no método CI-NEB, para os sistemas $\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{O-H}^+\text{gli}^-$, $\text{MgO}(001)\text{-gli-H}^+\text{OH}^-$ e $\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{O-H}^+\text{OH}^-$, respectivamente.....	54
Figura 20 - Caminho de reação proposto para os sistemas $\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{O-H}^+\text{gli}^-$, $\text{MgO}(001)\text{-gli-H}^+\text{OH}^-$ e $\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{O-H}^+\text{OH}^-$	55
Figura A.1 - Teste de convergência da energia de corte da célula primitiva de MgO	65
Figura A.2– Teste de convergência de pontos k da célula primitiva de MgO	65
Figura A.3 – Teste de camada de vácuo do <i>slab</i> tetragonal com três átomos de espessura do MgO	66
Figura B.1 – As oito conformações finais da adsorção de glicerol sobre $\text{MgO}(001)$ 5x5 com três átomos de espessura.....	67
Figura B.2 – As quatro conformações finais da adsorção de água sobre $\text{MgO}(001)$ 5x5 com três átomos de espessura.....	68
Figura B.3 – Todas as conformações obtidas na coadsorção de água e glicerol.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros teóricos e experimentais da célula primitiva MgO.....	35
Tabela 2 - Cargas de Bader média para os átomos no sistema MgO(001)-gli.....	41
Tabela 3 - Cargas de Bader média para os átomos no sistema MgO(001)-H ₂ O.....	42
Tabela 4 - Cargas médias de Bader para sistema MgO(001)-H ₂ O-H+gli-, MgO(001)-gli-H+OH- e MgO(001)-H ₂ O-H+OH-.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIM	<i>Atoms in Molecules</i>
CI-NEB	<i>Climbing Image-Nudged Elastic Band</i>
CIF	<i>Crystallographic Information Framework</i>
DFPT	Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DFT-D	Teoria do Funcional da Densidade com dispersão
EB	Banda elástica
ET	Estado de transição
FCC	Cúbico de face centrada
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
GLP	Licença pública geral
LDA	Aproximação da Densidade Local
MEP	Caminho de menor energia
NEB	<i>Nudged Elastic Band</i>
PES	Superfície de energia potencial
Pwscf	<i>Plane-Waves Self Consistent Field</i>
XC	Troca e correlação
ZFS	Superfícies de Fluxo Zero
ZPE	Energia de ponto zero

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	ÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	16
1.2	ESTUDOS SOBRE HIDRATAÇÃO DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	18
1.3	ESTRATÉGIAS PARA ANTI-HIDRATAÇÃO.....	20
2	OBJETIVOS.....	22
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
3.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	23
3.2	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	24
3.3	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM.....	25
3.4	POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO.....	26
3.5	TEOREMA DE BLOCH.....	27
3.6	APROXIMAÇÃO DE PSEUDOPOTENCIAL.....	28
3.7	INTERAÇÃO DE DISPERSÃO.....	28
3.8	CÁLCULOS DE PÓS-PROCESSAMENTO.....	29
3.8.1	Análise de Densidade de Cargas Eletrônicas.....	29
3.8.2	Análise das Cargas de Bader.....	30
3.8.3	Análise Termodinâmica.....	31
3.8.4	Caminho de reação.....	33
4	METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	CONSTRUÇÃO DA SUPERFÍCIE E ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS.....	38
5.2	ADIÇÃO DE ÁGUA AOS SISTEMAS INICIAIS, MGO(001)-GLI E MGO(001)- H ₂ O.....	45
5.3	TERMODINÂMICA DE PROTONAÇÃO DA SUPERFÍCIE MGO(001).....	50
5.4	CAMINHO DE REAÇÃO DE PROTONAÇÃO DA SUPERFÍCIE MGO(001)...	53
6	CONCLUSÕES.....	58
	REFERÊNCIAS.....	60
	ANEXO A – Testes de convergência da célula primitiva de MgO.....	65
	ANEXO B – Conformações finais após otimização de geometria.....	67

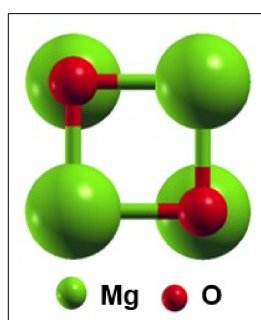
1 INTRODUÇÃO

Nessa sessão está descrita a contextualização do trabalho

1.1 ÓXIDO DE MAGNÉSIO

O óxido de magnésio (MgO) é um material inorgânico que pode ser encontrado naturalmente em minerais periclásio, com densidade variando de 3,56 a 3,68 g cm⁻³. Essa classe de mineral pode ser transformada facilmente em brucita (Mg(OH)₂) e hidromagnesita (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O) e sua ocorrência está associada a minerais de cálcio, silício, magnésio, ferro e alumínio (EBERT, 2022). Outras formas de obtenção de MgO são precipitação de cloreto de magnésio (MgCl₂) presente na água do mar (SHAND, 2006) e calcinação do mineral magnesita (MgCO₃). O MgO é um pó branco, altamente higroscópico, de massa molecular 40,305 g mol⁻¹ e temperatura de fusão superior a 2500 °C, devido à presença das ligações iônicas. A estrutura cristalina é formada por duas redes cúbicas de face centrada - FCC (do inglês, *Face Centered Cubic*); uma composta por átomos de magnésio e outra por átomos de oxigênio, espaçadas entre si por 0,5 da diagonal do sólido (HORNAK, 2021) (Figura 1).

Figura 1 - *Bulk* de MgO com oito átomos.

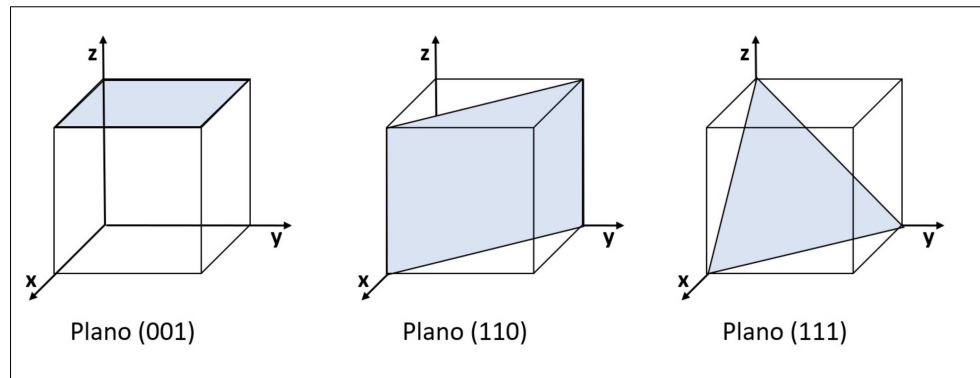


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Diferentes superfícies de MgO podem ser formadas e são classificadas pelos índices de Miller dos planos cristalográficos, como, (001), (110) e (111) (Figura 2), sendo a primeira a de maior estabilidade e a que quando clivada expõe a mesma fração de íons Mg⁺² e O⁻² (ALVIM *et al.*, 2011). Além disso, podem ser investigadas diferentes regiões do plano escolhido, regiões de terraço (plana sem defeitos) ou regiões com defeitos. Dentre os defeitos possíveis estão degraus, cantos, bordas de átomos adsorvidos e vacâncias no plano (Figura 3).

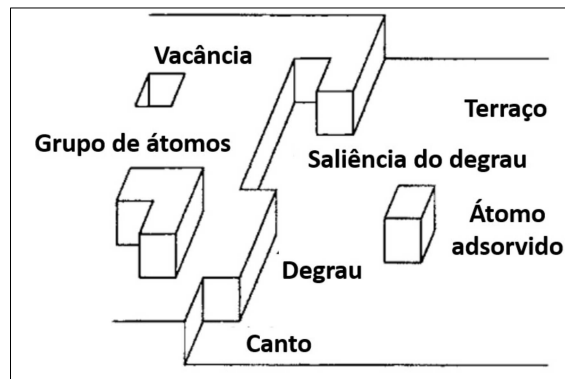
Nesse caso, a posição dos átomos no plano é o que determina o número de coordenação (SHAND, 2006). A presença dessas zonas de defeitos favorecem os processos de adsorção e dissociação de moléculas (BRANDA *et al.*, 2009). Neste trabalho serão estudados apenas terraços de MgO(001).

Figura 2 - Planos cristalográficos de uma célula cúbica.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 3 - Configuração de uma superfície com terraço, degrau, cantos e átomos adsorvidos.



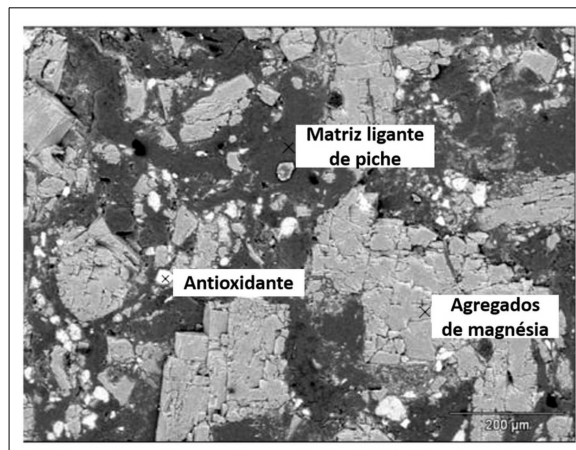
Fonte: Adaptado de Saito (1996).

Esse óxido possui algumas características como a abundância na crosta terrestre, a não-toxicidade e as estabilidades química e física que garantem sua aplicação em diferentes áreas (CHINTHALA *et al.*, 2021), como agente antibacteriano ou antimicrobiano, em fotocatálise, em dispositivos fotovoltaicos, em sensores de gases (TLILI *et al.*, 2021) e como constituinte de materiais refratários (HINO; TAKAHASHI, 2021), caracterizados por manter as propriedades físico-químicas mesmo a elevadas temperaturas.

1.2 ESTUDOS SOBRE HIDRATAÇÃO DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO

Materiais refratários são componentes imprescindíveis para a siderurgia, a fundição e na fabricação de ferroliga. Tijolos de MgO–C são um exemplo de materiais refratários, produzidos a partir de agregados de magnésia (sinterizados ou eletrofundidos), fonte de carbono (geralmente a grafita), ligante orgânico (alcatrão, piche ou resina fenólica) (HINO; TAKAHASHI, 2021) e, em alguns casos, são utilizados aditivos metálicos e antioxidantes (Figura 4). Esses tijolos apresentam alta condutividade térmica, resistência a escória e resistência ao choque térmico (CHENG *et al.*, 2021), possuindo aplicação em fornos elétricos, conversores, fornos de refino e no revestimento de navios siderúrgicos (GASS; GALLIANO; MARTINEZ, 2021; LUZA *et al.*, 2022).

Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura de um refratário de MgO-C.



Fonte: Adaptado de Bragança (2012).

Um dos problemas relatados sobre esses refratários têm sido a hidratação do MgO e a consequente formação de brucita (PARK *et al.*, 2019). A presença de hidróxido proporciona um aumento de massa e volume dos tijolos, fazendo com que surjam rachaduras no material, diminuindo seu prazo de validade (PARK *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2015).

Malarria e Tinivella (2005) investigaram experimentalmente a hidratação de tijolos refratários de magnésio-cromo. Parte da água presente no ambiente durante a etapa de armazenamento reage com a fase periclase do material e proporciona a formação de brucita. O aquecimento do material hidratado, mesmo a baixas temperaturas, é responsável pela decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e a consequência é o rompimento da ligação entre os grãos de MgO e a matriz, reduzindo a força do tijolo.

Ghasemi-Kahrizsangi *et al.* (2017) estudaram o impacto de óxidos trivalentes no desempenho de tijolos de MgO-CaO, sendo analisada a resistência à hidratação. Como aditivos foram adicionados aos refratários nanopartículas de trióxido de ferro(III) (Fe_2O_3), trióxido de alumínio (Al_2O_3) e trióxido de cromo(III) (Cr_2O_3). O aumento de nanopartículas de óxido diminui o percentual de massa ganha no processo de hidratação, pois os óxidos Fe_2O_3 e Al_2O_3 reagem e formam novas fases com o CaO que apresentam baixos ponto de fusão e estão localizadas nas fronteiras dos grãos de CaO e MgO, protegendo a superfície da hidratação.

Na literatura diversos estudos com foco na hidratação de óxidos são abordados, mostrando que estes são processos de grande interesse para aplicações biológicas, ciência de materiais, ciência ambiental, geoquímica e catálise heterogênea. Além disso, é essencial para a compreensão dos processos de corrosão, passivação e adesão (WŁODARCZYK *et al.*, 2011). O processo de adsorção de água sobre MgO já foi estudado experimentalmente (WU; ESTRADA; GOODMAN, 1991; XU; GOODMAN, 1997) e por cálculos computacionais (ALESSIO; USVYAT; SAUER, 2018; ALVIM *et al.*, 2011; COSTA *et al.*, 2006; WŁODARCZYK *et al.*, 2011).

Carrasco, Illas e Lopez (2008) concluíram, por simulação de dinâmica molecular *ab initio*, que o processo de dissociação a temperatura ambiente de uma molécula de água isolada sobre a superfície de $\text{MgO}(001)$ não é favorável. Alvim *et al.* (2011) utilizando a Teoria do Funcional de Densidade – DFT (do inglês, *Density Functional Theory*) simularam a quimissorção dissociativa de moléculas de água na superfície de $\text{MgO}(001)$ por cálculos *ab initio*. Nesse estudo foram realizados cálculos separados para avaliar a adsorção de uma e a coadsorção de duas e três moléculas de água na superfície. No primeiro caso, pode ser observada uma transferência de carga entre a superfície e a molécula e o processo de adsorção é espontâneo até 270 K. A dissociação foi possível a partir da coadsorção de duas moléculas de água que interagem entre si por ligações de hidrogênio. Nesse processo, uma das moléculas sofre a dissociação, com a hidroxila e o próton se ligando a átomos de magnésio e oxigênio da superfície, respectivamente, e a outra permanece intacta, sendo mantida a ligação de hidrogênio, porém com uma nova distância de interação.

Włodarczyk *et al.* (2011) investigaram a formação de monocamada de água sobre a superfície de $\text{MgO}(001)$, em um estudo teórico e experimental. Além da adsorção foi confirmada a dissociação parcial de moléculas de água, com prótons migrando para átomos de oxigênio da superfície e o íon hidróxido sendo coordenado por átomos de hidrogênio de

quatro moléculas de água próximas.

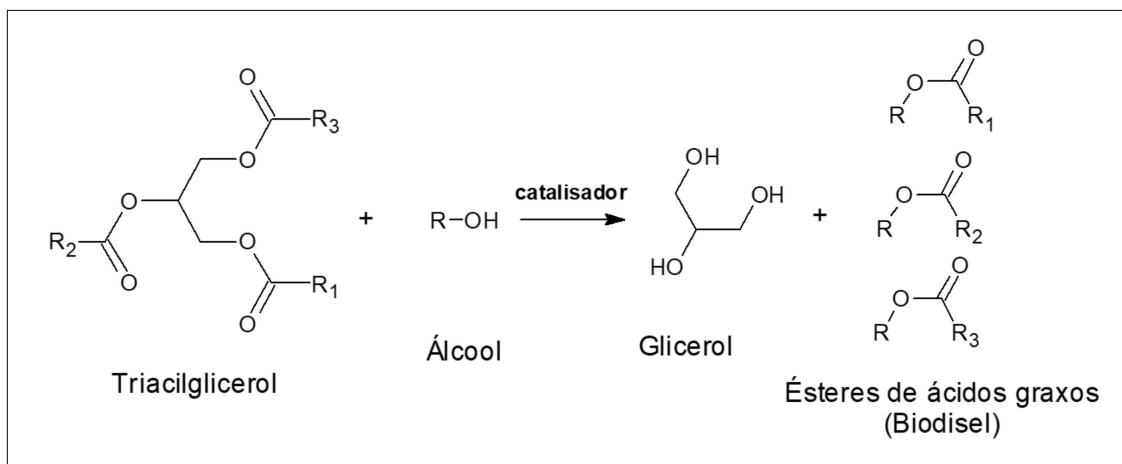
1.3 ESTRATÉGIAS PARA ANTI-HIDRATAÇÃO

Trabalhos experimentais verificaram que alguns reagentes são capazes de formar uma barreira na superfície MgO e atuar como agentes anti-hidratação. Dentre as substâncias estudadas, estão ácido cítrico, ácido tartárico, citrato de sódio, ácido oleico e ácido esteárico (AMARAL *et al.*, 2011; SALOMÃO *et al.*, 2011). Amaral *et al.* (2011) investigaram o processo de hidratação utilizando uma suspensão de quelante e MgO. A superfície foi protonada por moléculas de água ou pela dissociação do quelante (chel), com isso, dois tipos de íons foram formados, hidróxido e chel^- . No caso do primeiro ânion, é observado a dessorção após um período de tempo, liberando cátions Mg^{+2} em solução. O ânion chel^- pode atuar de duas maneiras distintas, quelando o cátion liberado ou adsorvendo na superfície. O material estudado obteve os menores graus de hidratação e expansão de volume aparente quando utilizado ácido cítrico.

Visando o desenvolvimento de alternativas que impeçam a mudança de estrutura cristalina do MgO, a ideia é verificar se a adsorção de glicerol sobre a superfície é capaz de impedir o processo de hidratação ou ao menos impossibilitar alguma das etapas. O glicerol foi escolhido, pois em 2021, 613,3 mil m³ de glicerina foram gerados como subproduto da reação de transesterificação de triacilgliceróis presentes em óleos ou gorduras (ANP, 2022). Esse valor reflete a mudança do padrão da matriz energética nacional, com a diminuição da participação dos combustíveis fósseis e aumento da produção de etanol e biodiesel (ANP, 2021). Na reação citada, os triglicerídeos reagem com um álcool em meio básico e são obtidos três ésteres (compõem o biodiesel) e glicerina (mistura de glicerol, água, metanol e sais) (Figura 5).

O glicerol ou propano-1,2,3-triol é uma molécula orgânica com três grupos hidroxila, descoberto em 1779 pelo químico Carl Wilhelm Scheele. Dentre as características desse álcool, estão a transparência a temperatura ambiente, a viscosidade dinâmica 1410 mPa·s a 20 °C, a solubilidade em água e insolubilidade em hidrocarbonetos (FISPQ-QUIMESP QUÍMICA, 2021).

Figura 5 - Equação geral da reação de transesterificação do triacilglicerol.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A fim de prevenir problemas em decorrência da acumulação do glicerol, é importante o desenvolvimento de alternativas para o uso dessa matéria-prima. As utilizações mais convencionais dessa triálcool incluem os setores alimentício, farmacêutico, cosméticos e produtos de higiene (MOTA; PINTO; LIMA, 2017). Aplicações em desenvolvimento descritas na literatura abrangem a transformação de glicerol em matérias-primas de valor agregado, dentre esses, grande parte se referem a estudos de catálise de glicerol com utilização de MgO para obtenção de 1,2-propanodiol, gás hidrogênio e carbonato de glicerol (BASTAN *et al.*, 2018; DU *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2021). Embora esses estudos sejam de grande importância no âmbito catalítico, o excesso de glicerol e a polaridade da molécula favorecem a investigação das mudanças eletrônicas e vibracionais que a adsorção provoca em terraços de $MgO(001)$, iniciando, dessa forma, os estudos de proteção contra a hidratação do material.

2 OBJETIVOS

Investigar as formas de interação de glicerol com terraços de $MgO(001)$ mediante cálculos *ab initio* fundamentados na Teoria do Funcional de Densidade.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) avaliar as melhores conformações para a interação da superfície $MgO(001)$ com uma molécula de glicerol, uma molécula de água, na coadsorção de moléculas de glicerol e água e na coadsorção de moléculas de água;
- b) realizar análises eletrônicas das formas de interação $MgO(001)-gli$, $MgO(001)-H_2O$, $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$: serão calculadas a diferença de densidade de cargas ligantes e cargas médias de Bader;
- c) calcular dados termodinâmicos de protonação da superfície $MgO(001)$ dos sistemas $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$: variação de energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS);
- d) determinar a barreira energética para a protonação da superfície $MgO(001)$.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A química teórica auxilia a interpretação de trabalhos experimentais por meio de cálculos computacionais de propriedades atômicas e eletrônicas. Para que isso seja possível é necessária uma série de aproximações que são descritos a seguir.

3.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A solução analítica da equação de Schrödinger é obtida apenas para o átomo de hidrogênio que possui um núcleo e um elétron. À medida que o número de partículas aumenta, os sistemas se tornam complexos e o uso aproximações se faz necessário, a primeira aproximação utilizada é a de Born-Oppenheimer. A equação de Schrödinger de um sistema com N elétrons e M núcleos, é descrita a seguir (Equação 1):

$$\hat{H}|\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle = E|\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle \quad (1)$$

sendo \hat{H} o operador hamiltoniano total não relativístico; $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$ a autofunção de autovalor E ; \vec{r}_i as coordenadas eletrônicas e \vec{R}_j as coordenadas nucleares (JENSEN, 2007; TRSIC; PINTO, 2009).

A massa do núcleo é aproximadamente 1800 vezes a massa do elétron, de forma que os elétrons reagem quase imediatamente a mudanças no núcleo, que por sua vez, são considerados praticamente fixos, o que justifica o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Dessa forma, o hamiltoniano total pode ser escrito como uma soma de operadores eletrônicos e nucleares (Equação 2). A energia cinética dos núcleos é desprezada segundo a justificativa apresentada anteriormente.

$$H = H_{ele} + U_{N-N} \quad (2)$$

No hamiltoniano eletrônico são computadas a energia cinética eletrônica e as energias potencial elétron-elétron e elétron-núcleo. O sistema com muitos elétrons é reduzido a um sistema com um conjunto de elétrons sujeitos a um potencial externo constante gerado pelos núcleos fixados, $V_{ext}(\vec{r})$ (CAPELLE, 2006; CRAMER, 2004). A solução é obtida com a equação de Schrödinger, considerando apenas o hamiltoniano eletrônico e a energia eletrônica (Equação 3). Nesse caso, as autofunções dependem parametricamente das coordenadas nucleares e explicitamente das coordenadas eletrônicas (CAPELLE, 2006; CRAMER, 2004).

$$\hat{H}_{ele}|\psi(\vec{r}_i; \vec{R}_j)\rangle = E_{ele}|\psi(\vec{r}_i; \vec{R}_j)\rangle \quad (3)$$

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

Apenas a aproximação de Born-Oppenheimer não é suficiente para possibilitar a resolução do hamiltoniano eletrônico devido à existência das interações intereletrônicas. A quantidade de elétrons pode ser expressa segundo a integral por todo o espaço da variável física densidade eletrônica, ρ (Equação 4).

$$N = \int \rho(r) dr \quad (4)$$

Essa teoria é bem-sucedida na descrição da matéria segundo a mecânica quântica (CAPELLE, 2006), propondo a descrição das propriedades de sistemas polieletrônicos como funcionais únicos da densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\vec{r})$. Essa densidade é uma função que depende apenas das coordenadas espaciais de um ponto, x , y e z , representados pelo vetor \vec{r} (Equação 5).

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \int d^3\vec{r}_3 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (5)$$

Em 1964, Hohenberg e Kohn propuseram dois teoremas.

Teorema I: Para qualquer sistema de partículas interagindo em um potencial externo, $V_{ext}(\rho(\vec{r}))$, o potencial pode ser determinado exclusivamente exceto por uma constante pela densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\vec{r})$ (HOHENBERG; KOHN, 1964; MARTIN, 2010). Conhecendo-se a densidade eletrônica é possível determinar o potencial externo que o sistema está submetido e, como consequência, a função de onda eletrônica. Conhecendo-se a autofunção, todas as propriedades eletrônicas para o estado fundamental são determinadas (MARTIN, 2010).

Teorema II: A energia pode ser expressa como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, válido para qualquer potencial externo, $\bar{V}_{ext}(\rho(\vec{r}))$. O valor exato da energia do estado fundamental do sistema, $E[\rho(\vec{r})]$ é o mínimo global deste funcional e a densidade que minimiza o funcional é a densidade do estado fundamental (HOHENBERG; KOHN, 1964; MARTIN, 2010). Em resumo, apenas a densidade do estado fundamental é capaz de minimizar a energia do sistema (MARTIN, 2010). Para isso, deve-se satisfazer a equação variacional (Equação 6).

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (6)$$

A energia, dessa forma, corresponde à soma de funções da densidade eletrônica (Equação 7).

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (7)$$

$T_e(\rho(\vec{r}))$ corresponde a contribuição cinética da densidade eletrônica; $V_{ee}(\rho(\vec{r}))$ a interação elétron-elétron e $\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}$ a interação elétron-núcleo. Os dois primeiros termos fazem parte de um funcional universal e dependem apenas da densidade eletrônica, contudo, a complexidade de sistemas com muitos corpos faz com que esse funcional seja desconhecido (MARTIN, 2010).

3.3 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Em 1965, Kohn e Sham (KS) propuseram uma nova abordagem para a DFT: a troca do sistema com muitas partículas interagindo, por um sistema auxiliar sem interação. Para isso, assume-se que a densidade eletrônica do estado fundamental para o sistema com partículas interagindo é a mesma que para um sistema sem interação (KOHN; SHAM, 1965; MARTIN, 2010). Dessa forma, o hamiltoniano total é a soma dos operadores de um elétron, as autofunções são determinantes de Slater das autofunções individuais de um elétron e os autovalores são a soma dos autovalores de um elétron (CRAMER, 2004).

O sistema proposto por KS obedece a equação de Schrödinger e tem o formato parecido que a equação para o átomo de hidrogênio (Equação 8). Essa foi a primeira vez que apareceu o potencial efetivo de KS, V_{ef}^{KS} (Equação 9).

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (8)$$

$$V_{ef}^{KS}(\vec{r}) = V(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) \quad (9)$$

$V(\rho(\vec{r}))$ corresponde ao potencial externo, geralmente criado pelos núcleos; $V_H(\rho(\vec{r}))$ é o potencial de Hartree que considera a interação de um elétron com uma média da densidade de carga dos elétrons do sistema e $V_{XC}(\rho(\vec{r}))$ é o potencial de troca e

correlação, onde são embutidos os termos não triviais das interações (MARTIN, 2010).

O método autoconsistente utiliza uma densidade para iniciar o cálculo, com a qual é possível obter os potenciais de Hartree e de troca e correlação. Após montada, a equação de KS é diagonalizada para a obtenção dos autovalores e autofunções, sendo encontrada uma nova densidade. Esse processo iterativo é repetido até que a diferença de duas soluções consecutivas seja inferior que um critério pré-estabelecido. Ao fim do processo, a autoconsistência é alcançada e a densidade obtida é a densidade do estado fundamental para o potencial utilizado.

3.4 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO

Apenas para o caso de um gás de elétrons uniforme é possível obter o funcional exato de troca e correlação, $V_{XC}(\rho(\vec{r}))$, pois a densidade eletrônica é constante em todas as regiões do espaço. De forma geral, a fórmula exata para o funcional da energia não é conhecida, sendo necessário alguns métodos de aproximação (CAPELLE, 2006; SHOLL; STECKEL, 2009). A aproximação de densidade local - LDA (do inglês, *Local Density Approximation*) deriva da ideia de que o potencial de troca e correlação de cada ponto do espaço pode ser descrito como o produto da densidade eletrônica de um gás de elétrons uniforme e a densidade eletrônica observada nesse determinado ponto (Equação 10) (CAPELLE, 2006; SHOLL; STECKEL, 2009).

$$V_{XC}(\rho(\vec{r})) = V_{XC}^{GE}[\rho(\vec{r})] \quad (10)$$

A utilização da LDA está limitada a sistemas que apresentam densidade eletrônica praticamente uniforme, de forma que a descrição de sistemas com densidade eletrônica localizada ou pouco homogênea não é adequada. Por sua vez, a aproximação do gradiente generalizado - GGA (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) é indicada para a descrição de sistemas não homogêneos. A GGA considera a densidade eletrônica no ponto r , $\rho(\vec{r})$ e também o gradiente da densidade eletrônica neste mesmo ponto, $|\nabla\rho(\vec{r})|$ (Equação 11) (MARTIN, 2010; SHOLL; STECKEL, 2009).

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) F_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d^3\vec{r} \quad (11)$$

$F_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ é um funcional que pode ser construído de formas diferentes. Essas formas de construção garantem a existência de distintos funcionais GGA. Dentre os

funcionais mais utilizados estão PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) e PW91 (PERDEW; WANG, 1992).

3.5 TEOREMA DE BLOCH

Sólidos cristalinos são formados por unidades de repetição periódica, denominadas células unitárias, formadas por pontos regularmente arranjados em todo o espaço, cuja estrutura é denominada rede de Bravais. A partir disso, o teorema de Bloch propõe que, em sólidos cristalinos, as autofunções são o produto de uma onda plana por uma função de mesma periodicidade da rede de Bravais (Equação 12) (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

$$\Phi_{n\vec{k}}^{KS}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (12)$$

onde a função de mesma periodicidade da Rede de Bravais é (Equação 13):

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (13)$$

o termo n representa o índice da banda; \vec{r} é o vetor posição do espaço real; \vec{k} um vetor de onda que indica posição no espaço recíproco e $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ uma onda plana. Dessa forma, os elétrons independentes da equação de Kohn-Sham são tratados como elétrons de Bloch e a função de onda assume a forma de uma onda plana (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Esse vetor \vec{k} está restrito à primeira zona de Brillouin, sendo a combinação linear de vetores primitivos da rede recíproca; fora da primeira zona de Brillouin, esse vetor é escrito como \vec{G} , um vetor da rede recíproca. Ao variar \vec{k} em todo o espaço, percebe-se que além das autofunções, os autoestados também serão funções periódicas (Equação 14) (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

$$\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \quad (14)$$

A função $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ na Equação 13 pode ser escrita como uma série de Fourier, cuja a expansão contém ondas planas definidas no espaço recíproco (Equação 15) (PAYNE *et al.*, 1992).

$$\Phi_{n\vec{k}}^{KS}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,(\vec{k}+\vec{G})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (15)$$

o termo $c_{n,(\vec{k}+\vec{G})}$ é o coeficiente de onda plana. Os coeficientes com menor energia cinética,

$\hbar^2/2m(|\vec{G}+\vec{k}|^2)$ são os mais importantes, sendo assim, o conjunto de ondas planas pode ser truncado de forma que inclua todas as ondas planas até uma determinada energia de corte (PAYNE *et al.*, 1992).

3.6 APROXIMAÇÃO DE PSEUDOPOTENCIAL

Seria necessário um conjunto muito grande de bases de ondas planas para a descrição de elétrons mais internos, devido às oscilações das funções de onda dos elétrons de valência nas regiões mais internas. A aproximação de pseudopotencial (PP) baseia-se na ideia dos elétrons de caroço não participarem da formação de ligações químicas, com isso, suas respectivas funções de onda praticamente não se alteram quando são submetidos a um novo ambiente químico (CAPELLE, 2006). Portanto, pode-se congelar os elétrons de caroço e substituir o sistema atômico por um pseudo-átomo que contém os elétrons de valência e um ‘caroço iônico’ (núcleo e elétrons mais internos) (PAYNE *et al.*, 1992).

Segundo essa aproximação, o potencial efetivo de Kohn-Sham é escrito como função da densidade eletrônica de valência, $\rho_V(\vec{r})$ e o PP é utilizado no lugar do potencial externo, V_{ext}^{PP} (Equação 16) (CAPELLE, 2006).

$$V_{ef}^{KS}(\vec{r}) = V_{ext}^{PP} + V_H(\rho_V(\vec{r})) + V_{XC}(\rho_V(\vec{r})) \quad (16)$$

3.7 INTERAÇÃO DE DISPERSÃO

Os funcionais do tipo GGA falham na descrição de correlação eletrônica de longo alcance, não computando interações do tipo van der Waals. Essas forças dispersivas são importantes para a descrição de sistemas químicos (GRIMME, 2006) e afetam a precisão dos cálculos termodinâmicos (GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011). Neste trabalho, as interações de dispersão serão computadas pelo método DFT-D3, que possui um baixo custo operacional. Segundo a teoria proposta inicialmente por Grimme (2006), a energia total é o resultado da soma da energia das interações de dispersão à energia eletrônica (Equação 17).

$$E_{DFT-D3} = E_{DFT} + E_{dispersão} \quad (17)$$

sendo E_{DFT} a energia obtida pelo método DFT e $E_{dispersão}$ a energia referente a correção de dispersão para todos os átomos (GRIMME, 2006). Nessa correção, o segundo termo à direita

é inversamente proporcional a distância entre os átomos (Equação 18).

$$E_{dispersão} = - \sum_{AB} \left(s_6 f_{d,6}(R_{AB}, s_{r,6}) \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6} + s_8 f_{d,8}(R_{AB}) \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8} \right) \quad (18)$$

R_{AB} é a distância entre átomos A e B; s_6 e s_8 são termos parametrizados; C_6^{AB} e C_8^{AB} são coeficientes de dispersão entre A e B e $f_{d,6}$ e $f_{d,8}$ são funções de amortecimento necessárias para evitar desvios quando a distância entre os átomos é pequena (GOERIGK; GRIMME, 2011).

3.8 CÁLCULOS DE PÓS-PROCESSAMENTO

Cálculos de densidade de cargas eletrônicas, das cargas de Bader, termodinâmicos e cinéticos foram realizados após as otimizações de geometria dos sistemas superfície-molécula.

3.8.1 Análise de Densidade de Cargas Eletrônicas

A função de onda não possui interpretação física como a densidade de cargas eletrônicas ($\rho(\vec{r})$) possui. Essa propriedade é classificada como local e definida para pontos espaciais de vetores \vec{r} . Conforme a teoria dos orbitais moleculares, a densidade pode ser expressa em relação à função de onda (Equação 19).

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (19)$$

$\psi_i(\vec{r})$ é a função do i-ésimo orbital molecular duplamente ocupado em um sistema de N elétrons (SZABO; OSTLUND, 1989). A partir da densidade de cargas eletrônicas, é possível determinar a diferença de densidade de cargas que fornece uma indicação qualitativa das interações presentes nos sistemas.

A transferência de carga dos sistemas, $MgO(001)-gli$ e $MgO(001)-H_2O$ foi avaliada pela diferença de densidade de cargas ligantes, $\Delta\rho_{diff}(\vec{r})$ em um conjunto de pontos \vec{r} regularmente espaçados na célula unitária tridimensional (Equação 20).

$$\Delta\rho_{diff}(\vec{r}) = \rho_{sistema}(\vec{r}) - \rho_{superfície}(\vec{r}) - \rho_{molécula}(\vec{r}) \quad (20)$$

$\rho_{sistema}$ é a densidade de carga eletrônica do sistema, $MgO(001)$ -molécula ; $\rho_{superfície}$ do $MgO(001)$ e $\rho_{molécula}$ das moléculas. Todos os pontos onde $\rho_{diff}(\vec{r}) \geq 0,003 e/Bohr^3$ estão destacados em vermelho e os pontos com $\rho_{diff}(\vec{r}) \leq -0,003 e/Bohr^3$ em azul.

3.8.2 Análise das Cargas de Bader

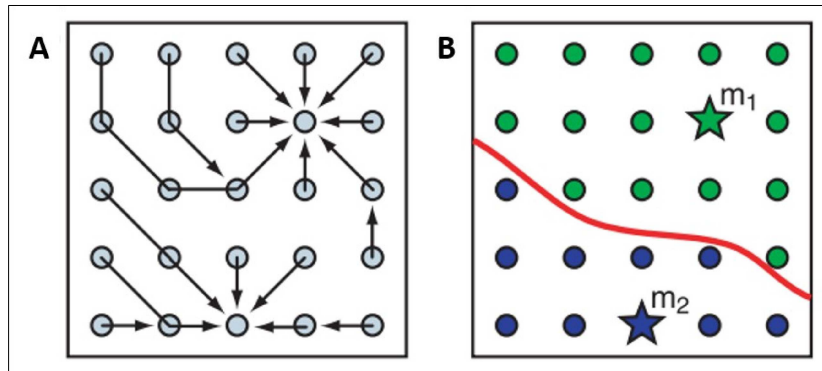
Segundo a teoria AIM (do inglês, *Atoms in Molecules*) de Bader, a densidade de carga eletrônica é utilizada para separar uma molécula em regiões espaciais que delimitam os átomos. Essas regiões atômicas são diferenciadas uma das outras por Superfícies de Fluxo Zero - ZFS (do inglês, *Zero Flux Surface*) (Equação 21).

$$\nabla \rho(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) = 0 \quad (21)$$

sendo $\nabla \rho(\vec{r})$ o gradiente da densidade eletrônica e n o vetor normal. Como a densidade de carga alcança um ponto de mínimo, é possível identificar a separação dos núcleos (BADER, 1990). A carga total do átomo é determinada pela integral da densidade eletrônica presente nas proximidades e no núcleo do átomo (HENKELMAN; ARNALDSSON; JÓNSSON, 2006).

O algoritmo utilizado neste trabalho foi baseado na teoria de Bader e desenvolvido por Henkelman, Arnaldsson e Jónsson (2006) (Método *On-grid*) e aprimorado por Tang, Sanville e Henkelman (2009) (Método *Near-grid*). O programa utilizado permite determinar a carga eletrônica de átomos em moléculas ou sistemas cristalinos. No método proposto pelos pesquisadores, as cargas de Bader são calculadas a partir de uma grade de densidade de carga composta por pontos com espaçamento fino o suficiente, a fim de fornecer uma boa aproximação para a região de ligação entre átomos. O cálculo inicia com a escolha de um ponto em que, a partir do qual, é traçado um caminho ascendente que acompanha o gradiente da densidade de carga. Se em um ponto do caminho, não é possível obter um valor positivo para o gradiente da densidade de carga, isso significa que esse ponto representa uma densidade de carga máxima. O cálculo termina quando todos os pontos estão inseridos em um volume de Bader (Figura 6) (HENKELMAN; ARNALDSSON; JÓNSSON, 2006; TANG; SANVILLE; HENKELMAN, 2009).

Figura 6 - (a) Caminho ascendente para determinação dos pontos de densidade de carga máxima e (b) volumes de Bader separados pela superfície de Bader.



Fonte: Adaptado de Tang; Sanville; Henkelman (2009).

3.8.3 Análise Termodinâmica

A função partição descrita pela termodinâmica estatística permite a obtenção de variáveis macroscópicas como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Neste trabalho, a variação da energia livre de Gibbs para as reações foi determinada pela diferença de produtos e reagentes (Equação 22).

$$\Delta G = \sum_p G_p - \sum_r G_r \quad (22)$$

os índices p e r se referem aos produtos e reagentes, respectivamente. Com esses dados é possível determinar a termodinâmica das reações que podem ser classificadas como não-espontânea, quando possui $\Delta G > 0$ e como espontânea, quando $\Delta G < 0$.

As energias livres de Gibbs padrão (G°) e entalpia padrão (H°) são determinadas pelas equações 23 e 24:

$$G^\circ = H^\circ - TS^\circ \quad (23)$$

$$H^\circ = U + pV \quad (24)$$

onde S° corresponde a entropia padrão; T a temperatura absoluta; U a energia interna; p a pressão e V o volume.

Os cálculos termodinâmicos foram realizados em fase sólida para as superfícies e no estado gasoso para moléculas, visto isso, as fórmulas para a descrição de entalpia e entropia

do sistema variaram. No caso da fase sólida, a entalpia, $H_s(T)$ é um somatório de energias (Equação 25).

$$H_s(T) = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib}(T) \quad (25)$$

sendo E^{ele} a energia eletrônica total a 0 K; E^{ZPE} a energia de ponto zero - ZPE (do inglês, *Zero Point Energy*) que representa a soma linear das frequências harmônicas fundamentais e $E^{vib}(T)$ a contribuição vibracional da energia de entalpia (ALVIM *et al.*, 2011). No estado sólido, o termo pV da entalpia é ignorado, com isso, $\Delta H = \Delta U$. As energias ZPE e vibracional, por sua vez são calculadas a partir das frequências vibracionais obtidas no cálculo de fônons (Equações 26 e 27).

$$E_s^{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} \right] \quad (26)$$

$$E_s^{ZPE}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i \right] \quad (27)$$

i é o índice do modo vibracional; ω_i é a frequência vibracional de modo i ; \hbar é a constante de Planck sobre 2π e k_B é a constante de Boltzmann (ALVIM *et al.*, 2011).

Já a entropia no estado sólido $S_s(T)$ é aproximada pela contribuição vibracional da energia de entropia, $S^{vib}(T)$ (Equação 28), pois nos sistemas estudados não há estruturas com estados degenerados no estado fundamental, logo, $S^{ele} = 0$ (ALVIM *et al.*, 2011).

$$S_s(T) = S^{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} - \ln \left(1 - \exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right) \right] \quad (28)$$

Para moléculas no estado gasoso, acrescenta-se alguns termos para o cálculo de entalpia, $H_g(p,T)$, (Equação 29).

$$H_g(T) = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib}(T) + E^{trans}(T) + E^{rot}(T) + pV \quad (29)$$

sendo $E^{trans}(T)$ a contribuição translacional e $E^{rot}(T)$ a contribuição rotacional da entalpia. Ambos equivalem a $3/2 K_B T$ e o termo pV é igual a $K_B T$ (K_B é a constante de Boltzmann) (ALVIM *et al.*, 2011). Essas contribuições assumem valores diferentes para

moléculas poliatômicas não-lineares (Equação 30).

$$E^{trans}(T) = E^{rot}(T) = \frac{3}{2} k_B T \quad (30)$$

No estado gasoso, também são adicionados novos termos para o cálculo da entropia, $S_g(p, T)$ (Equação 31).

$$S_g(p, T) = S^{trans}(p, T) + S^{rot}(T) + S^{vib}(T) \quad (31)$$

sendo $S^{trans}(p, T)$ a contribuição translacional (Equação 32) e $S^{rot}(T)$ a contribuição rotacional da entropia (Equação 33).

$$S^{trans}(p, T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (32)$$

$$S^{rot}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (33)$$

I_A , I_B e I_C são os principais momentos de inércia da molécula; σ corresponde ao número de simetria rotacional da molécula e M é a massa molecular. O número de simetria é determinado pelo grupo pontual da molécula em análise (ALVIM *et al.*, 2011).

3.8.4 Caminho de reação

Em uma reação química o rearranjo dos reagentes para gerar os produtos ocorre seguindo uma superfície de energia potencial – PES (do inglês, *Potential Energy Surface*), a trajetória de menor energia é denominada caminho de menor energia - MEP (do inglês, *Minimum Energy Path*). A reação é classificada como ativada quando uma configuração de átomos apresenta maior energia (estado de transição – ET) que a configuração dos reagentes e dos produtos. A diferença das energias dos reagentes e do ET fornece a energia de ativação (E_{at}) da reação (CASPERSEN; CARTER, 2005; SHEPPARD; TERRELL; HENKELMAN, 2008).

Para o método de banda elástica – EB (do inglês, *Elastic Band*) são definidos os estados inicial (R_0 - coordenadas da imagem do reagente) e final (R_n - coordenadas da imagem do produto), a partir disso, são geradas uma série de imagens intermediárias obtidas por interpolação linear ($R_i = R_0 + i/N(R_n - R_0)$), R_i define as coordenadas da imagem i .

Existem duas forças atuando sobre essas imagens: uma força natural (F_t) e uma força de mola “virtual” (F_s). A primeira força impulsiona cada uma das imagens em direção a R_0 ou R_n (Equação 34) (CASPERSEN; CARTER, 2005).

$$F_i^t = -\partial E^t / \partial R_i \quad (34)$$

Já F_s favorece a continuidade e contribui para que o espaçamento entre as imagens seja equivalente ao longo do caminho (Equações 35 e 36) (CASPERSEN; CARTER, 2005).

$$F_i^s = -\partial E^s / \partial R_i \quad (35)$$

$$E_i^s = \sum K_s (R_{i+1} - R_i)^2 \quad (36)$$

sendo K_s a constante de mola. Com isso, a força total atuando sobre as imagens é a soma da forças natural e de mola (Equação 37) (CASPERSEN; CARTER, 2005).

$$F_i = F_i^t + F_i^s \quad (37)$$

O método EB por vezes não encontra o ET real, a solução proposta foi decompor as forças F_t e F_s em forças paralelas, F^{\parallel} e perpendiculares, F^{\perp} . Dessas componentes, duas contribuem para a obtenção de imagem espaçadas e permitem a obtenção do ET (Equação 38).

$$F_i = F_i^{t\perp} + F_i^{s\parallel} \quad (38)$$

Com isso, os problemas relacionados a K_s muito pequeno ou muito grande são solucionados, esse método é conhecido como NEB (do inglês, *Nudged Elastic Band*) (CASPERSEN; CARTER, 2005; SHEPPARD; TERRELL; HENKELMAN, 2008).

Nesse tipo de cálculo é definido o número de imagens que se deseja para a descrição da reação. Em alguns casos, o número imposto é suficiente para que uma imagem coincida o ET, de forma que o valor da E_{at} se aproxima do esperado; caso o número escolhido não gere imagens espaçadas o suficiente, a E_{at} é artificialmente menor. Esse problema é contornado zerando a força de mola da imagem de maior energia, a partir disso, a força total é igual a soma das componentes perpendicular e do negativo da componente paralela (Equação 39) (CASPERSEN; CARTER, 2005).

$$F_i = F_i^{t\perp} - F_i^{t\parallel} \quad (39)$$

Como a força de mola foi zerada, essa imagem não está conectada as demais, a partir disso, a sua movimentação ocorre para baixo e para cima na PES, se opondo ao gradiente de energia. Esse método recebe o nome de CI-NEB (do inglês, *Climbing Image-Nudged Elastic Band*) (CASPERSEN; CARTER, 2005).

4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Os cálculos computacionais foram realizados com o pacote Quantum-ESPRESSO (GIANNOZZI *et al.*, 2009), um software de licença pública geral - GLP (do inglês, *General Public License*) baseado na Teoria do Funcional de Densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). Foram utilizadas condições de contorno periódicas e base composta por ondas planas, amostragem de pontos \vec{k} e pseudopotenciais. O funcional de troca e correlação utilizado foi do tipo GGA-PBE (PERDEW; ZUNGER, 1981) com correção de Grimme, DFT-D3 (GRIMME, 2006) e pseudopotenciais do tipo Vanderbilt-Ultrasoft para os elétrons de caroço (VANDERBILT *et al.*, 1990). O programa principal Pwscf (do inglês, *Plane-Waves Self Consistent Field*) permite o cálculo de energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos.

A estrutura da célula primitiva de MgO foi reproduzida a partir de um documento CIF (do inglês, *Crystallographic Information Framework*). Sucessivos testes de convergência foram realizados com a célula, a energia de corte foi definida como 60 Ry e a amostragem de pontos \vec{k} segundo critério de Monkhost-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) foi de 6x6x6. A otimização de geometria da célula primitiva consistiu na completa relaxação das posições atômicas e parâmetros de célula. Os resultados dos testes iniciais foram utilizados na construção do *slab* tetragonal com três átomos de espessura, amostragem de pontos \vec{k} , 6x6x1 e convergência da camada de vácuo de 15 Å. As moléculas foram otimizadas no vácuo com uma supercélula cúbica de 15 Å, energia de corte de 60 Ry e no ponto Γ .

Para a adsorção da molécula de glicerol foram testadas superfícies com três átomos de espessura e diferentes propagações; 3x3, 4x4 e 5x5, a propagação 5x5 com três átomos de espessura foi escolhida por apresentar menor interação entre imagens periódicas. As adsorções de água e glicerol ocorreram com rotações das moléculas sobre o $MgO(001)$ e os cálculos foram realizados no ponto Γ . O sistema $MgO(001)$ -molécula mais estável foi determinado pela menor energia de adsorção (E^{ads}) (Equação 40).

$$E^{ads} = E_{MgO(001)-molécula} - (25 E_{MgO(001)} + E_{molécula}) \quad (40)$$

sendo $E_{MgO(001)-molécula}$, $E_{MgO(001)}$ e $E_{molécula}$ a energia eletrônica da molécula adsorvida na superfície, do *slab* e da molécula no vácuo, respectivamente. Os cálculos de pós-processamento foram realizados com as estruturas otimizadas mais estáveis. Para a análise de

diferença de densidade de carga foi utilizado o software Xcrysden. A construção das imagens foi obtida com *isovalue* igual a $0,003 e/Bohr^3$, sendo que as regiões em vermelho identificam onde a densidade de carga aumentou e em azul são destacadas as regiões que a densidade de carga diminuiu.

Os modos vibracionais foram obtidos a partir de cálculos de fônons, baseados na aproximação harmônica dentro da Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade - DFPT (do inglês, *Density-Functional Perturbation Theory*) (BARONI *et al.*, 2001) no ponto Γ . As frequências vibracionais fornecem as contribuições de vibração térmica da rede e a energia de ponto zero (ZPE), sendo possível o cálculo da ΔH , ΔS e ΔG (Equação 41).

$$\Delta G = G_{MgO(001)-molécula} - (25 G_{MgO(001)} + G_{molécula}) \quad (41)$$

sendo $G_{MgO(001)-molécula}$, $G_{MgO(001)}$ e $G_{molécula}$ a energia livre de Gibbs da molécula adsorvida na superfície, do *slab* e da molécula no vácuo.

Por fim, os caminhos de reação e as barreiras energéticas foram calculadas pelo método CI-NEB, para extração de informações sobre a cinética das reações observadas na etapa de otimização de geometria. O MEP foi obtido com a utilização de dez imagens, para isso, a primeira e a última imagens foram congeladas a fim de diminuir o custo computacional.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONSTRUÇÃO DA SUPERFÍCIE E ADSORÇÃO DAS MOLÉCULAS

Os testes iniciais foram realizados com a célula primitiva de MgO, a partir disso, foram escolhidos os funcionais de menor erro nos parâmetros teóricos em relação aos parâmetros experimentais (Tabela 1). Esses parâmetros teóricos foram utilizados nos testes de convergência para energia de corte e pontos \vec{k} que foram igual a 60 Ry (Figura A.1) e 6x6x6 (Figura A.2), respectivamente. A escolha desses parâmetros está em consonância com trabalhos anteriores (ALVIM *et al.*, 2011; FONSECA *et al.*, 2017). Para a convergência de camada de vácuo foi construído um *slab* tetragonal 1x1 com três átomos de espessura (Figuras 7a e 7b), que ao ser propagado gerou as superfícies de $MgO(001)$ com três átomos de espessura para a adsorção das moléculas. O tamanho da camada de vácuo foi definido por testes de convergência como 15 Å (Figura A.3).

Tabela 1 - Parâmetros teóricos e experimentais da célula primitiva MgO.

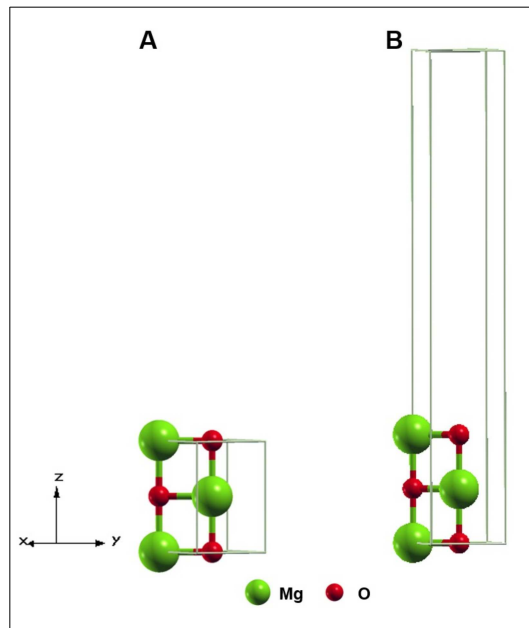
Parâmetros	Experimental	Teórico
a (Å)	3,01	2,99
b (Å)	3,01	2,99
c (Å)	3,01	2,99
α (°)	60,00	60,00
β (°)	60,00	60,00
γ (°)	60,00	60,00

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Supercélulas 3x3, 4x4 e 5x5 com três átomos de espessura foram estudadas quanto a adsorção de glicerol. Dentre essas, a propagação 5x5 foi a que apresentou menor interferência entre imagens periódicas e que, portanto, foi escolhida para a adsorção de moléculas de glicerol. Um átomo de magnésio da superfície foi escolhido como referência, sobre o qual a molécula foi rotacionada. Ao final do processo de otimização do $MgO(001)-gli$ foram obtidas oito conformações (Figura B.1), algumas estão representadas na Figura 8, com energia de adsorção variando de $-100,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $-120,90 \text{ kJ mol}^{-1}$. Em todos os sistemas, pode-se observar que há, no mínimo, um átomo de hidrogênio da hidroxila (H_{OH}) direcionado

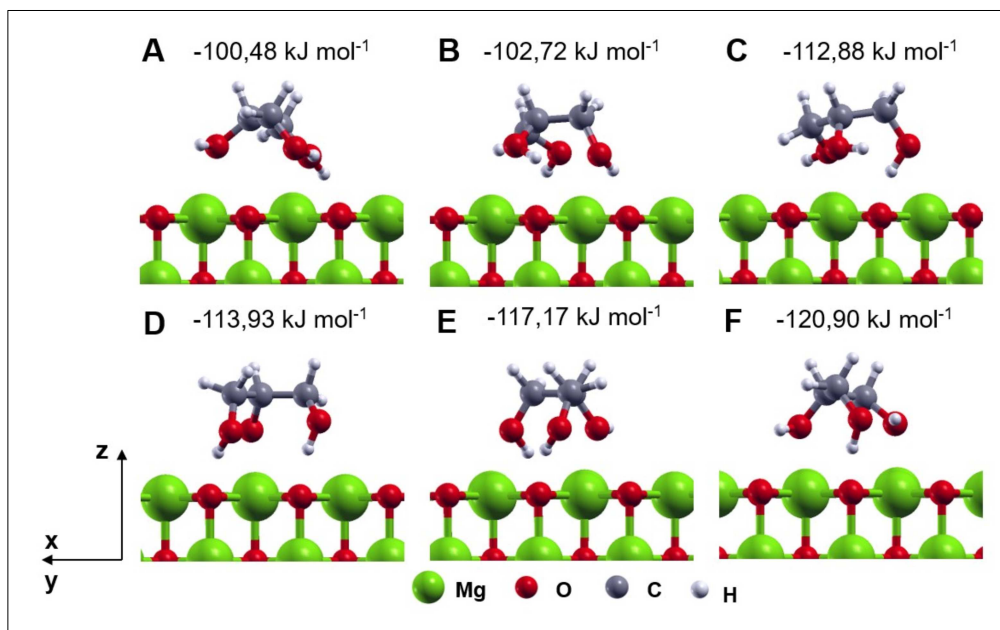
para um átomo de oxigênio da superfície (O_{SUP}) e ao menos um átomo de oxigênio da hidroxila (O_{OH}) direcionado a um átomo de magnésio da superfície (Mg_{SUP}).

Figura 7 - Modelo do slab para a superfície MgO 1x1 com três átomos de espessura (a) sem o vácuo e (b) com o vácuo.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

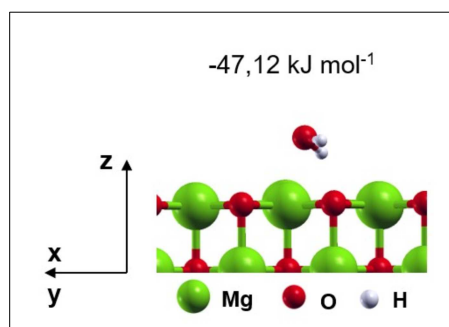
Figura 8 - Conformações e energia de adsorção do glicerol sobre $MgO(001)$ 5x5 com três átomos de espessura.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

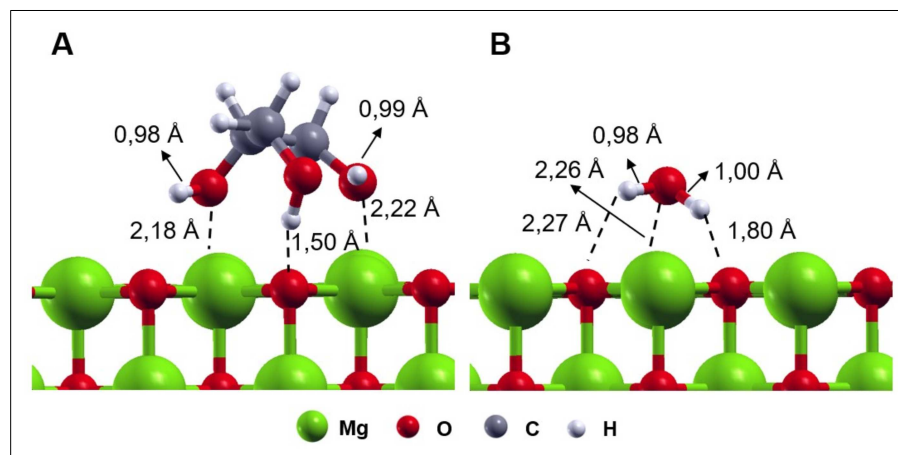
A etapa de adsorção foi reproduzida com a molécula de água, sendo obtidas quatro conformações com energias de adsorção, variando de $-46,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $-47,12 \text{ kJ mol}^{-1}$, (Figura B.2). A diferença energética entre as estruturas foi inferior a 1 kJ mol^{-1} , sendo apresentada na Figura 9 a conformação mais estável. Os átomos de hidrogênio foram rotacionados de forma a interagirem com os O_{SUP} . Comparando os dois sistemas simples, o $MgO(001)\text{-gli}$ possui uma energia de adsorção 1,5 vezes menor que a energia do $MgO(001)\text{-H}_2\text{O}$. Isso é esperado, uma vez que, a molécula apresenta mais átomos para interagir com a superfície.

Figura 9 - Conformações da água sobre $MgO(001)$ 5x5 com três átomos de espessura.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura 11 - Distâncias interatômicas da conformação mais estável do (a) MgO(001)-gli e (b) MgO(001)-H₂O.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Estudos anteriores evidenciaram que o processo de dissociação é observado a partir da coadsorção de moléculas de água (ALVIM *et al.*, 2011; WŁODARCZYK *et al.*, 2011). Com isso, a Figura 11 ilustra um comportamento esperado para a molécula de glicerol, que por apresentar três hidroxilas na estrutura é capaz de adsorver com maior intensidade na superfície, diminuindo as distâncias interatômicas.

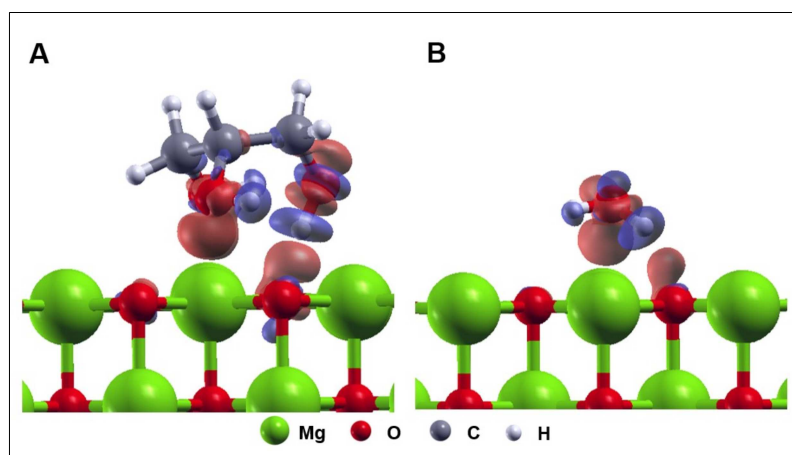
Em 2011, Alvim *et al.* simularam a quimissorção dissociativa de água em MgO(001) por DFT, aplicando o funcional GGA-PW91, desconsiderando dispersões de longo alcance. Para a adsorção de uma molécula, as distâncias de ligação O-H foram iguais a 0,99 Å e 1,01 Å, próximo dos valores encontrados com o funcional GGA-PBE com correção D3. Alessio, Usvyat e Sauer (2018) avaliaram por cálculos teóricos com *cluster* de MgO a adsorção de monóxido de carbono e água em superfície MgO(001). Para essa segunda molécula foram utilizadas duas superfícies com quatro camadas de espessura, supercélulas 3x3 e 5x5. O trabalho verificou a precisão das energias de adsorção utilizando alguns funcionais, dentre eles o PBE com correção D2. A maior superfície apresentou distâncias interatômicas iguais a 1,797 Å e 2,269 Å, para H_A-O_{SUP} e Mg_{SUP}-O_{OH}, respectivamente. Além da diferença de correção empregada, os pesquisadores optaram por relaxar totalmente as duas camadas superficiais, as energias de adsorção foram iguais a -55 kJ mol⁻¹ e -60 kJ mol⁻¹, para 3x3 e 5x5, respectivamente.

A análise da diferença de densidade de cargas ligantes (DDCL) é uma etapa importante para verificar o tipo de interação estabelecida entre as moléculas adsorvidas e a superfície. O software Xcrysden foi utilizado nessa análise, seguindo os parâmetros

mencionados na metodologia computacional.

Os dois sistemas estudados apresentam grupos hidroxila que interagem com O_{SUP} , como pode ser observado na Figura 12. No $MgO(001)-gli$ (Figura 12a) são observadas várias regiões de diminuição da carga ligante e regiões de aumento dessa carga, o que sugere a presença de uma interação forte, no caso, transferência de carga entre o H_{OH} e O_{SUP} . Outros O_{OH} interagem com os Mg_{SUP} com menor intensidade, podendo ser observadas regiões de aumento nas DDCL (entre a molécula e a superfície) e regiões de diminuição nos H_{OH} . Apesar das maiores distâncias, no sistema $MgO(001)-H_2O$ (Figura 12b) são observadas redistribuições de cargas entre H_A mais próximo de um O_{SUP} . Além disso, há interações entre O_A com Mg_{SUP} assim como no glicerol. Essa DDCL é semelhante ao resultado do trabalho de Alvim *et al.* (2011), no qual foi observado um direcionamento de uma das ligações da hidroxila para um O_{SUP} e o aumento da DDCL na superfície.

Figura 12 - Diferença de densidade de carga ligante para (a) $MgO(001)-gli$ e (b) $MgO(001)-H_2O$.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A análise de Bader é um estudo de pós-processamento importante para o entendimento quantitativo das interações entre as moléculas e a superfície. As cargas de Bader foram calculadas para $MgO(001)$, moléculas e sistemas, $MgO(001)-molécula$. Os resultados da superfície foram obtidos a partir de uma média geométrica das cargas dos átomos de magnésio e oxigênio, já que apenas átomos específicos interagem com as moléculas – Mg_{SUP} e O_{SUP} . É necessário destacar que no caso do glicerol há duas nomenclaturas para os átomos de hidrogênio, pois alguns estão ligados a átomos de carbono

(H_C) e os H_{OH}. Os O_{OH} do glicerol podem ser divididos em dois grupos, os que interagem com a superfície através do H_{OH} (O_{1G}) e os que interagem diretamente com a superfície (O_{2G}) (Figura 10).

Os valores médios do sistema $MgO(001)-gli$ são apresentados na Tabela 2 e na Tabela 3, os valores médios da $MgO(001)-H_2O$. Os átomos de oxigênio (O_{SUP}, O_{1G} e O_A) foram os mais afetados pela adsorção das moléculas. As variações de carga média foram +0,08 e -0,10, respectivamente para $MgO(001)-gli$ e +0,03 e -0,08, respectivamente para $MgO(001)-H_2O$. Há um aumento de carga ligante no O_{SUP} e diminuição nos átomos de oxigênio das moléculas. Isso está de acordo com o observado na DDCL, em que esses átomos de oxigênio estão mais envolvidos nas interações com as moléculas.

Tabela 2 - Cargas de Bader média para os átomos no sistema MgO(001)-gli.

Cargas médias de Bader			
Átomos	<i>MgO(001)</i>	<i>gli</i>	<i>MgO(001)-gli</i>
Mg	1,70	-	1,70
O	-1,70	-	-1,71
Mg _{SUP}	1,70	-	1,72
O _{SUP}	-1,70	-	-1,62
C	-	0,69	0,68
O _{2G}	-	-1,74	-1,77
H _C	-	0,03	0,03
H _{OH}	-	1,00	1,00
O _{1G}	-	-1,74	-1,84

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Tabela 3 - Cargas de Bader média para os átomos no sistema MgO(001)-H₂O.

Cargas médias de Bader			
Átomos	<i>MgO(001)</i>	<i>H₂O</i>	<i>MgO(001)-H₂O</i>
Mg	1,7	-	1,71
O	-1,70	-	-1,71
Mg _{SUP}	1,70	-	1,72
O _{SUP}	-1,70	-	-1,67
O _A		-2,00	-2,08
H		1,00	1,00

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

5.2 ADIÇÃO DE ÁGUA AOS SISTEMAS INICIAIS, MGO(001)-GLI E MGO(001)-H₂O

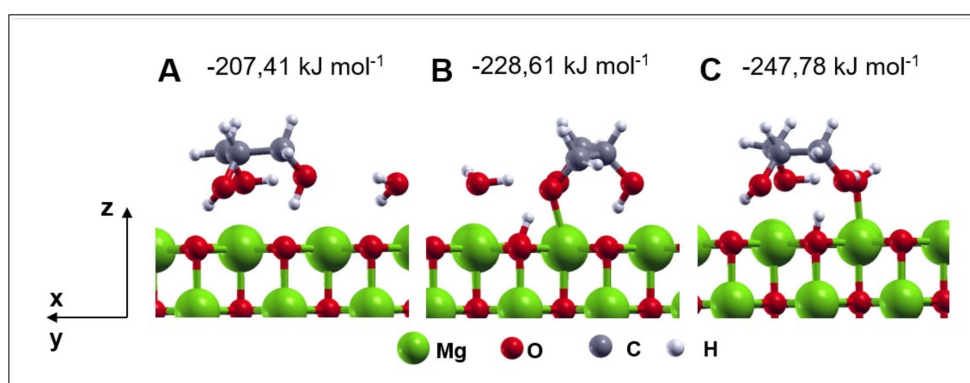
Uma nova molécula de água foi adicionada ao sistema *MgO(001)-gli* mais estável, a fim de analisar o comportamento da adsorção simultânea de moléculas na superfície *MgO(001)*. Parte das conformações foi obtida com a rotação da molécula de água sobre a superfície otimizada do *MgO(001)-gli* e parte pela rotação do glicerol na superfície otimizada *MgO(001)-H₂O* (Figura 13). A partir das 25 conformações estudadas (Figura B.3), foram gerados três tipos de produtos, Figuras 13a, 13b e 13c. Dessas estruturas, 7 apresentaram protonação da superfície.

O comportamento ilustrado na Figura 13a é observado para 18 das 25 conformações *MgO(001)-H₂O-gli*, entretanto os valores de energia de adsorção são frequentemente maiores que os encontrados nos sistemas com íons, variando de -139,79 kJ mol⁻¹ a -223,36 kJ mol⁻¹ (Figura A.6). Nessas estruturas, as interações ocorrem por transferência de carga entre as moléculas e dessas com a superfície. A adsorção de moléculas sem transferência de próton não garante a formação de brucita, com isso, não há alteração nos parâmetros cristalinos e perda de funcionalidade.

O sistema representado pela Figura 13b, é obtido com a transferência de próton da molécula de glicerol para a superfície, formando o ânion orgânico (3-dihidroxiopropan-1-olato) - *MgO(001)-H₂O-H⁺gli⁻*. Os valores de energia de adsorção variaram de -195,91 kJ mol⁻¹ a -228,88 kJ mol⁻¹ (Figura A.6). O terceiro tipo de sistema também é obtido com migração de próton para a superfície, porém com formação de hidróxido -

$MgO(001)-gli-H^+OH^-$ (Figura 13c). No caso dessas estruturas, os valores de energia de adsorção estão entre $-175,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-247,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Figura A.6). Generalizando, os sistemas $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ e $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ são os mais estáveis energeticamente, possivelmente pela presença de interações dos ânions com as moléculas intactas e a superfície.

Figura 13 - Conformações otimizadas e energias de adsorção dos sistemas de coadsorção (a) $MgO(001)-H_2O-gli$, (b) $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ e (c) $MgO(001)-gli-H^+OH^-$.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

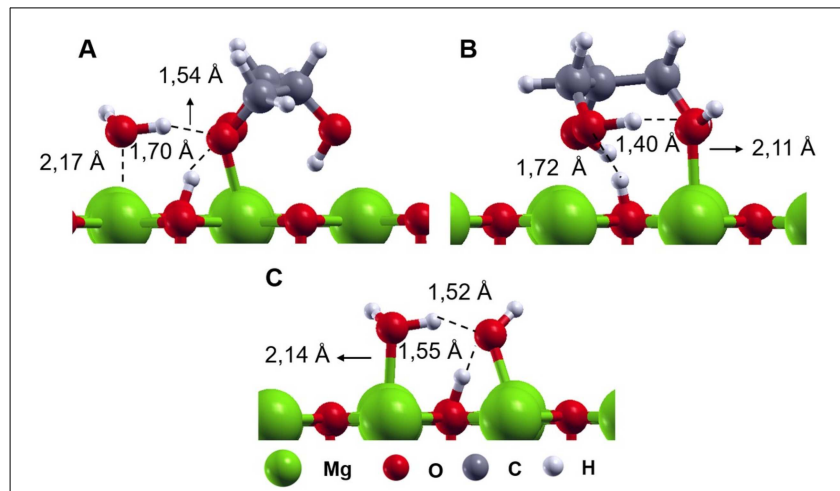
Em todas as conformações é observado uma diminuição da energia de adsorção em comparação com a soma das energias de adsorção dos sistemas $MgO(001)-H_2O$ e $MgO(001)-gli$. Em algumas há a presença de íon hidróxido, como foi observado no trabalho de Alvim *et al.* (2011) sobre aglomerados de água. Segundo esse estudo, a presença de mais de uma molécula de água garante a formação de próton (H^+) e íon hidróxido (HO^-), que migram para os átomos de O_{SUP} e Mg_{SUP} , respectivamente. O hidróxido quimissorvido na superfície é estabilizado por ligação de hidrogênio com a molécula de água vizinha, na presença de três moléculas de água, essa água vizinha também é estabilizada por ligação de hidrogênio com a terceira molécula. A presença desse ânion no sistema $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ indica que há possibilidade de hidroxilação da superfície.

O trabalho de Alvim *et al.* (2011) sobre adsorção de duas moléculas de água em $MgO(001)$ foi reproduzido nas mesmas condições que os sistemas $MgO(001)-moléculas$ desta dissertação, para a comparação de estabilização energética e

formação de íons adsorvidos em $MgO(001)$. Assim como o trabalho anterior, foi observado que a superfície é protonada após adsorção de duas moléculas de água. A conformação mais estável apresentou uma energia de adsorção de $-124,94 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo aproximadamente 1,5 vezes menor que a conformação $MgO(001)-H_2O$ mais estável. Novamente, essa estabilização está relacionada a formação de espécies iônicas que interagem também por forças eletrostáticas.

Na Figura 14 estão descritas as principais distâncias interatômicas para os sistemas de coadsorção. As distâncias do átomo de oxigênio da água intacta (O_{INT}) para a superfície e do átomo de hidrogênio da água intacta (H_{INT}) para o átomo de oxigênio desprotonado (O_D) foi ligeiramente maior para $MgO(001)-H_2O-H^+ gli^-$, 2,17 Å e 1,54 Å, respectivamente. Em contrapartida, essas distâncias para $MgO(001)-H_2O-H^+ OH^-$ foram iguais a 2,14 Å e 1,52 Å, respectivamente. Já a distância do próton ao 2,3-dihidroxiopropan-1-olato foi de 1,70 Å e ao hidróxido foi igual a 1,55 Å. No sistema $MgO(001)-gli-H^+ OH^-$, o hidróxido interage com Mg_{SUP} a 2,11 Å, sendo estabilizado pelas hidroxilas do glicerol, a 1,40 Å e 1,51 Å, além disso a menor distância próton- O_{OH} é igual a 1,72 Å. Uma observação interessante sobre o sistema $MgO(001)-H_2O-H^+ gli^-$ é que das hidroxilas remanescentes uma interage com a superfície (1,52 Å) e a outra interage com o átomo de oxigênio desprotonado (O_D), de forma que a estabilização do ânion pela água intacta é uma complementação da estabilização que já ocorre intramolecularmente.

Figura 14 - Principais distâncias interatômicas após a otimização dos sistemas (a) MgO(001)-H₂O-H⁺gli⁻, (b) MgO(001)-gli-H⁺OH⁻ e (c) MgO(001)-H₂O-H⁺OH⁻.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Esses sistemas apresentam íons e em cálculos anteriores já foram analisadas as interações das moléculas separadamente com a superfície. Com isso, a DDCL foi calculada de modo a computar as interações entre os ânions e as moléculas intactas,

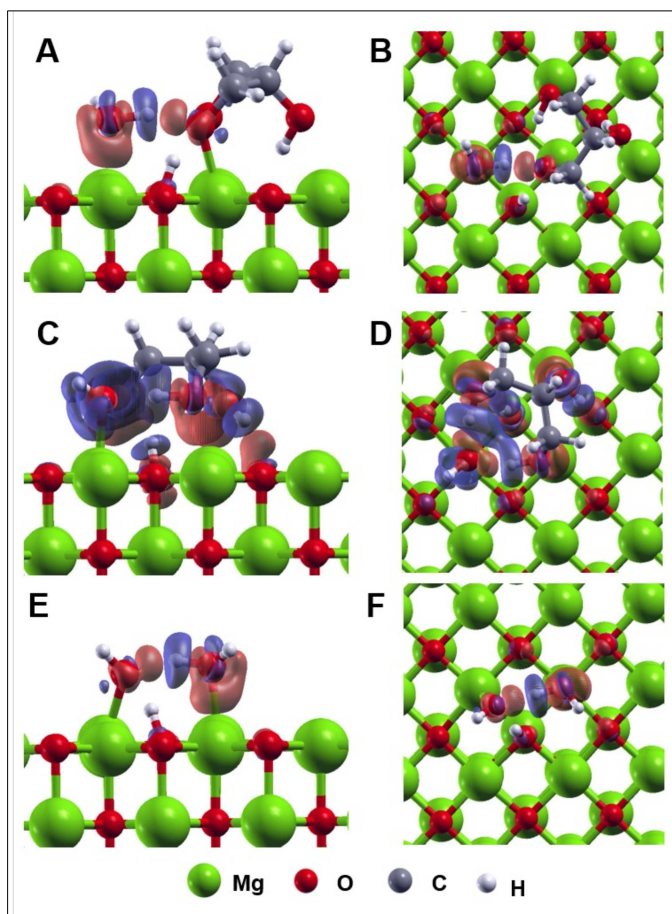
$$\Delta\rho_{H_2O-gli} = \rho_{MgO(001)-H_2O-H^+gli^-} - \rho_{MgO(001)-H^+gli^-} - \rho_{H_2O},$$

$$\Delta\rho_{gli-H_2O} = \rho_{MgO(001)-gli-H^+OH^-} - \rho_{MgO(001)-H^+OH^-} - \rho_{gli}$$

$$\Delta\rho_{2H_2O} = \rho_{MgO(001)-H_2O-H^+OH^-} - \rho_{MgO(001)-H^+OH^-} - \rho_{H_2O} \text{ (Figura 15).}$$

Nessa metodologia é possível verificar uma forte interação entre os O_D com os H_{INT}, conforme verificado em Alvim *et al.* (2011). A presença dessas regiões de aumento e diminuição de densidade de cargas confirmam a existência de uma interação envolvendo transferência de densidade entre os ânions e as moléculas. No sistema $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ as regiões de densidade de carga estão em maior quantidade devido a metodologia adotada; apesar disso, há um padrão nos três sistemas: diminuição da densidade dos H_{INT} e aumento da densidade dos O_D.

Figura 15 - Diferença de densidade de carga ligante para $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ (a) vista lateral e (b) vista superior, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ (c) vista lateral e (d) vista superior e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$ (e) vista lateral e (f) vista superior.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A avaliação quantitativa de transferências de carga foi realizada seguindo a metodologia proposta por Bader. Como alguns átomos dos sistemas não apresentaram variações significativas, na Tabela 4 estão destacados apenas os que sofreram maior variação das cargas médias de Bader, sendo descritas as cargas antes do processo de adsorção e após a adsorção. O_{SUP} , O_D (tanto da molécula de água, quanto da molécula de glicerol) e O_{INT} sofreram variações de cargas iguais a +0,02, +0,06 e -0,08, respectivamente, para $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, +0,02, +0,05 e -0,07, respectivamente, para $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$ e +0,01, +0,14 e -0,21, respectivamente para $MgO(001)-gli-H^+OH^-$. Esses resultados estão em consonância com as regiões em vermelho observadas para os O_D na DDCL e regiões destacadas em azul nos O_{INT} (Figura 15).

As interações íon-molécula ocorrem por meio dos átomos de O_D e O_{INT} , mediada pelos H_{INT} , como observado na DDCL.

Tabela 4 - Cargas médias de Bader para sistema $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$.

Cargas médias de Bader						
Átomos	$MgO(001)$ $-H_2O-H^+gli^-$		$MgO(001)$ $-gli-H^+OH^-$		$MgO(001)$ $-H_2O-H^+OH^-$	
	Antes	Sistema	Antes	Sistema	Antes	Sistema
Mg_{SUP}	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72
O_{SUP}	-1,96	-1,94	-1,94	-1,93	-1,98	-1,96
O_D	-1,56	-1,50	-1,87	-1,73	-1,81	-1,76
O_{INT}	-2,00	-2,08	-1,61	-1,82	-2,00	-2,07

Fonte: Elaborado pela autora (2023).

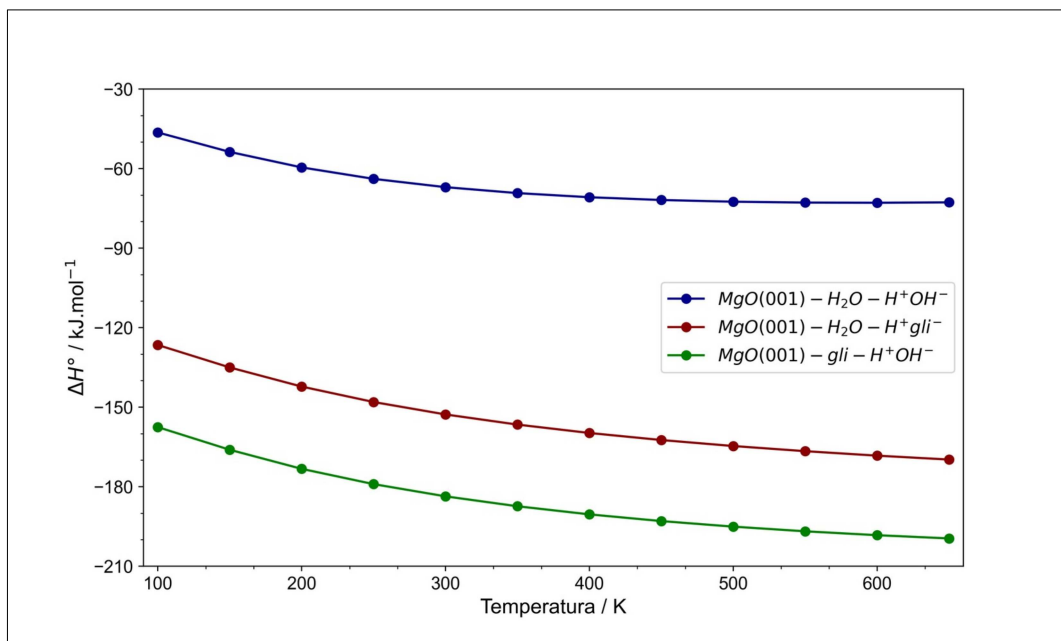
5.3 TERMODINÂMICA DE PROTONAÇÃO DA SUPERFÍCIE MGO(001)

A Teoria de Perturbação do Funcional de Densidade – DFPT (do inglês, *Density-Functional Perturbation Theory*) foi aplicada no cálculo de fônons. Nos sistemas de coadsorção de água, as interações ocorrem por transferência de carga e entre dipolos permanentes. A presença desse segundo tipo de interação incitou questionamentos a respeito do comportamento termodinâmico desses sistemas. Sendo assim, a protonação da superfície $MgO(001)$ foi estudada a partir dos cálculos de fônons. Utilizando a mesma metodologia, o cálculo foi realizado para as superfícies limpa e protonadas, $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$ e para as moléculas no vácuo. Os dados termodinâmicos de ΔS e ΔH estão descritos nos gráficos das Figuras 16 e 17, respectivamente.

As variações de entalpia de reação foram menor que zero em toda a faixa de temperatura avaliada, 100-650 K, o que evidencia o caráter exotérmico da protonação da superfície. As variações de entropia de reação também apresentaram valores menores que zero de 100-650 K. Isso ocorre pelo número de estados possíveis nas moléculas no vácuo ser maior

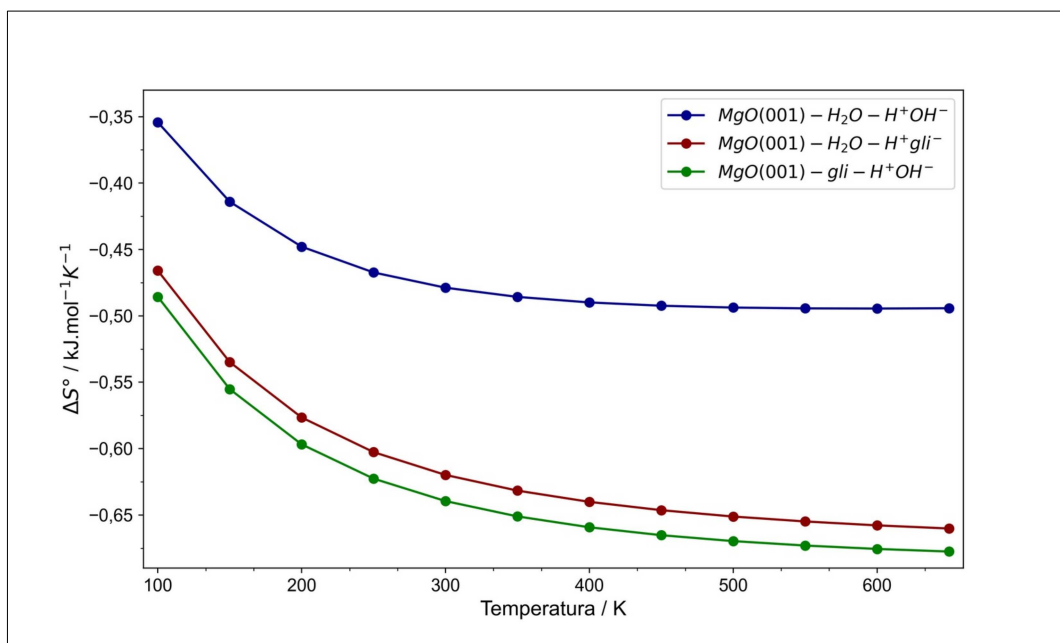
que o número de estados possíveis com as moléculas adsorvidas.

Figura 16 - Variação de entalpia nos sistemas $\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{O-H}^+\text{gli}^-$, $\text{MgO}(001)\text{-gli-H}^+\text{OH}^-$ e $\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{O-H}^+\text{OH}^-$.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

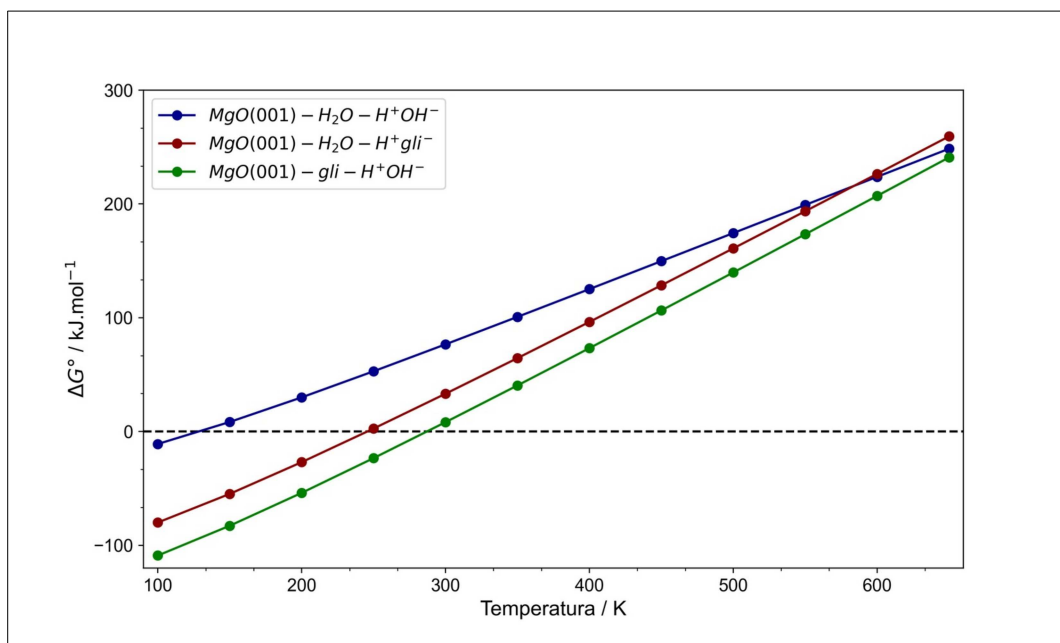
Figura 17 - Variação de entropia nos sistemas $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os valores de entalpia e entropia são utilizados para calcular a variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura. A partir desse dado, é possível prever a espontaneidade ($\Delta G < 0$) ou não ($\Delta G > 0$) da protonação da superfície. Nos sistemas com glicerol, a reação ocorre de forma espontânea até 240 e 281 K para $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ e $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ (Figura 18), respectivamente. Acima desses valores de temperatura, a reação espontânea é a que regenera os reagentes. O sistema $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$ possui a menor temperatura a partir da qual ocorre a dessorção, 134 K.

Figura 18 - Variação de energia livre de Gibbs nos sistemas $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

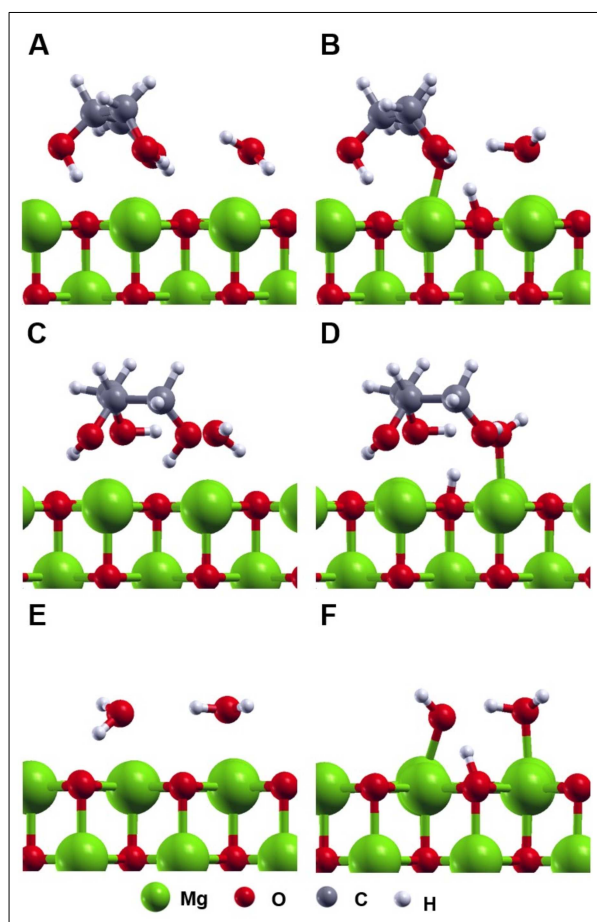
Segundos esses valores, as reações dos sistemas com glicerol possuem, até 600 K, uma energia livre de Gibbs menor que o sistema $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$, isso ocorre pela formação de intermediários mais estáveis. Dentre esses dois sistemas, a presença de hidróxido se destaca por diminuir ainda mais essa energia. A adição de uma segunda molécula de água a esses sistemas não afetaria de forma significativa os resultados termodinâmicos – seria observado um maior número de curvas, porém com mesma inclinação e espaçadas em algumas unidades em relação aos sistemas $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ e $MgO(001)-gli-H^+OH^-$. Essa afirmação está embasada nos resultados obtidos por Alvim *et al.* (2011). No gráfico de temperatura *versus* energia livre de Gibbs da adsorção de duas e três moléculas de água em $MgO(001)$ é possível verificar a dependência linear entre as variáveis (temperatura e ΔG) e a mesma inclinação para os dois sistemas, afastados entre si por menos de 3 kJ mol^{-1} .

5.4 CAMINHO DE REAÇÃO DE PROTONAÇÃO DA SUPERFÍCIE MgO(001)

As estruturas que apresentaram transferência de prótons após a etapa de otimização de

geometria foram utilizadas como imagens finais na metodologia CI-NEB. As imagens iniciais foram obtidas após processo de otimização, com posições semelhantes, porém anterior a transferência de prótons. O caminho de reação foi estudado para os sistemas $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$, $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ e $MgO(001)-gli-H^+OH^-$, na Figura 19 estão representadas as conformações utilizadas como imagens inicial e final.

Figura 19 - Imagens iniciais (a, c e e) e finais (b, d e f) utilizadas no método CI-NEB, para os sistemas $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$, respectivamente.

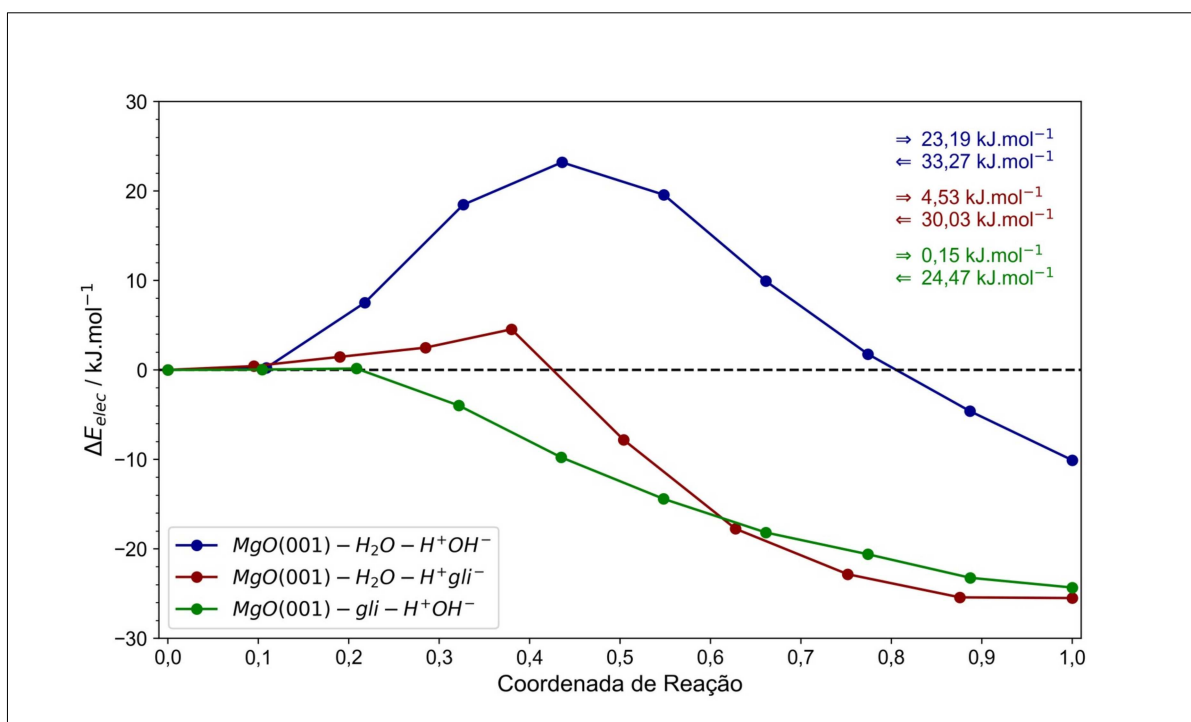


Fonte: Elaborado pela autora (2023).

O caminho de reação proposto pelo método CI-NEB é apresentado na Figura 20. A E_{at} das reações diretas é obtida pela diferença de energia eletrônica entre o ET e os reagentes, sendo igual a $0,15 \text{ kJ mol}^{-1}$, $4,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $23,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ para

$MgO(001)-gli-H^+OH^-$, $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$, respectivamente. As reações inversas possuem E_{at} iguais a $24,47 \text{ kJ mol}^{-1}$, $30,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $33,27 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo calculadas pela diferença de energia eletrônica dos produtos e do ET. A diferença de barreira energética das reações direta e inversa é justificada pela estabilidade dos produtos obtidos com a transferência de prótons.

Figura 20 - Caminho de reação proposto para os sistemas $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Os sistemas que contêm glicerol possuem uma barreira energética pequena que pode ser aproximada ao erro do método, com isso, espera-se que a protonação da superfície ocorra em qualquer temperatura. O ET do sistema $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ é representado pela terceira imagem, que antecede a transferência de próton do glicerol para o O_{SUP} . Nesse sistema, a formação de hidróxido ocorre a partir da oitava imagem com a transferência de próton da molécula de água para o O_D do ânion orgânico. Para $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, o ET é representado pela quinta imagem, imediatamente anterior a transferência de próton;

nas imagens restantes ocorre apenas a acomodação das moléculas. Por fim, no sistema $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$, o ET é representado pela quinta imagem em que a molécula rotaciona de forma a diminuir a distância H_A-O_{SUP} de 2,34 Å para 2,05 Å. A transferência de próton é observada a partir da nona imagem. O conjunto desses resultados indica o favorecimento da protonação da superfície, não sendo possível descartar a formação de brucita em alguns dos sistemas.

Os estudos termodinâmicos e cinéticos demonstram que a estrutura mais estável é a que contém hidróxido na superfície - $MgO(001)-gli-H^+OH^-$. Considerando a adição de mais moléculas de glicerol e de água, mantendo uma proporção 1:1, provavelmente seria observado hidróxido em maior proporção que 3-dihidroxiopropan-1-olato. Entretanto, como a molécula de glicerol é mais volumosa que a molécula de água, a taxa de protonação da superfície e formação de hidróxido ocorreria a uma proporção menor que em um sistema com apenas moléculas de água. Nesse sentido, a molécula orgânica dificulta o acesso da água à superfície.

A formação de um filme de glicerol na superfície MgO ocorre a partir da interação entre as moléculas, sem que ocorra o afastamento de moléculas da superfície. Esse comportamento pode ser verificado por meio do cálculo de dinâmica molecular - nesse método é considerada a presença e interação de mais moléculas na superfície. Os resultados são obtidos após um período de tempo pré-determinado e expõem a tendência dinâmica do sistema. Ainda que seja observado o afastamento das moléculas, os sistemas com íons podem ser reaproveitados em novas aplicações.

Existem alguns estudos sobre processos catalíticos em superfícies modificadas de MgO. Peng *et al.* (2019) avaliaram o efeito catalítico de peroximonosulfato (PMS) sozinho e associado com MgO. Quando utilizado para a degradação do azul de metileno (AM), o PMS de forma isolada, possui melhor eficiência em pH acima de 11, enquanto a combinação PMS/MgO apresenta atividade desde pH igual a 1. Para entenderem a contribuição de grupos hidroxilas na superfície do MgO, foram realizados experimentos de degradação do AM com PMS e duas variedades de MgO. A catálise com óxido calcinado a 600 °C por 2 h em atmosfera de argônio apresentou desempenho inferior em relação ao óxido sem pré-tratamento. A partir disso, os pesquisadores concluíram que a presença de grupos hidroxil na superfície favorece o processo catalítico.

Petitjean *et al.* (2014) investigaram a catálise do 2-metilbut-3-in-2-ol na superfície

MgO por DFT e condições de contorno periódicas. Observou-se que a presença de próton e de hidróxido na superfície melhora o processo catalítico em relação a superfície pura. Foram avaliadas várias rotas catalíticas, dentre essas, uma considerou a influência de uma molécula de água previamente adsorvida, a segunda considerou duas moléculas de água e a última uma molécula de 2-metilbut-3-in-2-ol. Em todas podem ser observadas sucessivas migrações de próton que acarretam na liberação de acetileno e propanona gasosos.

6 CONCLUSÕES

A estrutura mais estável da adsorção de glicerol na superfície $MgO(001)$ ($-120,80 \text{ kJ mol}^{-1}$) apresentou uma energia de adsorção 1,5 vezes menor que a energia para a adsorção de água na superfície ($-47,12 \text{ kJ mol}^{-1}$). Após o acréscimo de uma molécula de água e otimização desses sistemas foi observada uma diminuição de energia em relação aos sistemas iniciais, devido à presença de mais interações com a superfície. Além disso, as conformações de menor energia foram as que apresentaram transferência de prótons da molécula (glicerol ou água) para um átomo de oxigênio da superfície, permanecendo intacta uma das moléculas.

Os resultados de diferença de densidade de cargas desses sistemas, evidenciaram a presença de transferência de cargas das moléculas de glicerol e água com a superfície, bem como a estabilização dos ânions gerados pelas moléculas que permanecem intactas. As principais variações de carga média de Bader ocorrem para átomos de oxigênio das moléculas e da superfície.

O estudo termodinâmico nos sistemas $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$ evidenciou que o processo de protonação da superfície é espontâneo até 281 K, 240 K e 134 K, respectivamente, sendo todas as reações exotérmicas em toda a faixa de temperatura avaliada. A presença de hidróxido no sistema, $MgO(001)-gli-H^+OH^-$ não garante a interrupção do mecanismo de formação de brucita, entretanto a taxa de formação do hidróxido é menor que em um sistema contendo apenas água.

Os resultados dos cálculos CI-NEB forneceram os valores de E_{at} para a protonação da superfície, iguais a $0,15 \text{ kJ mol}^{-1}$, $4,53 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $23,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $MgO(001)-gli-H^+OH^-$, $MgO(001)-H_2O-H^+gli^-$ e $MgO(001)-H_2O-H^+OH^-$, respectivamente. As reações inversas apresentaram uma E_{at} maior que 20 kJ mol^{-1} , indicando a maior estabilidade dos sistemas contendo íons. No caso dos sistemas contendo glicerol, espera-se que a protonação ocorra sem barreira energética em qualquer faixa de temperatura.

O conjunto de resultados termodinâmicos e cinéticos permitem prever que a presença de glicerol na superfície do MgO, dificulta o acesso de moléculas de água. Pensando no problema industrial abordado nesta dissertação, esse tipo de comportamento também é

esperado quando utilizado glicerina em tijolos refratários contendo MgO, sendo esperado uma menor taxa de formação de brucita do que em sistemas sem o triálcool.

Esse estudo representou uma etapa inicial sobre as formas de interação de moléculas de glicerol e de água em terraços de $MgO(001)$. Para um aprofundamento do trabalho, é importante que as análises realizadas sejam reproduzidas em superfícies com defeitos, dessa forma, há uma melhor representação de sistemas reais. Além disso, é importante que sejam realizados os cálculos de dinâmicas moleculares para elucidar como ocorre o processo de formação de filme molecular sobre a superfície. Todavia, o conjunto de dados desta dissertação já é suficiente para a elaboração de protocolos experimentais.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**: 2022. 264 p. Ministério de Minas e Energia: Rio de Janeiro.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Painel Dinâmico**: produção de biodiesel. 2021. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGlyLWJmMWItNGJlNDg0ZTg5NjBliiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTytNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzIxMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22>. Acesso em: 23 fev. 2022.
- ALESSIO, M.; USVYAT, D.; SAUER, J. Chemically Accurate Adsorption Energies: CO and H₂O on the MgO(001) surface. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, Washington, v. 15, n. 2, p. 1329-1344, dez. 2018.
- ALVIM, R. S. *et al.* Density-Functional Theory Simulation of the Dissociative Chemisorption of Water Molecules on the MgO(001) Surface. **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 1, p. 738-744, dez. 2011.
- AMARAL, L. F. *et al.* Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration. **Ceramics International**, v. 37, n. 5, p. 1537-1542, jul. 2011.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do Estado Sólido**. 1ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- BADER, R. F. W. **Atoms In Molecules**: a quantum theory. Oxford: Clarendon Press, 1990.
- 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, jul. 2001.
- BASTAN, F. *et al.* Production of renewable hydrogen through aqueous-phase reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃-MgO nano-catalyst. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 2, p. 614-621, jan. 2018.
- BRAGANÇA, S. R. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte I: propriedades microestruturais. **Cerâmica**, Rio Grande do Sul, v. 58, n. 347, p. 280-285, set. 2012.
- BRANDA, M. M. *et al.* Ethanol adsorption on MgO surface with and without defects from a theoretical point of view. **Surface Science**, v. 603, n. 8, p. 1093-1098, abr. 2009.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, Leipzig, v. 84, p. 457-484, 1927.
- CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p. 1318-1343, dez. 2006.
- CARRASCO, J.; ILLAS, F.; LOPEZ, N. Dynamic Ion Pairs in the Adsorption of Isolated

Water Molecules on Alkaline-Earth Oxide(001) Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 1, p. 0161011-0161014, jan. 2008.

CASPERSEN, K. J.; CARTER, E. A. Finding transition states for crystalline solid–solid phase transformations. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, v. 102, n. 19, p. 6738-6743, 29 abr. 2005. Proceedings of the National Academy of Sciences.

CHENG, X. *et al.* Microstructural characteristics and fracture mechanism of in situ pressureless-sintered MgAlON–MgO ceramic from spent MgO–C brick. **Materials Characterization**, v. 179, p. 111391-111401, set. 2021.

CHINTHALA, M. *et al.* Synthesis and applications of nano-MgO and composites for medicine, energy, and environmental remediation: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 6, p. 4415-4454, ago. 2021.

COSTA, D. *et al.* Water on extended and point defects at MgO surfaces. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 125, n. 5, p. 054702, ago. 2006.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry**. 2^a ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2004.

FONSECA, C. G. *et al.* The role of Zn²⁺ dopants in the acid-basic catalysis on MgO(001) surface: ab initio simulations of the dissociative chemisorption of R-O-R' and R-S-R' (R, R' = H, CH₃, C₂H₅). **Surface Science**, v. 661, p. 60-68, jul. 2017.

GASS, S. E.; GALLIANO, P. G.; MARTINEZ, A. G. T. Impact of preheating on the mechanical performance of different MgO–C bricks - Low temperature range. **Ceramics International**, v. 47, n. 24, p. 34869-34880, dez. 2021.

GHASEMI-KAHRIZSANGI, S. *et al.* The impact of trivalent oxide nanoparticles on the microstructure and performance of magnesite-dolomite refractory bricks. **Materials Chemistry And Physics**, v. 193, p. 413-420, jun. 2017.

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. 395502-395521, set. 2009.

GOERIGK, L.; GRIMME, S. Efficient and accurate double-hybrid-meta-gga density functionals evaluation with the extended GMTKN30 database for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. **Journal Of Chemical Theory And Computation**, Washington, v. 7, n. 2, p. 291-309, 2011.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal Of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p. 1787- 1799, 2006.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal Of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p.

1456-1465, mar. 2011.

HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. **Computational Materials Science**, v. 36, n. 3, p. 354-360, jun. 2006.

HINO, Y.; TAKAHASHI, K. Effects of temperature and carbon content in brick on MgO-C reaction behaviour. **Isij International**, v. 61, n. 10, p. 2513-2523, out. 2021.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3, p. 864-871, nov. 1964.

HORNAK, J. Synthesis, properties, and selected technical applications of magnesium oxide nanoparticles: a review. **International Journal Of Molecular Sciences**, v. 22, n. 23, p. 12752-127574, nov. 2021.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**, New York: John Wiley & Sons, 2007.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4, p. 1133-1138, nov. 1965.

LIU, Y. *et al.* Glycerol hydrogenolysis to produce 1,2-propanediol in absence of molecular hydrogen using a Pd promoted Cu/MgO/Al₂O₃ catalyst. **Catalysts**, v. 11, n. 11, p. 1299-1330, out. 2021.

LUZA, A. L. *et al.* Synthesis of chemically bonded porous ceramics from MgO-C refractory bricks waste. **Ceramics International**, v. 48, n. 3, p. 3426-3434, fev. 2022.

MALARRIA, J. A.; TINIVELLA, R. Degradation of magnesite-chrome refractory brick by hydration. **Journal Of The American Ceramic Society**, v. 80, n. 9, p. 2262-2268, jan. 2005.

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

MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. 2^a ed. New York: Cambridge University Press, 2010.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P.; LIMA, A. L. **Glycerol: a versatile renewable feedstock for the chemical industry**. Springer, 2017.

MUSEU DE MINERAIS, MINÉRIOS E ROCHAS HEINZ EBERT. **Periclásio (Periclase)**. 2022. Disponível em: <https://museuhe.com.br/mineral/periclasio-periclase/>. Acesso em: 02 fev. 2022.

PARK, S.; JEON, S.; JANG, J. Characteristic Behavior of Hydration of Magnesium Oxide. **Lecture Notes In Civil Engineering**, p. 1275-1279, nov. 2019.

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, out. 1992.

PENG, Q. *et al.* High-Efficiency Catalysis of Peroxymonosulfate by MgO for the Degradation of Organic Pollutants. **Minerals**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 2, 18 dez. 2019. MDPI AG.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, out. 1996.

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, maio 1981.

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, jun. 1992.

PETITJEAN, Hugo *et al.* How Surface Hydroxyls Enhance MgO Reactivity in Basic Catalysis: the case of methylbutynol conversion. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 11, p. 4004-4014, 10 out. 2014. American Chemical Society (ACS).

QUIMESP QUÍMICA. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos:** glicerina branca (glicerol). 2021. Disponível em: <https://www.quimesp.com.br/pdf/glicerina.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2022.

SAITO, Y. **Statistical physics of crystal growth**. Singapore: World Scientific, 1996.

SALOMÃO, R. *et al.* Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables. **Ceramics International**, v. 37, n. 6, p. 1839-1842, ago. 2011.

SANTOS, T. *et al.* Mg(OH)₂ nucleation and growth parameters applicable for the development of MgO-based refractory castables. **Journal Of The American Ceramic Society**, v. 99, n. 2, p. 461-469, nov. 2015.

SHAND, M. A. Physical and chemical properties of magnesium oxide. In: SHAND, Mark A. **The Chemistry and Technology of Magnesia**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. Cap. 8. p. 121-131.

SHEPPARD, D.; TERRELL, R.; HENKELMAN, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. **The Journal Of Chemical Physics**, v. 128, n. 13, p. 1341061-13410610, 7 abr. 2008. AIP Publishing.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. **Density Functional Theory: a practical introduction**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**, 1^a ed., rev. New York: McGraw-Hill, 1989.

TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 8, p. 084204-084212,

jan. 2009.

TLILI, M. *et al.* Synthesis and characterization of MgO thin films obtained by spray technique for optoelectronic applications. **Nanomaterials**, v. 11, n. 11, p. 3076, nov. 2021.

TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. **Química Quântica: Fundamentos e Aplicações**. 1ª ed. Barueri: Manole, 2009.

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

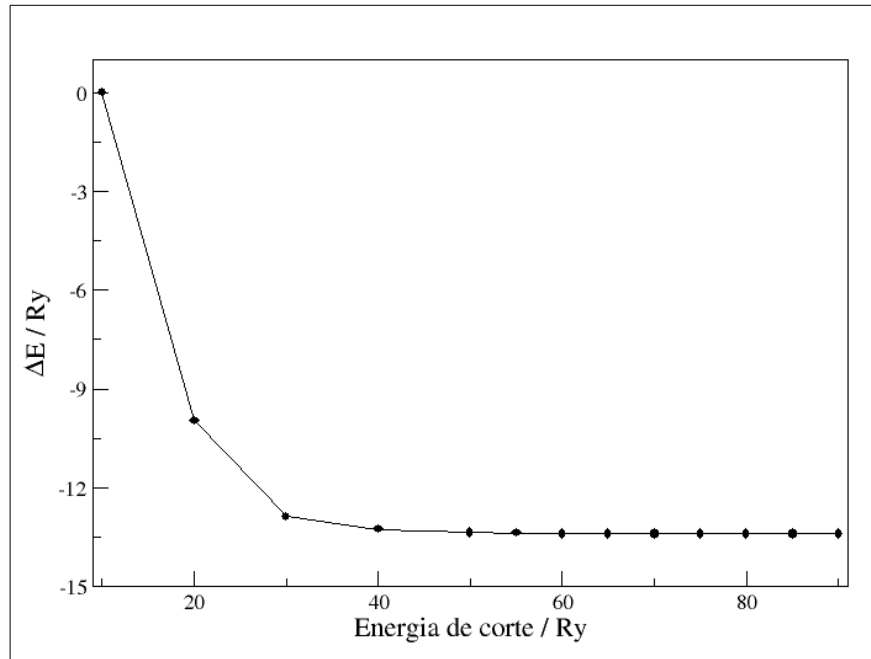
WU, M.; ESTRADA, C.; GOODMAN, D. New approach to high-resolution electron-energy-loss spectroscopy of polar materials: studies of water and methanol adsorption on ultrathin MgO(100) films. **Physical Review Letters**, v. 67, n. 20, p. 2910-2913, nov. 1991.

WŁODARCZYK, R. *et al.* Structures of the ordered water monolayer on MgO(001). **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6764-6774, mar. 2011.

XU, C.; GOODMAN, D. W. Structure and geometry of water adsorbed on the MgO(100) surface. **Chemical Physics Letters**, v. 265, n. 3-5, p. 341-346, fev. 1997.

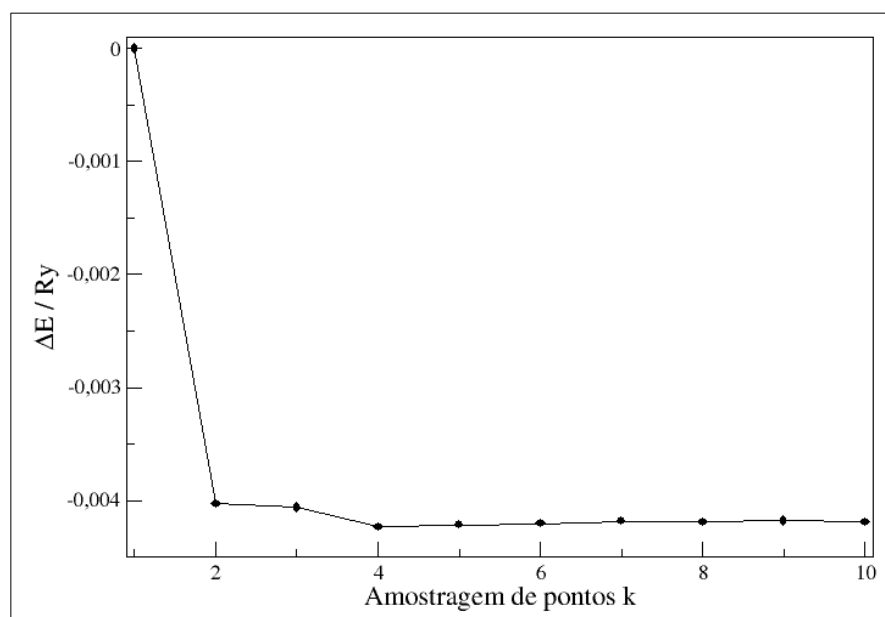
ANEXO A – Testes de convergência da célula primitiva de MgO

Figura A.1 - Teste de convergência da energia de corte da célula primitiva de MgO.



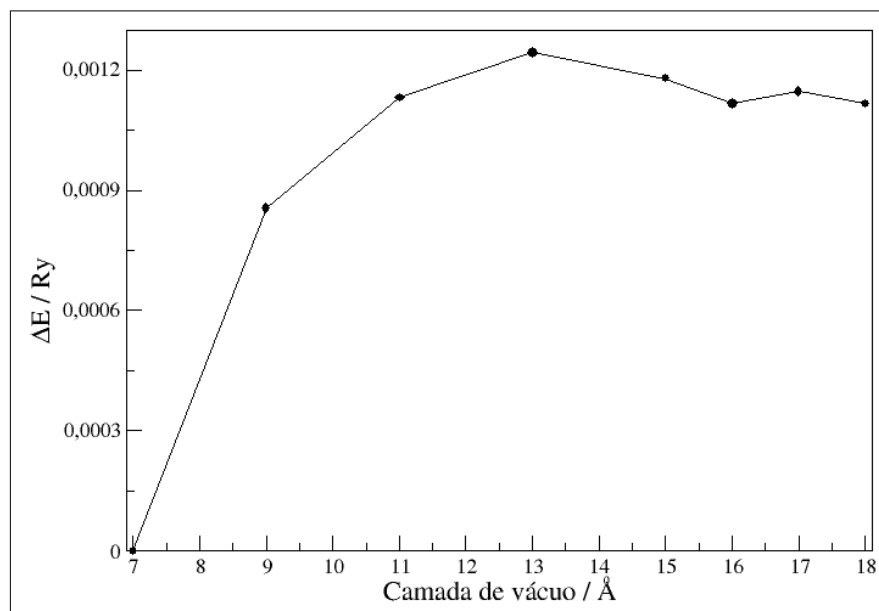
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura A.2– Teste de convergência de pontos k da célula primitiva de MgO.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

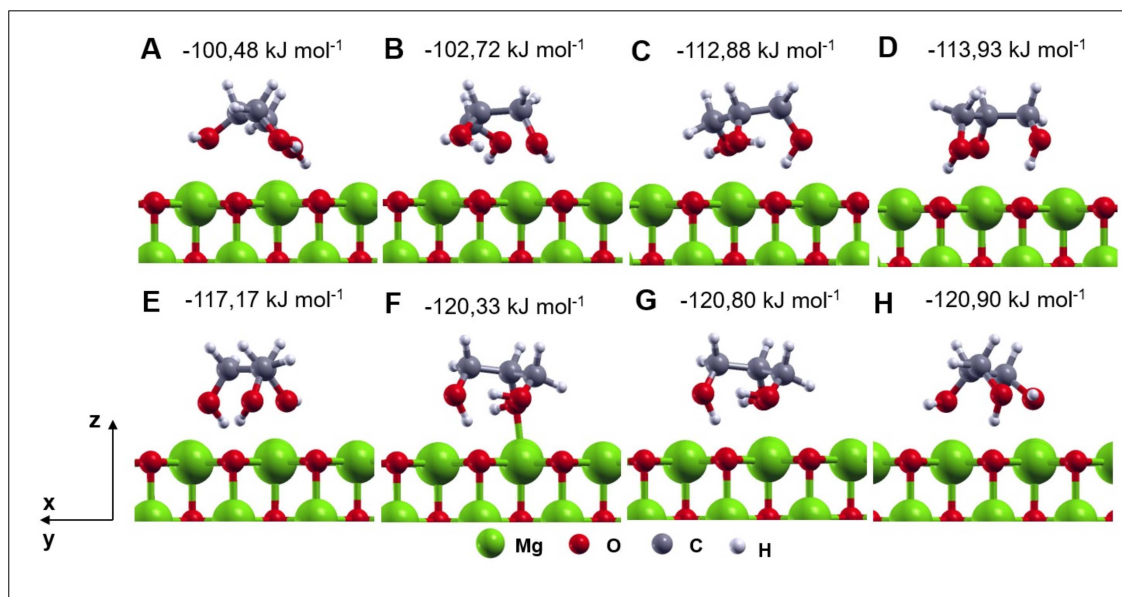
Figura A.3 – Teste de camada de vácuo do *slab* tetragonal com três átomos de espessura do MgO.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

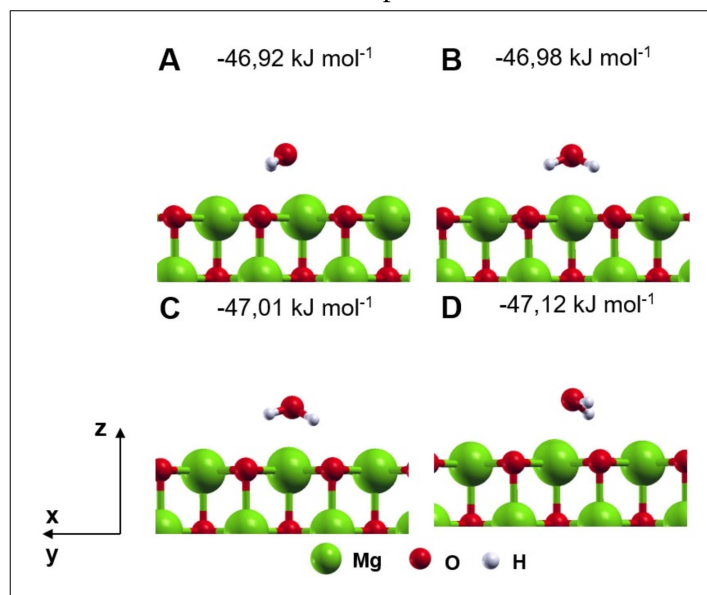
ANEXO B – Conformações finais após otimização de geometria

Figura B.1 – As oito conformações finais da adsorção de glicerol sobre MgO(001) 5x5 com três átomos de espessura.



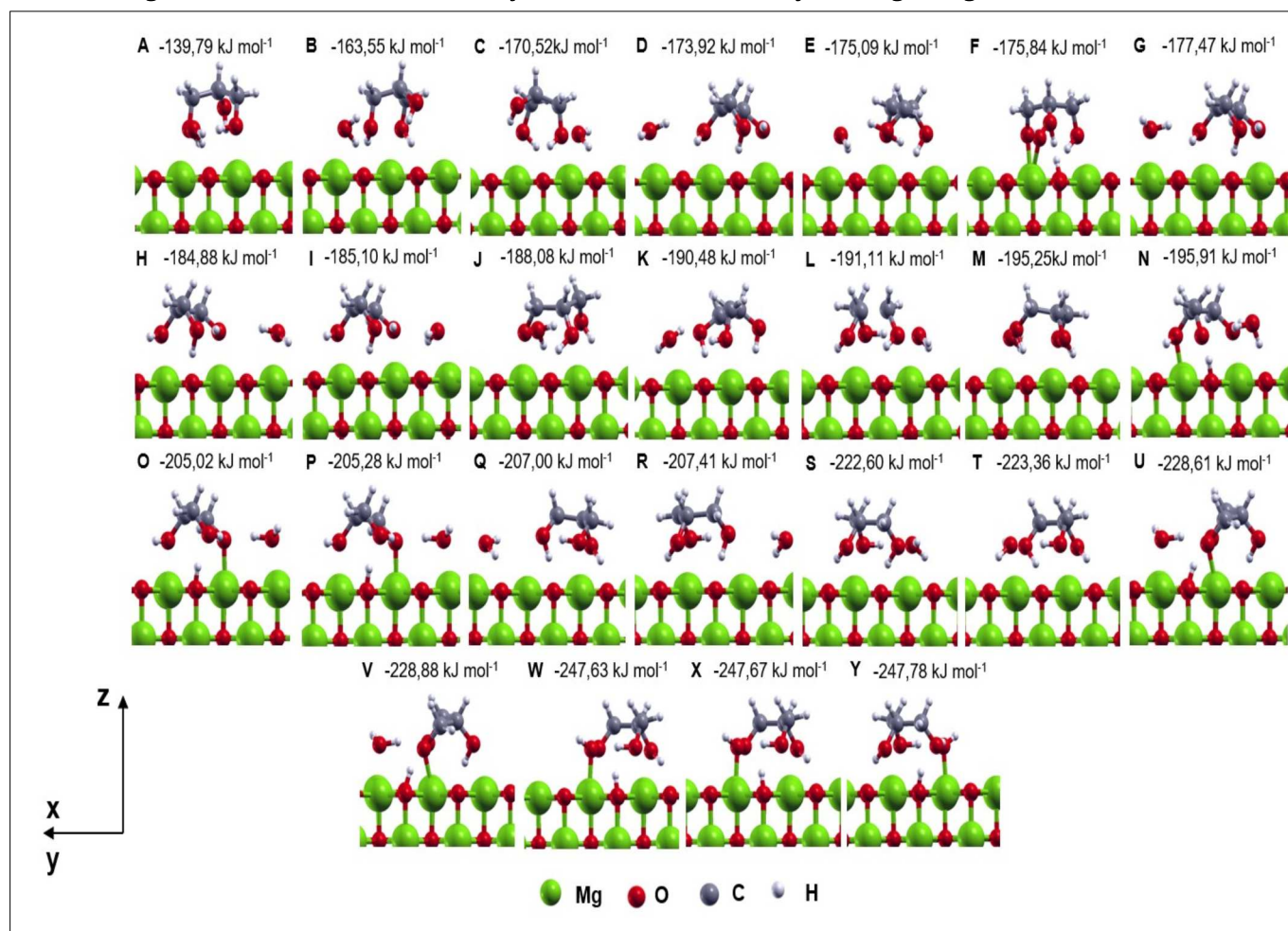
Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura B.2 – As quatro conformações finais da adsorção de água sobre MgO(001) 5x5 com três átomos de espessura.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

Figura B.3 – Todas as conformações obtidas na coadsorção de água e glicerol.



Fonte: Elaborado pela autora (2023).