

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

Instituto de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Química

Juliana Fischer da Silva Haddad

**Elaboração e Estudo Estrutural de Compostos "Tipo-Hidroalcita" com
Ânion Interlamelar Fosfato**

Juiz de Fora

2017

Juliana Fischer da Silva Haddad

**Elaboração e Estudo Estrutural de Compostos "Tipo-Hidroalcita" com
Ânion Interlamelar Fosfato**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Química.
Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão.
Co-orientador: Dr. Gustavo Senra G. de Carvalho.

Juiz de Fora

2017

Dedico este trabalho à minha mãe Valéria, ao meu padrasto Sérgio (in memoriam) e aos meus queridos vovô Sebastião e vovó Maria.

“Pensava que nós seguíamos caminhos já feitos, mas parece que não os há. O nosso ir faz o caminho.”

C. S. Lewis

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, que me concedeu a graça da vida e uma família maravilhosa que sempre zelou por mim e me incentivou aos estudos.

À minha mãe Ana Valéria, sem ela nada disso seria possível! Ela é a responsável por todas as minhas conquistas e a minha maior incentivadora. Sempre vibrou com as minhas vitórias e foi amparo e porto seguro quando a vida não se fez tão doce. Meu exemplo de garra, dedicação e benevolência. Muitas vezes abriu mão dos seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus.

Ao meu padrasto Sérgio (in memoriam) por sempre me dizer que eu seria capaz de alcançar os meus objetivos. Essa vitória é nossa!

Aos meus queridos e amados vovô Maria e vovó Sebastião que são a personificação das palavras amor e cuidado. Obrigada por todas as orações, por todos os terços rezados, por todo carinho dispensado a mim. Espero um dia conseguir retribuir a altura tanto amor que me foi, e é, dado.

Como já dizia o poeta *“A gente não faz amigos, reconhece-os”*, e durante esses anos o destino se encarregou de colocar os melhores na minha vida. Obrigada as minhas amigas de faculdade: Bethânia, Ju Ladeira, Raiane, Elisa, Alice, Babi, Mari, Isaura e Roberta pelas noites de estudo, litros de café e risadas divididas! Vocês tornaram essa etapa muito mais leve! Aos meus amigos de Petrópolis (Samara, Isabela, Lauro e Leo) e de Juiz de Fora (Jéssica e Iara) por dividirem as pedras e as flores do caminho. Vocês são essenciais!

Aos meus eternos roommates Jully Benevides e Bernardino, obrigada por todas as risadas, por todo o cuidado e paciência que tiveram comigo.

Ao meu orientador Alexandre Amaral Leitão que acreditou no meu potencial e no meu trabalho, mesmo quando eu não acreditava mais. Obrigada pela oportunidade e confiança concedida a mim.

À professora Heveline Silva, que me apresentou à pesquisa e foi uma ótima orientadora.

Ao meu coorientador Gustavo Senra, obrigada por todas as discussões, conselhos, incentivos e amizade.

Aos meus queridos amigos do grupo de Físico-química de Sólidos e Interfaces, Sérgio, Pedro, Larissa, Carla Vieira, Carla Grijó, Bruna, Inna, Viviane e Florence. Obrigada

por todas as discussões e aprendizado. Sou eternamente grata pelo convívio com pessoas tão capazes como vocês, que me mostram que estudar é indispensável nessa incansável busca pela ciência.

A todos os professores e mestres que passaram pela minha vida.

A todos os funcionários do ICE, em especial aos técnicos de laboratório.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e ao Departamento de Química pelo espaço e oportunidade. À CAPES e FAPEMIG e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais.

Por fim, a todos que participaram dessa grande jornada comigo, direta ou indiretamente, o meu MUITO OBRIGADA!

RESUMO

O termo “argilas aniônicas” é utilizado para designar hidróxidos duplos lamelares (HDL), contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. A hidrotalcita (HTC) é um dos maiores representantes dos HDL. Esses materiais possuem camadas com estrutura do tipo brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Um grande número de ânions pode ocupar o seu domínio interlamelar, porém é importante conhecer a capacidade do mesmo em estabilizar a estrutura. Atualmente compostos do tipo hidrotalcita vêm sendo utilizado em inúmeras áreas, podendo-se destacar o uso como fertilizantes, com transporte de ânions que são macronutrientes, como H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , NO_3^- e SO_4^{2-} ou, até mesmo, cátions como Na^+ . Apesar das variadas aplicações, as informações sobre a região interlamelar desse tipo de material ainda são escassas na literatura, devido à grande dificuldade de caracterização dessa região, um exemplo disso são as hidrotalcitas com fosfato intercalado. A fim de auxiliar a caracterização estrutural destas HTC neste trabalho a simulação computacional é aplicada a fim de obter uma boa concordância com resultados experimentais utilizando modelos no estado sólido. Sendo assim, propõe-se um trabalho teórico experimental com objetivo de realizar um estudo aprofundado da região interlamelar de uma HTC Mg-Al de fração molar 0,33, partindo-se de dois modelos: um modelo com fosfato e sódio intercalados e outro somente com o fosfato. Para ambos os modelos também foi estudado a desidratação. Cálculos *ab initio* utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com condições de contorno periódicas têm mostrado bom desempenho e precisão na descrição e predição de propriedades cristalográficas e eletrônicas destes materiais. Do ponto de vista experimental, as sínteses foram realizadas e caracterizadas por difração de raio X por policristais e ressonância magnética nuclear no estado sólido para os núcleos de ^{27}Al e ^{31}P e a rota sintética que forneceu melhores respostas foi a reconstrução utilizando a metodologia de ultrassom. As informações estruturais da hidrotalcita, obtidas experimentalmente, foram usadas para verificar a validade do modelo teórico, apontando para a obtenção de uma hidrotalcita sem sódio intercalado na região interlamelar. Os resultados mostraram boa concordância com os padrões de raios X por policristais experimentais. A densidade de estados projetada (PDOS) assim como a diferença de densidade de cargas foram avaliadas para os dois modelos e suas respectivas desidratações.

Palavras-chave: Hidrotalcitas. Fosfato. Reconstrução. RMNES. DFT.

ABSTRACT

The term “anionic clays” is used to designate layered double hydroxides (LDH) containing anionic species in the interlayer. The hydrotalcite (HTC) is one of the most famous compounds of this group. These materials possess brucite-like layers and a great amount of anions can occupy the interlayer region. Nowadays the LDHs are utilized in several research fields, which one of them is fertilizer release with the transportation of anionic macronutrients such as H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and even cations like Na^+ . Despite the various applications, the information about the interlayer region of these materials are still scarce in the literature due to the difficulty of its characterization. For instance, the structures of the hydrotalcites containing phosphate and sodium are not yet fully determined. Therefore, a theoretical- experimental work is proposed with the objective of performing an deep study of the interlayer region of a HTC Mg-Al with a molar fraction of 0.33, starting from two models: one model with phosphate and sodium intercalated and another containing only phosphate. The dehydration was also studied for both models. Thereby, a theoretical-experimental work is proposed for a detailed investigation about the interlayer of a Mg-Al LDH containing phosphate. Ab initio calculations based on Density Functional Theory (DFT) with periodic boundary conditions has been presenting sound results with respect to the prediction of crystallographic and electronic data of these materials. In an experimental point of view, the syntheses were performed and characterized by X-ray diffraction by polycrystals and solid state nuclear magnetic resonance for the ^{27}Al and ^{31}P nuclei and the synthetic route that provided the best responses was the reconstruction using ultrasound methodology. The structural data of the hydrotalcite obtained experimentally was used to verify the validity of the theoretical model, aiming to obtain a hydrotalcite without sodium intercalated in the interlayer region. The results showed a good agreement with the X-ray patterns by experimental polycrystals. The projected state density (PDOS) as well as the local density difference were evaluated for the two models and their respective dehydrations.

Keywords: Hydrotalcites. Phosphate. Reconstruction. RMNES. DFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1: Representação esquemática da estrutura dos HDL.....	13
Figura 1.1.2: Intercalação de moléculas nos HDL.....	15
Figura 1.1.3: Esquema representativo para os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares.....	16
Figura 1.2.4: Ilustração do efeito memória.....	17
Figura 1.2.5: Ilustração do efeito memória. (a) amostra mantida fora do dessecador (b) amostra mantida no dessecador.....	18
Figura 1.2.6 – (A) Íon carbonato ocupando um sítio prismático e (B) íon sulfato ocupando um sítio octaédrico (Por simplificação somente os sítios são apresentados, sendo omitidas as demais partes da estrutura).	19
Figura 4.1.1: Difração de raios X por um cristal.....	41
Figura 5.2.1: Esquema ilustrativo das rotas sintéticas utilizadas.....	46
Figura 5.2.3.1: Fluxograma das rotas sintéticas adotadas.....	49
Figura 6.1.1.2: Termograma para a amostra HTC.CO ₃	53
Figura 6.1.1.3: Difratoograma para as amostras HTC-350, HTC-410, HTC.PO ₄ (3) e HTC.PO ₄ (4).....	54
Figura 6.1.1.4: Difratoograma para as amostras a) HTC.PO ₄ (5) e b) HTC.PO ₄ (6).....	55
Figura 6.1.1.5: Difratoogramas para as amostras (a) HTC.PO ₄ (7)-pH9 e (b) HTC.PO ₄ (7)- pH7	56
Figura 6.2.1: Representação da estrutura otimizada de uma HTC-6H ₂ ONa-6H ₂ O.....	57
Figura 6.2.2: Geometria otimizada para as águas de hidratação 3x3: (a) HTC-6H ₂ ONa-5H ₂ O, (b) HTC-6H ₂ ONa-4H ₂ O, (c) HTC-6H ₂ ONa-3H ₂ O, (d) HTC-6H ₂ ONa-2H ₂ O, (e) HTC-6H ₂ ONa-1H ₂ O, (f) HTC-6H ₂ ONa-0H ₂ O.....	59
Figura 6.2.3: DRX simulado para a desidratação da estrutura com a super-célula 3x3.....	60
Figura 6.2.4: (a) Estrutura otimizada para HTC-5H ₂ ONa-6H ₂ O, (b) Estrutura otimizada para HTC-4H ₂ ONa-6H ₂ O.....	61
Figura 6.2.5: DRX simulado para a retirada de águas de coordenação das estruturas otimizadas com a super-célula 3x3.....	62
Figura 6.3.1: Estrutura otimizada para HTCPO ₄ -6H ₂ O.....	63
Figura 6.3.2: Geometrias otimizadas para as águas de hidratação da célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30$:	

(a) HTCPO ₄ -5H ₂ O, (b) HTCPO ₄ -4H ₂ O, (c) HTCPO ₄ -3H ₂ O, (d) HTCPO ₄ -2H ₂ O, (e) HTCPO ₄ -1H ₂ O, (e) HTCPO ₄ -0H ₂ O	64
Figura 6.3.3: DRX simulados para a desidratação da estrutura com a super-célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3} R 30$	65
Figura 6.3.4: (a) DRX de policristais para a síntese HTC.PO ₄ (7), (b) DRX simulados para a desidratação da estrutura com a super-célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3} R 30$	66
Figura 6.4.1: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para as estruturas com a super-célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3} R 30$	68
Figura 6.5.1.1.a: RMNES para a HTC.PO ₄ (7)-pH7 para o núcleo de ²⁷ Al.....	70
Figura 6.5.1.1.b: RMNES para a HTC.PO ₄ (7)-pH9 para o núcleo de ²⁷ Al.....	70
Figura 6.5.2.1: Espectros de RMNES experimental para o núcleo ³¹ P: (a) HTC.PO ₄ (7)-pH9 e (b) HTC.PO ₄ (7)-pH7	72
Figura 6.5.2.3: Espectros de RMNES simulado para o núcleo ³¹ P da amostra HTC.PO ₄ -3H ₂ O.	73
Figura 6.6.1: Diferença de densidade de carga do (a) HTC-6H ₂ ONa-6H ₂ O, (b) HTC-5H ₂ ONa-6H ₂ O, (c) HTC-6H ₂ O-interação-Na, (d) HTC-5H ₂ O-interação-Na.....	74
Figura 6.6.2: Diferença de densidade de carga para a super-célula 3x3 das estruturas: (a) HTC-6H ₂ ONa-6H ₂ O, (b) HTC-6H ₂ ONa-5H ₂ O, (c) HTC-6H ₂ ONa-4H ₂ O, (d) HTC-6H ₂ ONa-3H ₂ O, (e) HTC-6H ₂ ONa-2H ₂ O e (f) HTC-6H ₂ ONa-0H ₂ O.....	76
Figura 6.6.3: Diferença de densidade de carga para a super-célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3} R 30$ das estruturas: (a) HTC-6H ₂ O, (b) HTC-5H ₂ O, (c) HTC-4H ₂ O, (d) HTC-3H ₂ O, (e) HTC-2H ₂ O e (f) HTC-1H ₂ O e (g) HTC-1H ₂ O.....	77
Figura 6.7.1: Densidade de estados projetada (PDOS) para a (a) desidratação da super-célula 3x3 e (b) desidratação da super-célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3} R 30$	78
Figura 6.7.2: Densidade de estados projetada (PDOS) para a retirada de águas de coordenação referentes ao íon sódio na super-célula 3x3.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DRX	Difração de raios X
GIPAW	<i>Gauge Augmented Plane Wave</i>
GFQSI	Grupo de Físico-Qímica de Sólidos e Interfaces
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
GPL	<i>General Public Licenses</i>
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
HTC	Hidrotalcita
LDA	Aproximação da Densidade Local
PAW	<i>Projected Augmented Wave</i>
PDOS	Densidade de Estados Projetada
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMNES	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 ESTRUTURA DE UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR	13
1.2 PROPRIEDADES DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	16
1.3 MÉTODOS DE SÍNTESE	20
1.3.1 Método de coprecipitação	20
1.3.2 Método de coprecipitação sobre irradiação de ultrassom	20
1.3.3 Método de hidrólise de uréia	21
1.3.4 Método de troca aniônica direta em solução.....	21
1.3.5 Método de troca aniônica em meio ácido.....	22
1.3.6 Método de troca aniônica por reconstrução do precursor calcinado.....	22
1.4 PRINCIPAIS APLICAÇÕES.....	23
2 OBJETIVOS	27
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	28
3.2 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO	32
3.3 TEOREMA DE BLOCH	33
3.4 MÉTODO PAW	35
3.5 CÁLCULO VIBRACIONAL.....	35
3.6 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA PELO MÉTODO BFGS	36
3.7 CÁLCULOS DE PÓS PROCESSAMENTOS	37
3.7.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	37
3.7.2 Densidade de estados.....	38
3.7.3 Diferença de densidade de carga.....	39
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR POLICRISTAIS	40
4.2 ANÁLISE ELEMENTAR	42
4.3 ANÁLISE TÉRMICA	42
4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO	43
5 METODOLOGIA ADOTADA	45
5.1 METODOLOGIA TEÓRICA	45
5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	46

5.2.1 Síntese das HTC com íon interlamelar carbonato.....	46
5.2.2 Calcinação das amostras	47
5.2.3 Síntese das amostras de Mg-Al-PO ₄	47
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
6.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS: ANÁLISE ESTRUTURAL	50
6.1.1 Difração de raios x por policristais	51
6.2 CONSTRUÇÃO DO MODELO TEÓRICO COM A SUPERCÉLULA 3X3	56
6.3 CONSTRUÇÃO DO MODELO TEÓRICO PARA A SUPERCÉLULA 2√3×2√3 R30	62
6.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	67
6.5 RMN NO ESTADO SÓLIDO	69
6.5.1 RMN no estado sólido para o núcleo de ²⁷ Al.....	69
6.5.2 RMN no estado sólido para o núcleo de ³¹ P	71
6.6 CÁLCULO DE DIFERENÇA DE DENSIDADE DE CARGA	73
6.7 DENSIDADE DE ESTADOS	78
6.8 ANÁLISE ELEMENTAR	86
7 CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS	89

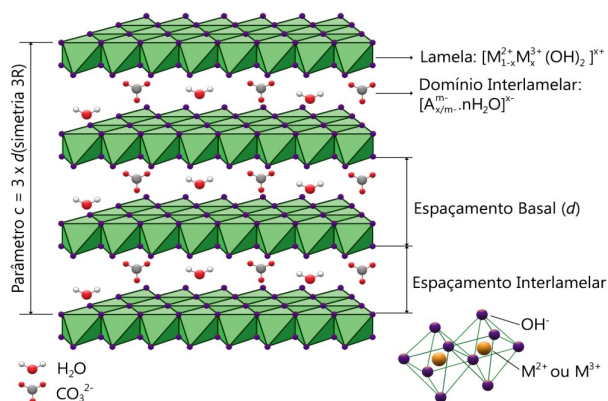
1 INTRODUÇÃO

1.1 ESTRUTURA DE UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

A família das argilas aniônicas são conhecidos desde o início do século XX (FRONDEL, 1941). O termo “argilas aniônicas” é empregado para designar hidróxidos duplos lamelares (HDL), sintéticos ou naturais, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar (FROST, 2002). Estes minerais podem ser encontrados também em depósitos salinos, o que demonstra que altas temperaturas e pressões não são necessárias para sua formação (CREPALDI, 1998).

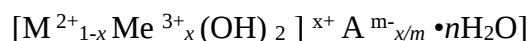
Segundo a IUPAC, “um composto lamelar é um material cristalino em que os átomos em uma lamela estão ligados por ligações químicas, enquanto os átomos das lamelas adjacentes interagem por forças físicas”. Há muitas classes de compostos que apresentam estruturas lamelares, sendo o mais simples o grafite. Além do grafite, podem ser citados como exemplo de compostos lamelares: os argilominerais, os hidróxidos lamelares, os calcogenetos, os haletos de metais de transição, os fosfatos de zircônio e seus derivados. Os hidróxidos lamelares são um grupo muito interessante desta classe de materiais, e a hidrotalcita (HTC) é um dos maiores representantes dos HDL. Devido a isso, essa classe de compostos é normalmente denominada "tipo hidrotalcita". Como já citado, HDL possuem ocorrência natural, porém também podem ser sintetizados em laboratório por rotas simples e de baixo custo que permitem o isolamento de sólidos de alta pureza.

Figura 1.1.1: Representação esquemática da estrutura dos HDL.



Fonte: Retirado de MORAES *et al.*, 2016

As camadas das HTC possuem estrutura do tipo brucita ($Mg(OH)_2$). As lamelas da brucita são neutras, com os cátions magnésio localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila (CREPALDI, 1998). Quando há a substituição de cátions divalentes por trivalentes nestas camadas, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, isoestrutural à lamela da brucita. A estrutura do sólido para ser estabilizada necessita a presença de ânions interlamelares que compensem a carga da lamela, conforme mostrado na figura 1.1.1. Além dos ânions, a região interlamelar é ocupada por moléculas de água, formando o empilhamento característico destes compostos. Estes podem ser representados pela seguinte fórmula geral:

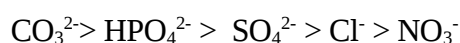


onde: M^{2+} representa um cátion metálico divalente; Me^{3+} representa um cátion metálico trivalente; A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m^- .

A razão molar entre os cátions di e trivalentes nos HDL pode variar em um intervalo de 1 a 6, correspondendo a uma faixa de $0,14 < x < 0,5$ (mas geralmente fica na faixa entre $0,22 < x < 0,33$); onde o parâmetro x é dado por: (BELLOTTO, REBOURS *et al.*, 1996)

$$x = \frac{(N_{Me^{3+}})}{(N_{Me^{3+}} + N_{M^{2+}})}$$

Um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos, pode ocupar o domínio interlamelar dos HDL. Porém é importante conhecer a capacidade do ânion em estabilizar a estrutura. Diversos autores classificaram alguns ânions em ordem de capacidade de estabilizar as lamelas:(DAS , 2006).

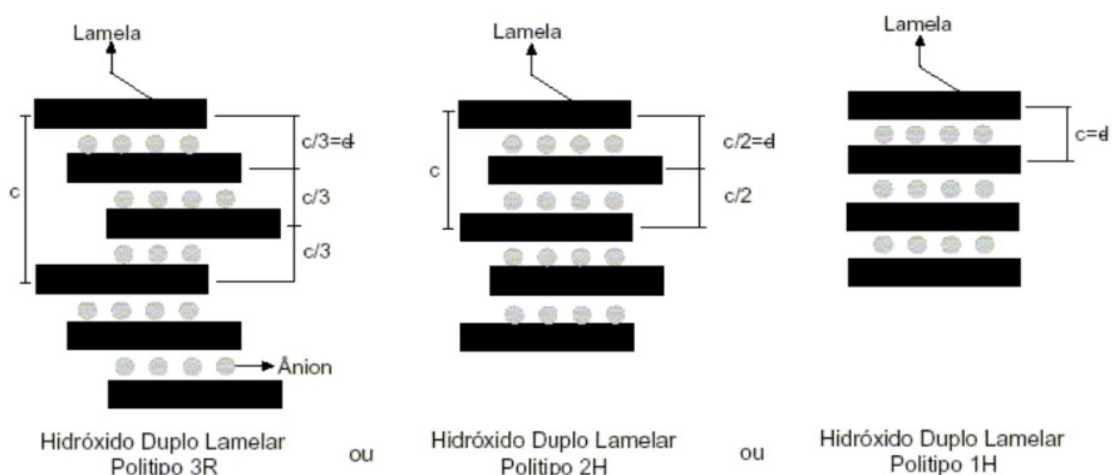


Nos compostos tipo HTC, dois conceitos são de fundamental importância: a distância interplanar basal (d), definida como a distância entre os centros de duas lamelas consecutivas e a distância (ou espaçamento) interlamelar (l), que é o espaçamento existente entre as superfícies de

duas lamelas adjacentes. Assim, o espaçamento basal é igual à espessura da lamela mais a distância interlamelar (Figura 1.1.1). Essa espessura da lamela varia em uma faixa de 4,5 a 4,8 Å, dependendo do tipo de cátions que a compõe. A distância interlamelar depende da dimensão, da orientação das espécies intercaladas entre as lamelas, do grau de hidratação e da interação entre os mesmos.

Encontram-se na literatura HDLs classificados em dois tipos de sistemas cristalinos que diferem na sequência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula sendo igual a três vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao grupo 3R, como a hidrotalcita, e um sistema hexagonal com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao grupo espacial 2H. Uma terceira sequência de empilhamento foi descrita na literatura pertencente ao sistema hexagonal, designada como 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de HDLs altamente hidratados. A Figura 1.1.2 ilustra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H (CREPALDI, 1998).

Figura 1.1.2: Esquema representativo para os possíveis politipos para os hidróxidos duplos lamelares.

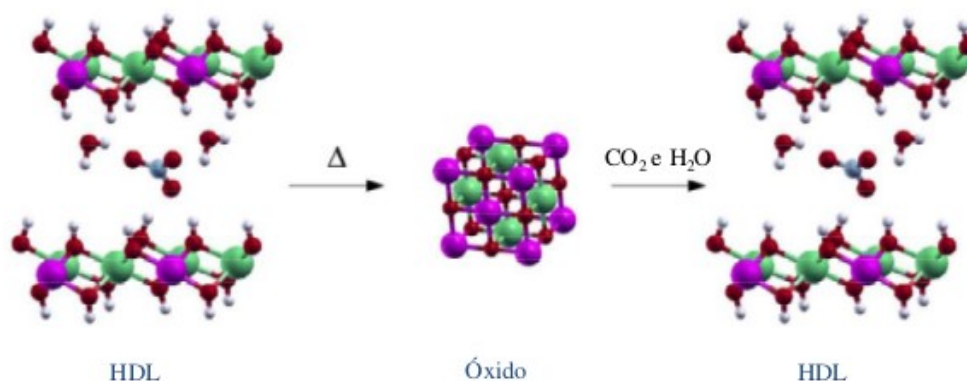


Fonte: Retirado de Crepaldi *et. al*, 1998.

1.2 PROPRIEDADES DOS HIDRÓXIDOS DULPOS LAMELARES

Dentre as propriedades que os compostos do tipo HTC possuem, pode-se citar sua alta estabilidade térmica (VALCHEVA-TRAYKOVA, 1993; REICHLER, 1986). Quando calcinado em uma temperatura em torno de 500°C, esse tipo de material leva primeiro à formação de óxidos mistos metálicos com estrutura tipo NaCl, de composição $Mg_{(1-x)}Al_x\Box_{x/2}O_{(1+x/2)}$, em que \Box representa uma vacância de cátion. Este óxido é o produto imediato da decomposição topotática dos compostos tipo hidrotalcita, é altamente instável e rapidamente reconstrói o HDL de partida, fenômeno conhecido como efeito memória (figura 1.2.4) (VALENTE, 2010; RADHA, 2007; CHAGAS, 2013). Estes óxidos podem ser utilizados como catalisadores básicos por conta do aumento expressivo da área superficial e do número de poros. Acima de 850°C, observa-se a formação da mistura de um óxido divalente (MO) e um óxido misto de estrutura tipo espinélio, MMe_2O_4 , que não sofre o efeito memória.

Figura 1.2.4: Ilustração do efeito memória.

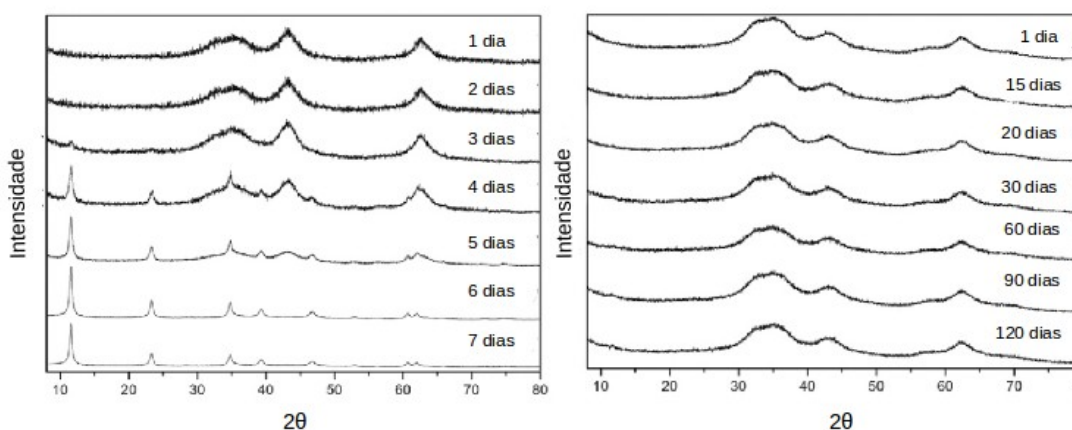


Fonte: Retirado de Chagas *et al.*, 2013.

Com apenas uma simples adição em água ou exposição à atmosfera do óxido misto formado, é possível efetuar a reconstrução da estrutura do hidróxido duplo lamelar. Entretanto, a ocorrência do “efeito memória” depende da formação do óxido misto $Mg_{(1-x)}Al_x\Box_{x/2}O_{(1+x/2)}$ (STANIMIROVA *et al.*, 2004). Em faixas de temperatura muito altas (próximo a 1000°C), ocorre

a formação de um composto tipo espinélio (VELU *et al.*, 1999), que é estável em condições ambiente. Logo, neste estágio, não é possível a ocorrência da regeneração da estrutura lamelar. A regeneração decorrente da exposição à atmosfera deve-se à adsorção de umidade e CO₂. (RODRIGUES, 2007) Quando adicionado em água, o ânion carbonato é proveniente da dissolução do CO₂ atmosférico no solvente (WANG, 2007). Em um estudo efetuado por Do Carmo (2015), objetivou-se compreender o efeito memória de um óxido misto calcinado a partir de uma HTC Zn-Mg-Al. Neste estudo, amostras de HTC Zn-Mg-Al-CO₃ foram calcinadas em uma temperatura de 500°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A mesma amostra teve uma alíquota submetida a exposição do ar e outra foi mantida no dessecador. Através de análises de difratogramas de raio x por policristais, pode-se perceber que, para a amostra que teve contato com o ar, o efeito memória já começa a ser percebido a partir do 4º dia, já que há o aparecimento do pico (003) característico de compostos tipo HTC. Em contrapartida, para a amostra mantida no dessecador, o comportamento dos difratogramas é o mesmo durante todo o período estudado, ou seja, 120 dias. A Figura 1.2.5 ilustra os difratogramas das amostras calcinadas e reconstruídas no trabalho citado.

Figura 1.2.5: Ilustração do efeito memória. (a) amostra mantida fora do dessecador (b) amostra mantida no dessecador.



Fonte: Adaptado de DO CARMO *et al.*, 2015.

Além da estabilidade térmica, os compostos tipo HTC possuem a capacidade de troca-iônica. As espécies intercaladas nestes compostos são substituíveis, podendo ser intercalados

desde haletos, oxo-ânions como CO_3^{2-} e PO_4^{3-} , ânion complexos $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$, polioxo-metalatos como $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, carboxilatos e, até, porfirinas. Essa propriedade lhes confere inúmeras aplicações, tais como, liberação controlada de drogas, catalisadores de reações organometálicas, biossensores, dentre outras (CONSTANTINO, 2008; RIVES, 2014). Além disso, as próprias características das HTC realçam o seu uso como trocadores-iônicos. A distância entre as lamelas é flexível, podendo ser contraída quando mais vazias ou expandida na presença de novos ânions e moléculas de água, favorecendo a intercalação mesmo de espécies volumosas (NANGOI, 2015).

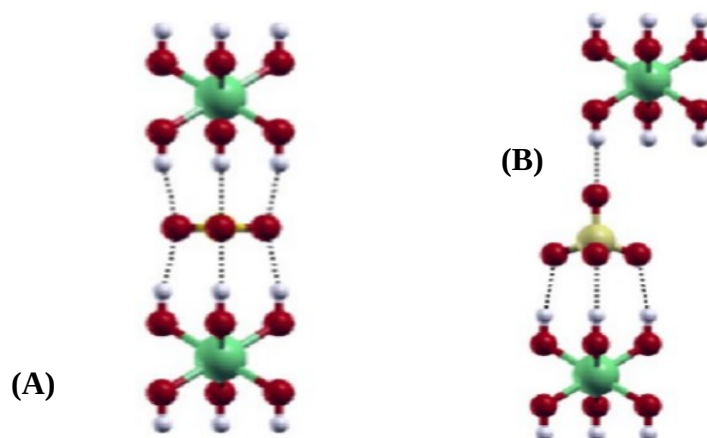
A troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. O grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, que é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Neste caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as lamelas. Entretanto, quando ânions orgânicos estão envolvidos, as interações entre as cadeias carbônicas irão influenciar e análises levando em consideração somente à densidade de carga não podem ser aplicadas. (CONCEIÇÃO, 2007)

O entendimento da influência de diferentes intercalantes nos HDL também é muito importante, pois a capacidade de troca-iônica só pode ser explorada quando a espécie a ser introduzida apresenta maior afinidade pela região interlamelar que o ânion previamente intercalado. Por exemplo, um HDL intercalado com íons carbonato apresenta uma capacidade de troca relativamente pequena devido à alta afinidade dessa espécie com a lamela carregada (VACCARI, 1999). Quanto maior for a capacidade do ânion de estabilizar a estrutura lamelar, mais facilmente o HDL se formará.

Quanto ao politipo, a seleção é mediada pelo ânion intercalado pois o contra-íon seleciona o sítio que melhor se ajusta à sua simetria. Então, a reação de troca-iônica pode ser acompanhada pela conversão entre os politipos (RADHA, 2006). Por exemplo, o íon carbonato tem simetria D_{3h} e é conhecido por preferir sítios interlamelares prismáticos, os quais também possuem simetria D_{3h} , o que leva a uma ocorrência bastante significativa dos politipos 2H e 3R (figura 1.2.6-a). O íon sulfato tem simetria T_d , mas sua intercalação pode reduzir sua simetria para C_{3v} , que, por sua vez, é subgrupo das simetrias D_{3h} e O_h . Logo, para este ânion há a possibilidade para vários politipos: 1H, 2H e 3R, conforme mostrado na figura 1.2.6-b (RADHA,

2009 e BOOKIN, 1993). Além disso, se o sítio interlamelar está vazio, a sequência de empilhamento dos grupos hidroxila correspondente aos politipos 1H, 2H e 3R seria a mais favorável. Assim, durante a desidratação dos HDL, o decréscimo da ocupação dos sítios interlamelares também poderia afetar ou mesmo alterar o politipo do material (THOMAS, 2006).

Figura 1.2.6 – a Íon carbonato ocupando um sítio prismático e b- íon sulfato ocupando um sítio octaédrico (Por simplificação somente os sítios são apresentados, sendo omitidas as demais partes da estrutura).



Fonte: Retirado de COSTA *et al.*, 2011.

1.3 MÉTODOS DE SÍNTESE

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados por vários métodos (síntese direta e indireta), o que não significa facilidade na preparação de compostos puros, mas que diferentes métodos de síntese podem ser adotados em função da composição requerida. Existem vários métodos diretos para a síntese de HDL, os principais são: método de coprecipitação, método de coprecipitação utilizando ultrassom e hidrólise de ureia (ou síntese hidrotérmica).

Os métodos de síntese indireta envolvem a substituição do ânion interlamelar de um HDL precursor. Os métodos empregados para a substituição do ânion interlamelar são: troca iônica direta em solução, troca iônica do ânion interlamelar do precursor em meio ácido e reconstrução do precursor calcinado, em meio contendo o ânion a ser substituído.

1.3.1 Método de coprecipitação

O método de coprecipitação pode ser realizado a pH variável ou a pH constante. O método de coprecipitação a pH variável, um dos mais utilizados, consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Neste método, é necessário que a precipitação seja realizada em temperatura relativamente baixa para evitar a precipitação de hidróxidos simples. Para a síntese por coprecipitação a pH constante, uma solução contendo os sais dos cátions é adicionada sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. O pH durante a síntese é controlado e mantido constante através da adição controlada de uma solução alcalina, sob forte agitação à temperatura ambiente. (CREPALDI, 1998)

1.3.2 Método de coprecipitação sobre irradiação de ultrassom

O que esse método difere da síntese por coprecipitação é que, nele, os hidróxidos são preparados sobre irradiação de ultrassom, diminuindo assim o tempo de envelhecimento que este material é submetido.

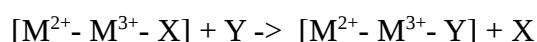
1.3.3 Método de hidrólise de ureia

O método de hidrólise da ureia permite a obtenção de materiais mais cristalinos (Rao, Reddy, 2005). A ureia é uma base fraca de Brønsted ($pK=13,8$), altamente solúvel em água e sua taxa de hidrólise pode ser facilmente gerenciada pelo controle da temperatura da mistura. Essas propriedades tornam o seu uso como agente de precipitação de uma solução

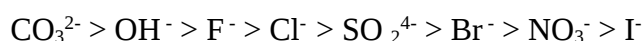
homogênea muito atrativa. A hidrólise da ureia se processa em dois estágios (RAO, REDDY, 2005), onde no primeiro ocorre à formação do cianato de amônio (NH_4CNO), que é o estágio determinante da hidrólise, e posteriormente a hidrólise rápida do cianato para carbonato de amônio. A reação de hidrólise resulta em um pH em torno de 9, dependendo da temperatura. Esse pH é adequado para a precipitação da maioria de hidróxidos metálicos. O método da ureia torna-se útil para a formação das hidrotalcitas, uma vez que os ânions são formados lentamente durante o tratamento hidrotérmico (SHAW E BORDEAUX, 1955).

1.3.4 Método de troca aniônica direta em solução

Os métodos empregados para a substituição do ânion interlamelar podem ser resumidos através da seguinte reação:



Nos métodos de substituição aniônica um fator muito importante a ser considerado é a capacidade do ânion para estabilizar a estrutura lamelar. A capacidade de estabilização de alguns ânions pode ser ordenada como:



Entretanto esta série é efetiva para o tratamento termodinâmico da substituição. Em termos da cinética de substituição é necessário uma avaliação individual para cada caso. Em termos cinéticos, a substituição será dependente do tamanho, da carga e da geometria do ânion a ser substituído bem como do ânion a ser intercalado. (CAVANI, 1991; PREVOT, 2000; NEWMAN, 1999; MALHERBE, 2000)

A troca aniônica direta em solução utiliza uma solução concentrada (cerca de $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$) do ânion de interesse e, normalmente, um HDL contendo os íons cloreto ou nitrato é usado como precursor. O ânion a ser intercalado deve apresentar maior capacidade de

estabilização da lamela do que o precursor, além de estar presente em quantidade suficiente para deslocar o equilíbrio no sentido da troca. Este método tem como a maior limitação a eficiência de troca, que na maioria das vezes é baixa e a quantidade resultante do ânion precursor é classificada como impureza.

1.3.5 Método de troca aniônica em meio ácido

Neste método, utiliza-se como precursor um HDL contendo carbonato ou um ânion orgânico intercalado. Isto se justifica pelo fato destes ânions serem protonáveis em valores de pH baixo. Para o ânion carbonato, como o mesmo é eliminado do meio reacional na forma de dióxido de carbono, é possível a utilização de soluções diluídas do ânion a ser intercalado. Ânions orgânicos também podem ser intercalados por este método, desde que sejam estáveis em meio ácido. (CREPALDI,1998) Este método é muito eficiente, sendo que em alguns casos a troca aniônica alcança valores próximos de 100%. Uma desvantagem deste método é que o ataque ácido provoca destruição parcial das lamelas.

1.3.6 Método de troca aniônica por reconstrução do precursor calcinado

O método de intercalação por reconstrução de um precursor calcinado em presença do ânion de interesse requer a preparação de um HDL contendo carbonato, que precisa ser calcinado em uma temperatura adequada, de forma a produzir um óxido misto. A calcinação do HDL do sistema Mg-Al-CO₃ normalmente é realizada à temperatura em torno de 500°C por 4 horas. O uso do HDL contendo carbonato é justificado pelo fato do mesmo se decompor em temperaturas inferiores à do Cl⁻ e NO₃⁻. Além disso, o gás resultante da decomposição não é oxidante, como o gás Cl₂ ou gás NO₂. O óxido misto obtido é então colocado em contato com uma solução aquosa do ânion a ser trocado ocorrendo a regeneração da estrutura lamelar do HDL com a intercalação do ânion. Este processo ocorre devido a propriedade “efeito memória” que os HDLs apresentam. (KOOLI, 1997) Para que a troca seja

realizada com sucesso é necessário evitar o contato do material calcinado com o dióxido de carbono do ar, o que levaria a regeneração da estrutura com a intercalação de carbonato. (CREPALDI, 1998)

1.4 PRINCIPAIS APLICAÇÕES

Atualmente, compostos do tipo hidrotalcita vêm sendo aplicados em inúmeras áreas. Na área da catálise, pode-se citar o uso como catalisadores heterogêneos (SELS, 2001), devido à grande superfície básica que apresentam por consequência das hidroxilas presentes na lamela, podendo servir ainda como suporte para catalisadores (SCHAPER 1989). A aplicação do catalisador básico obtido a partir da calcinação do HDL é de grande importância devido à possível substituição de compostos básicos como amônia, sais de amônia ou aminas, no desenvolvimento de catalisadores sólidos que não afetem o meio ambiente e possam ser facilmente separados e reciclados.

Os HDL podem ser utilizados também como adsorvente, devido a sua grande área superficial (principalmente como adsorvente de CO_2) (TSUJI, 1993). A adsorção consiste no acúmulo de partículas (adsorvato) sobre uma superfície (adsorvente) e é um processo de extremo interesse econômico e tecnológico. O processo puro de adsorção ocorre na superfície do HDL contendo ânions interlamelares que apresentam forte interação eletrostática com as lamelas. (MANJU,1999) Esse processo pode ser classificado como fisissorção e quimissorção, dependendo do tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente. Na fisissorção, esta interação é do tipo van der Waals, enquanto que na quimissorção as espécies se ligam à superfície através da formação de uma ligação química (geralmente covalente) e tendem a ocupar sítios que maximizem seu número de coordenação com o substrato. A sorção (adsorção e intercalação) em HDL através da troca aniônica ocorre quando os ânions intercalados no material precursor apresentam interações eletrostáticas fracas com a lamela. O grau de troca depende da tendência de substituição do ânion interlamelar e dos ânions a serem trocados, que é determinado pela densidade de carga de cada ânion. Neste caso, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será a interação eletrostática do mesmo com as lamelas.

A remoção de ânions de uma solução por HDL usualmente ocorre pela combinação de dois processos, troca aniônica e adsorção. Em alguns casos o processo de adsorção é negligenciável, especialmente para ânions inorgânicos, pois apresentam uma tendência muito pequena de serem adsorvidos. Alguns exemplos do processo de remoção através da troca aniônica incluem o tratamento de água para remoção de compostos de Cr (VI). (GOSWAMEE, 1998)

A sorção de ânions presentes em soluções aquosas pode também ocorrer pela regeneração do HDL calcinado, baseando-se na propriedade denominada efeito memória. Este processo é acompanhado por um aumento no pH da solução. Alguns trabalhos publicados indicam a possibilidade de remoção de ânions orgânicos e inorgânicos utilizando o “efeito memória” como trinitrofenol e triclorofenol (ULIBARRI, 1995), pesticidas (VILLA, 1999), surfactantes (PAVAN, 1998; PAVAN,1999; PAVAN,2000), I⁻ (OLGUIN, 1998) entre outros.

Existe um grande interesse no uso desses materiais para remover contaminantes ambientais, sendo possível verificar progressos significantes no desenvolvimento de hidrotalcitas para esse uso. Associado a isto, devido ao grande potencial de adsorção e troca iônica, esses materiais são utilizados, por exemplo, para a remoção de resíduos orgânicos e inorgânicos no solo (CORMA, 1997; KANNAN, 1998; PALOMARES, 2004).

Além disso, os HDL possuem um potencial uso como fertilizantes de liberação lenta, pois a região interlamelar pode transportar ânions que são macronutrientes como H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , NO_3^- e SO_4^{2-} , ou, até mesmo, cátions como Na^+ e K^+ . Esses cátions permanecem na estrutura de acordo com a forma de lavagem após a síntese. Segundo Khaldi e colaboradores, com uma lavagem rápida, eles ainda podem ser encontrados (KHALDI, 1997).

Os materiais fosfatados são utilizados intensamente na agricultura, pois o fósforo é um dos nutrientes essenciais para as plantas.(TIMILSENA, 2014) As principais fontes de fósforo usadas na agricultura são os superfosfatos, os amoniofosfatos, os fosfatos parcialmente acidulados e os fosfatos naturais. A matéria-prima para a obtenção desses produtos são as rochas fosfatadas, que apresentam em sua composição, além do fósforo, diversos contaminantes, dentre eles o cádmio (Cd), em variadas concentrações. (LAEGREID, 1999; GABE & RODELLA, 1999; McLAUGHLIN & SINGH, 1999; PROCHNOW, 2001)

Além disso, tendo em consideração o papel dos fosfatos como fertilizante, espera-se que os materiais intercalados com fosfato atuem como um agente eficaz para a liberação lenta de fertilizantes. Em condições ácidas, a estrutura dos HDL pode ser lentamente decomposta, levando à liberação controlada dos fosfatos intercalados. A decomposição simultânea da lamela permite que haja a liberação de íons hidroxila, o que pode acarretar em um controle de acidez do solo causada por fertilizantes químicos e/ou chuva ácida. (WOO, 2011)

Devido ao potencial da HTC em ser utilizada como fertilizantes de liberação lenta, principalmente HTC de fosfato, alguns trabalhos vem sendo publicados no sentido de otimizar o processo de síntese e investigação estrutural já que a região interlamelar desse tipo de composto é de difícil caracterização. Frost e colaboradores (FROST, 2006) estudaram um sistema com uma HTC do tipo Mg-Al utilizando o íon fosfato partindo do reagente Na_3PO_4 . Nesse trabalho os autores mostram, através de espectroscopia vibracional Raman e difração de raios X de policristais, que o pH irá determinar a natureza do ânion interlamelar: para um pH maior que 11 o ânion intercalado é o PO_4^{3-} , e em pH menor que 11 há uma mistura entre as espécies PO_4^{3-} e HPO_4^{2-} . Entretanto não existem muitas informações acerca de como e se, o cátion está intercalado entre as lamelas. Em um artigo publicado recentemente, Ghorbel e colaboradores (GHORBEL, 2015) sintetizaram uma HTC Mg-Al também com o íon fosfato, pelo método de coprecipitação, variando os sais dos metais e utilizando o reagente Na_2HPO_4 . Os autores obtiveram um material com o espaçamento basal igual a 7,93 Å, corroborando com o fato de que o pH influencia na espécie que estará presente nesta região. Acredita-se que, para esse espaçamento basal, não há o íon sódio intercalado na região interlamelar, entretanto ainda não há informações claras na literatura sobre a presença ou não do cátion. Já em um trabalho feito por Legrouri e colaboradores (LEGROURI, 1999), os autores explicam que o parâmetro *c* aumenta com a diminuição do pH, pois quanto menor o pH, maior será o tamanho predominante das espécies fosfato presente em solução e menor a carga, conduzindo a uma forte atração entre o ânion e a carga positiva da lamela. No trabalho de Badreddine e colaboradores (BADREDDINE, 1999) a afirmação acima também é constatada para hidrotalcitas Zn-Al- PO_4 . Alguns autores afirmam que a entrada ou não do cátion na região interlamelar depende da forma de lavagem utilizada no pós síntese (DAS, 2006), porém a

forma como este se encontra nessa região ainda não é um consenso. Sendo assim, fica claro o fato de que há um acordo a respeito do pH final de síntese influenciar no íon que irá ocupar a região interlamelar, entretanto a forma como o cátion (no caso o íon sódio) está na estrutura ainda é uma lacuna na literatura.

A fim de auxiliar na caracterização estrutural de HDL, a simulação computacional vem sendo aplicada para melhor descrever o domínio interlamelar (NANGOI, 2015; COSTA, 2010) tornando possível obter uma boa concordância com resultados experimentais utilizando modelos no estado sólido. Cálculos de estrutura eletrônica com condições de contorno periódicas realizadas com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm mostrado bom desempenho e precisão na descrição e predição de propriedades cristalográficas e eletrônicas desses materiais. (GREENWELL, 2003; COSTA, 2008; COSTA 2010; COSTA 2011; COSTA, 2012; COSTA, 2012^a)

Logo, pretende-se realizar um estudo mais aprofundado da região interlamelar desse tipo de material utilizando simulação *ab initio* para unir os dados experimentais com o teórico e, assim, entender melhor a estrutura obtida.

2 OBJETIVOS

Realizar a síntese de compostos tipo hidrotalcita Mg-Al-PO₄ e entender a distribuição estrutural e natureza das interações químicas presentes na região interlamelar desse tipo de composto. Assim sendo, esse trabalho tem como objetivos específicos:

1) Sintetizar uma HTC com o ânion fosfato a partir do método de reconstrução (HIROKAZU NAKAYAMA, 2003; DAS, 2006) e utilizando três reagentes de partida diferentes: NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, Na₃PO₄. Pretende-se avaliar como esses reagentes influenciam na rota sintética e se ocorre ou não a entrada do cátion Na⁺ na região interlamelar.

2) Elaborar modelos estruturais dos compostos sintetizados e realizar cálculos de estrutura eletrônica DFT, a fim de investigar as interações dos ânions com as lamelas dos HDL e com as outras espécies presentes na região interlamelar.

3) Caracterizar os compostos sintetizados a partir de i) difração de raios-X por policristais; ii) Ressonância Magnética Nuclear de sólidos dos núcleos de ³¹P, ¹³C, ²⁷Al e ²³Na; iii) espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Para um melhor entendimento e comparação com dados experimentais simular os DRX por policristais dos compostos e espectros de RMN dos núcleos mencionados. Além disso, obter frequências vibracionais a partir dos cálculos *ab initio* com o objetivo de realizar a simulação dos espectros de IV e obter propriedades termodinâmicas dos sistemas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA:

3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um dos métodos de abordagem da mecânica quântica aplicada, principalmente, a cálculos teóricos nas áreas de química e física. Essa teoria demonstrou ser uma ferramenta poderosa para o cálculo de sistemas interagentes, permitindo o tratamento de estruturas com um grande número de átomos a partir da formulação de primeiros princípios (cálculos *ab initio*). Essa teoria se baseia no fato de que a energia do sistema pode ser escrita em termos da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$ no ponto \vec{r} . Dos postulados da mecânica quântica, a equação de Schödinger descreve os estados estacionários dos elétrons em um sistema multieletrônico submetidos a um potencial conservativo e independente do tempo:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{Total}\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{equação 3.1.1})$$

onde, \hat{H} é o operador hamiltoniano, E_{Total} é a energia total do sistema, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do sistema e \vec{r} e \vec{R} simbolizam as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente (KOHN, 1999).

Os termos de \hat{H} que devem ser computados para a descrição exata da estrutura eletrônica de uma molécula ou sólido são:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \sum_i^P \frac{-\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 + \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_i^N \sum_j^P \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \sum_{i,j}^P \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-e} + \hat{U}_{n-n} \end{aligned} \quad (\text{equação 3.1.2})$$

onde m e M são a massa do elétron e do núcleo, e a carga fundamental do elétron, Z a carga do núcleo, e \vec{r}_i e \vec{R}_i correspondem às coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. Os termos \hat{T}_e , \hat{T}_n , \hat{U}_{e-e} , \hat{U}_{n-e} , \hat{U}_{n-n} , são o operador de energia cinética dos elétrons, operador de energia cinética dos núcleos, operador de energia potencial repulsiva entre os elétrons, operador de energia potencial de atração entre os núcleos e os elétrons, operador de energia potencial repulsiva entre os núcleos, respectivamente.

No entanto, a equação (3.1.2) só possui solução analítica conhecida para poucos casos, todos relacionados a sistemas com um único elétron. Esta restrição advém do acoplamento das coordenadas dos diversos termos da energia potencial.

Para resolver essa equação, é preciso recorrer à aproximação de Born-Oppenheimer. A primeira aproximação trata da separação das coordenadas de núcleos e elétrons. Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e as forças aplicadas nas partículas são as mesmas, pode-se dizer que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos, isso quer dizer que o núcleo pode ser tratado adiabaticamente. O resultado desta aproximação é a separação das coordenadas eletrônicas e nucleares da função de onda de muitos corpos (PAYNE, 1992). Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema ao tratar as variáveis \vec{R} das equações (3.1.1) e (3.1.2) como parâmetros, ainda é necessário recorrer a outras aproximações a fim de separar as coordenadas do termo da interação entre os elétrons.

Os elétrons são considerados os responsáveis pela energia cinética do sistema e estão sujeitos à energia potencial devido às interações elétron-elétron e a energia potencial externa, devido aos núcleos. Sendo assim, a energia cinética dos núcleos, \hat{T}_n , pode ser desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos \hat{U}_{n-n} é constante, logo o hamiltoniano será dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{U}_{n-n} \quad (\text{equação 3.1.3})$$

onde o hamiltoniano eletrônico é:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-e} \quad (\text{equação 3.1.4})$$

Com essa consideração, o problema de um sistema de núcleos e elétrons é reduzido ao estudo de um conjunto de elétrons interagentes que se movem sob o efeito de um potencial externo, $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$, devido a presença dos núcleos fixos. Cabe, então, resolver a seguinte equação:

$$\hat{H}_{el}\psi(\vec{r}_e) = E_{el}\psi(\vec{r}_e) \quad (\text{equação 3.1.5})$$

A aproximação de Born-Oppenheimer permitiu que um problema quântico de muitos corpos se tornasse mais simples que o original. No entanto, a solução exata do Hamiltoniano eletrônico ainda é impossível para sistemas polieletrônicos, devido ao termo de interação elétron-elétron que acopla as variáveis eletrônicas \vec{r}_i e \vec{r}_j : Deve-se então introduzir novas aproximações a fim de possibilitar o tratamento de problemas de muitos elétrons acoplados.

Na DFT, todas as quantidades físicas de sistemas de muitos corpos podem ser consideradas como funcionais (ou seja, toda função cujo domínio é um espaço vetorial e a imagem é o corpo de escalares) da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ao invés de considerar a função de onda total Ψ . Dessa maneira, a densidade eletrônica depende somente de três variáveis: as coordenadas espaciais de cada ponto, x, y e z, como mostra a equação a seguir:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (\text{equação 3.1.6})$$

A base da DFT é um artigo publicado por Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HOHENBERG, 1964), na qual foram demonstrados dois teoremas: o primeiro teorema afirma que: *Para qualquer sistema de partículas interagentes submetidas a um potencial externo $\hat{V}_{ext}(\rho(\vec{r}))$, este potencial é determinado (exceto por uma constante) pela densidade de partículas $\rho_0(\vec{r})$ no estado fundamental ψ .* Em outras palavras,

conhecendo-se a densidade eletrônica pode-se obter o potencial externo, além da função de onda eletrônica, onde todas as propriedades do sistema nesse estado podem ser extraídas. Neste sentido, se for conhecida a densidade eletrônica, qualquer propriedade do estado fundamental pode ser determinada como um funcional de $\rho(\vec{r})$.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn trata do princípio variacional para a densidade eletrônica: *A energia do estado fundamental é também um funcional único de $\rho(\vec{r})$, e atinge o valor mínimo quando $\rho(\vec{r})$ é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.* Este teorema indica que, embora exista um número infinito de possíveis densidades, apenas a densidade do estado fundamental pode minimizar a energia do sistema. Além disso, possibilita o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Para que a energia seja minimizada, ela deve satisfazer a equação variacional abaixo.

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{equação 3.1.7})$$

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

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (\text{equação 3.1.8})$$

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

O tratamento prático da equação (3.1.8) foi proposto por Kohn e Sham (KOHN, 1965), o qual demonstra a possibilidade de mapear o sistema de elétrons interagentes através

de um conjunto de sistemas formados por um único corpo, ou seja, aproximação monoelétrica. Este novo sistema não interagente, denominado auxiliar ou de referência, apresenta uma densidade eletrônica equivalente àquela que seria obtida para um sistema de muitos corpos. Com esta aproximação, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. Para isso os elétrons do sistema de referência foram imersos no potencial efetivo de Kohn-Sham. Como este é um sistema de elétrons não interagentes, eles obedecem a uma equação de Schrödinger, a equação de Kohn-Sham, muito semelhante à equação para o átomo de hidrogênio. A única diferença é que o potencial elétrico criado pelo núcleo do hidrogênio, $-ke^2/|\vec{r}|$, é substituído pelo potencial de Kohn-Sham, $V_{KS}(\vec{r})$. Escreve-se normalmente este funcional como a soma de três partes:

$$V_{KS}(\vec{r}) = V(\rho(\vec{r})) + V_{Hartree}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{equação 3.1.9})$$

O primeiro termo representa um potencial externo, que em uma molécula ou sólido é criado pelos núcleos atômicos. O segundo termo, potencial de Hartree, leva em consideração a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média da carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação. É notório que o problema é encontrar boas aproximações para este último termo. As aproximações mais comuns para o estudo de sólidos são as aproximações do gradiente generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation), as quais envolvem o gradiente da densidade.

Com o potencial efetivo devido a muitos elétrons, é possível calcular a energia do sistema resolvendo a equação (3.1.10), que tem o formato da equação para partículas independentes. A equação abaixo é conhecida como a equação de Kohn-Sham e deve ser resolvida iterativamente.

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{KS}(\vec{r}) \right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.1.10})$$

Inicia-se o cálculo com uma densidade inicial e encontra-se a equação de Kohn-Sham, a qual é diagonalizada para a obtenção dos autovalores e uma nova densidade é encontrada.

Para estudos de otimização de geometria, a energia eletrônica total deve ser elucidada para que seja minimizada. A energia eletrônica total pode ser calculada através da seguinte equação:

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \int \rho(\vec{r})V_{ext} d^3\vec{r} \quad (\text{equação 3.1.11})$$

Os termos do segundo membro da expressão correspondem respectivamente, a soma dos autoestados, a interação eletrostática entre os elétrons, a energia de correlação e troca e a interação do potencial externo com os elétrons do sistema. Essa expressão seria exata caso o funcional de troca e correlação fosse conhecido em termos da densidade eletrônica.

3.2 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO

A Teoria do Funciona da Densidade possui muitas aproximações para o termo de potencial de troca e correlação $V_{xc}(\rho(\vec{r}))$. A mais simples é a aproximação da densidade local (LDA, Local Density Approximation), que consiste em admitir que a densidade varia lentamente nas proximidades de \vec{r} , de modo que um gás de elétrons não homogêneo possa ser tratado localmente como homogêneo (PERDEW, 1981). No entanto, em sistemas onde os elétrons interagem via interação de Coulomb e a densidade eletrônica é fortemente não uniforme, a aproximação LDA pode falhar (CAPELLE, 2006). Uma alternativa, então, é expressar E_{xc} não apenas em função da densidade de partículas, mas também em função do gradiente desta. Tal aproximação é conhecida como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation), que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d^3(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.2.1})$$

Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam na escolha da função $f(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$. Atualmente, os GGAs mais utilizados para cálculos no estado sólido são o PBE e PW91 (PERDEW, 1996).

3.3 TEOREMA DE BLOCH

Os elétrons independentes das equações de Kohn-Sham (KOHN, 1965) foram tratados como elétrons de Bloch e o potencial efetivo de todos os sistemas e modelos estruturais estudados foram definidos como um potencial periódico, já que os sistemas abordados apresentam periodicidade. Os autoestados deste Hamiltoniano apresentam a forma de uma onda plana com a periodicidade da rede de Bravais e podem ser escritas segundo o teorema de Bloch.

Teorema: *Para um sólido periódico, as funções de onda do Hamiltoniano de um elétron podem ser representadas na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a mesma periodicidade da rede, ou seja:*

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}} \quad (\text{equação 3.3.1})$$

onde \vec{r} é um vetor posição no espaço real, \vec{k} um vetor posição no espaço recíproco e n o índice de banda.

A equação 3.3.1 é a função de onda de Bloch onde $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ é uma onda plana com vetor de onda \vec{k} e $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede, $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$. Em outras palavras, ao transladarmos a função de onda por um vetor da rede \vec{R} , obtemos a própria função de onda multiplicada por uma fase $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ produzindo

$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$. Essa relação é conhecida como o *Teorema de Bloch* (ASHCROFT, 2011).

Assim, a onda plana $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ pode ser considerada como o auto-valor do operador de translação no espaço real e tais elétrons (independentes e submetidos a um potencial efetivo periódico) são chamados elétrons de Bloch. O vetor \vec{k} , que é uma combinação linear dos vetores da base do espaço recíproco, é chamado vetor de onda de Bloch e pode estar confinado à primeira zona de Brillouin (IBZ, do inglês First Brillouin zone), pois qualquer outro vetor \vec{k} do espaço recíproco fora da IBZ pode ser escrito em termos de um vetor da rede recíproca \mathbf{G} . Os autovalores da equação 3.3.1, para um índice de banda n fixo, também são periódicos e os níveis de energia são descritos em termos de uma família de funções contínuas $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G})$. A informação contida nestas funções é chamada de estrutura de bandas do sólido (ALVIM, 2013).

Obedecendo a periodicidade, a função $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ pode ser representada por uma série discreta de Fourier em termos de componentes definidos no espaço recíproco restritos aos vetores $\vec{k} = \vec{G}$.

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,G} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{equação 3.3.2})$$

A função de Bloch é então reescrita na forma:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,(k+G)} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{equação 3.3.3})$$

onde $c_{n,(k+G)}$ é o coeficiente de uma onda plana com energia cinética $(\hbar^2/2m)(\vec{k} + \vec{G})^2$.

A equação 3.3.3 mostra que, diferentemente do gás de elétrons livres no qual o momento linear do elétron é definido por $\hbar\vec{k}$, um elétron de Bloch tem o estado definido em princípio por uma combinação linear de infinitas ondas planas, cada uma com um momento linear definido por $\hbar(k+G)$ (ASHCROFT, 2011). Portanto, cada elétron passa a ter o seu estado definido por uma banda que assume diferentes valores de energia para um

número infinito de vetores \vec{k} dentro da IBZ e, para cada um destes vetores, a expansão da equação 3.12 está em termos de um infinito conjunto de ondas planas. O conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor ou igual a uma energia particular, conhecida como energia de corte, E_{cut} (PAYNE, 1992).

3.4 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

Os elétrons nos átomos podem ser classificados de duas formas: elétrons de caroço e elétrons de valência. A aproximação do pseudopotencial se baseia no fato de que os elétrons de caroço estão fortemente ligados e não participam na formação das ligações químicas; assim, as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Já os elétrons de valência, por sua vez, são os responsáveis pelas ligações químicas. Desta forma, substituir o forte potencial iônico e os elétrons de caroço por um pseudopotencial e utilizar as ondas planas na descrição apenas da camada mais externa que contém os elétrons de valência (PAYNE, 1992) é uma alternativa adequada.

Nesta aproximação os termos $v_H[\rho(\vec{r})]$ e $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ do potencial efetivo da equação de Kohn-Sham, $v_{ef}^{KS}[\rho(\vec{r})] = v_H[\rho(\vec{r})] + v_{xc}[\rho(\vec{r})] + v_{ext}[\rho(\vec{r})]$, são calculados apenas para a densidade de valência $\rho_v(\vec{r})$ e para incluir a contribuição do caroço basta substituir $v_{ext}[\rho(\vec{r})]$ por $v_{ext}^{PS}[\rho(\vec{r})]$. Com isso, o potencial efetivo da equação de Kohn-Sham fica dado por:

$$v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_H[\rho_v(\vec{r})] + v_{xc}[\rho_v(\vec{r})] + v_{ext}^{PS}[\rho_v(\vec{r})] \quad (\text{equação 3.4.1})$$

$v_{ext}^{PS}(\vec{r})$ é obtido a partir do cálculo de um $v_{ef}^{PS}(\vec{r})$ para todos os elétrons. Para obter um pseudopotencial que representa apenas a região do caroço, possibilitando a sua transferência

para ambientes diferentes do atômico, basta subtrair os termos $v_H[\rho_v^{at}(\vec{r})]$ e $v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})]$ ficando:

$$v_{ext}^{PS}(\vec{r}) = v_{ef}^{at}[\rho(\vec{r})] - v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})] - v_H^{at}[\rho_v(\vec{r})] \quad (\text{equação 3.4.2}).$$

3.4.1 Pseudopotenciais de norma conservada

Nos pseudopotenciais de norma conservada a função de onda de todos elétrons ϕ_l é substituída, dentro de uma esfera com raio r_c , por uma pseudofunção de onda ϕ_l^{PS} suave e sem nós, tal que para regiões onde $r \geq r_c$ as duas funções são iguais. Além disso, a derivada logarítmica e a primeira derivada com relação a energia da função de onda real e a pseudofunção de onda são iguais para $r \geq r_c$.

A pseudofunção é construída de modo que os autovalores obtidos no cálculo com todos os elétrons ε_l coincidam com os pseudoautovalores ε_l^{PS} e a norma seja conservada, ou seja, a integral da densidade de carga do cálculo de todos elétrons tem que ser igual a da pseudodensidade, para cada estado de valência, para $r < r_c$.

$$\int_0^{r_c} |\rho_l(\vec{r})|^2 d^3 r = \int_0^{r_c} |\rho_l^{PS}(\vec{r})|^2 d^3 r \quad (\text{equação 3.4.1.1})$$

3.4.2 Pseudopotenciais ultrasuaves

Para o método proposto por Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) a condição de conservação da norma é removida. Torna-se, então, possível escolher um raio de corte maior, independente do máximo da função de onda, gerando, com isso, pseudofunções muito mais suaves. Os pseudopotenciais gerados por este método são muito mais suaves e mesmo assim apresentam uma boa transferibilidade.

3.5 O MÉTODO PAW

O método PAW (do inglês Projector Augmented-Wave) foi proposto por Peter Blöchl em 1994 (BLÖCHL, 1994) como uma técnica que poderia ser aplicada aos cálculos DFT com ondas planas e condições periódicas de contorno, produzindo resultados com eficiência e precisão tão boas ou até mesmo superiores aos obtidos até então com os pseudopotenciais ultrasofts ou de norma conservada. Adicionalmente, o método seria capaz de prover acesso a todas as funções (incluindo as do caroço), uma característica imprescindível na simulação de certas propriedades do estado sólido que é completamente perdida com um pseudopotencial ultrasoft e de norma conservada. Tudo isso em um cálculo envolvendo pseudofunções suaves sem nós na região de caroço. O formalismo do método PAW apresenta características semelhantes às de um pseudopotencial ultrasoft, como projetores e funções auxiliares localizadas em uma região de caroço. Resumindo, o método PAW divide a estrutura eletrônica, que pode ser simulada com uma base de ondas planas, em uma parte deslocalizada e outra parte localizada nos núcleos.

3.5 CÁLCULO VIBRACIONAL

As vibrações elásticas de uma rede cristalina são quantizadas, ou seja, para cada modo normal de vibração com frequência ν existe um quantum de energia $h\nu$ associado. O nome que se dá a este pacote de energia é fônon e esta é uma propriedade física dos sistemas sólidos que, assim como várias outras, depende do cálculo da resposta deste sistema a alguma forma de perturbação. Assim como no caso da corrente induzida em primeira ordem necessária para o cálculo do tensor de blindagem no método GIPAW (do inglês Gauge-Including Projector Augmented -Wave), a DFPT (teoria da perturbação do funcional da densidade) também é utilizada com o formalismo descrito nas referências (BARONI, 1987; GIANNOZZI, 1991) para o cálculo das frequências vibracionais e as respectivas intensidades associadas aos fônons. Dentro da aproximação harmônica, o processo utilizado para o cálculo das frequências é resolver a equação secular do sistema de osciladores. A proposta da DFPT aplicada a este problema é primeiramente utilizar o teorema de Hellmann-Feynman,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle \quad (\text{equação 3.5.1})$$

para definir a matriz Hessiana em função do estado fundamental da densidade eletrônica e da sua resposta linear de uma perturbação nas posições iônicas. Trata-se de um método autoconsistente muito similar ao esquema de Kohn-Sham, no qual a resposta linear da densidade eletrônica para um determinado modo normal de vibração é calculada a partir da energia de estado fundamental. Deste resultado, é possível obter também a resposta linear das funções de onda e então o potencial pode ser atualizado. Este processo iterativo prossegue até que um determinado critério seja alcançado e a matriz dinâmica (ou Hessiana) é definida (BARONI, 2001).

3.6 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA PELO MÉTODO BFGS

A otimização de geometria é uma ótima ferramenta para o estudo químico de sistemas realistas, devido à localização de um ponto de mínimo de energia da hipersuperfície de energia potencial mais próximo da configuração inicial. Essa localização pode ser feita explicitamente pelo gradiente de energia eletrônica total, o qual é igualado a zero.

O procedimento de otimização de geometria dos modelos estruturais propostos foi realizado com uma implementação do algoritmo Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) existente no pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009). Trata-se de um método do tipo quase-Newton que realiza uma busca local por um ponto de mínimo na superfície de energia potencial (PES, do inglês Potential Energy Surface) de um sistema poliatômico. Dentro da Aproximação de Born-Oppenheimer (ou adiabática), a energia total é vista como uma função apenas das coordenadas nucleares, cujo gradiente é a única informação necessária para o processo iterativo de busca.

O procedimento calcula a função de onda e a energia em uma geometria inicial e depois passa para uma nova pesquisa de geometria de menor energia. A configuração

estrutural mais estável é obtida quando todas as componentes das forças em todos os átomos for menor do que a tolerância preestabelecida (SBRACCIA, 2005).

3.7 CÁLCULOS DE PÓS PROCESSAMENTO

3.7.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) resulta da interação da radiação eletromagnética com a matéria, em que a energia é absorvida ou emitida segundo a condição de Bohr $|\Delta E| = h\nu$, sendo ΔE a diferença de energia entre o estado inicial e final, h a constante de Plank e ν a frequência da radiação. A diferença entre os níveis de energia é resultado da interação do momento magnético (μ) do núcleo atômico com o campo magnético externo (\mathbf{B}_{ext}) aplicado, onde a interação é dada com a componente magnética da radiação eletromagnética (GIL, 1987).

O spin nuclear é uma propriedade intrínseca de cada núcleo na matéria. Entretanto, a presença de outros núcleos nas proximidades de um dado sítio atômico produzem campos magnéticos internos o que impede que o comportamento dos estados nucleares de um determinado isótopo seja único na presença do campo magnético externo. Essa característica define o ambiente químico de um núcleo e é explorada na espectroscopia de RMN com a finalidade de se obter informações estruturais de diferentes compostos (FERREIRA, 2013).

Os elétrons ao redor do núcleo reagem ao campo magnético, e produzem um campo secundário, que altera a frequência de ressonância de cada núcleo. Assim, é possível observar distintas frequências de ressonância para os átomos em diferentes ambientes químicos. Essa alteração na frequência de ressonância é denominada de deslocamento químico e fornece informações sobre o ambiente químico do núcleo.

O método GIPAW (Gauge-Including Projector Augmented-Wave) baseado na DFT calcula as propriedades de ressonância magnética nuclear (RMN) fazendo uso da

simetria translacional dos cristais, ondas planas e pseudopotenciais do tipo PAW (do inglês, Plane Augmented- Wave) (PICKARD, 2001).

Este método é capaz de calcular a resposta dos elétrons da estrutura cristalina quando um campo magnético uniforme externo é aplicado, além de utilizar pseudopotenciais para representar a interação entre o núcleo e os elétrons de valência e permitir tanto a remoção dos elétrons mais internos do cálculo como a suavização das funções de onda dos elétrons da valência próximos ao núcleo.

Contudo, enquanto os elétrons mais internos têm pouca contribuição na blindagem, o comportamento das funções de onda dos elétrons de valência é crítico ao descrever a blindagem. Este problema é contornado pela aplicação do método PAW (projector augmented wave), que permite a reconstrução da função de onda de todos os elétrons de forma justa a partir de seus pseudopotenciais equivalentes (HARRIS, 2007; FERREIRA, 2013).

3.7.2 Densidade de estados

A densidade de estados (DOS, do inglês Density of States) é uma propriedade empregada na análise da estrutura eletrônica de sólidos. Ela é uma função somente da energia e define o número de estados de um elétron por unidade de energia. A densidade de estados, $g(\epsilon)$, por unidade de energia em um dado intervalo $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ é obtida pela soma de todos os estados que podem ser ocupados dentro deste intervalo de energia, e é expressa por:

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (\text{equação 3.7.2.1})$$

onde, i é o índice da banda analisada, $\delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}})$ é a função delta de Dirac, $\epsilon_{i,\vec{k}}$ são os autovalores de Kohn-Sham, o número 2 contabiliza a degenerescência dos estados eletrônicos devido ao spin e a integral aproxima a soma sobre todos os vetores \vec{k} da Zona de Brillouin.

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

$$g_{il_m}(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) |\langle \Psi_{il_m} | \psi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (\text{equação 3.7.2.2})$$

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

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

3.7.3 Diferença de densidade de carga

A análise da densidade de carga é utilizada para obter os mapas de densidade de carga das estruturas (ALVIM, 2012; COSTA, 2011). Para isso, a densidade de cargas $\rho(\vec{r})$ de um dado sistema é obtida utilizando as funções de onda $|\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})\rangle$ geradas nos cálculos de estrutura eletrônica através da expressão:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{equação 3.7.3.1})$$

Assim, a análise da diferença de densidade de carga eletrônica é uma propriedade útil para determinar qualitativamente o tipo de interação existente entre molécula-molécula ou molécula-superfície (no caso desse trabalho, lamela-ânion).

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR POLICRISTAIS

A análise de DRX por policristais é um método poderoso na investigação da estrutura de materiais, incluindo aqueles que não se cristalizam ou que apresentam baixa cristalinidade. Quando se incide raios X de comprimento de onda bem determinado sobre um material cristalino, a radiação é espalhada em certas direções, ao passo que com substâncias amorfas a radiação é difundida em todas as direções (WOOLFSON, 1997). Essas direções de espalhamento são determinadas pela lei de Bragg, que é dada por:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{equação 4.1.1})$$

onde : d é a distância entre planos atômicos;

n é um número inteiro;

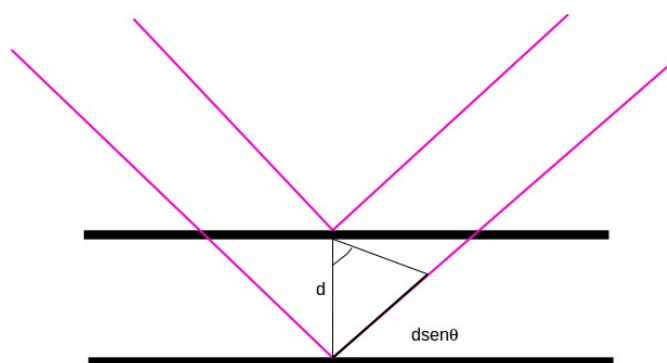
λ é o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento;

θ é o ângulo de Bragg.

Essa lei leva em conta a periodicidade dos cristais e baseia-se na ideia de que os raios X são refletidos em um conjunto de planos atômicos paralelos e igualmente espaçados, conforme mostra a figura 4.1.1. Os raios refletidos em dois planos adjacentes possuem uma diferença de caminho e a condição necessária para que se tenha uma interferência construtiva

das ondas é que essa diferença de caminho seja igual a um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$). Através da lei de Bragg é possível obter o espaçamento entre os planos cristalográficos (d), sabendo-se o ângulo difratado e o comprimento de onda do feixe incidente. (CULLITY, 1978)

Figura 4.1.1: Difração de raios X por um cristal.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Cada material, caracterizado por um determinado grupo espacial (que define os conjuntos de planos hkl existentes neste material), apresenta uma família de reflexões centradas nos ângulos θ hkl , mais conhecidos como ângulos de Bragg. No fenômeno da difração dos raios X, os elétrons presentes nos centros espalhadores da radiação (átomos) fornecem um padrão de difração que é característico de cada arranjo cristalino. A intensidade relativa dos pontos de difração depende da natureza e da orientação dos centros espalhadores. A amplitude da onda espalhada por um conjunto de espalhadores é igual à soma das amplitudes de cada espalhador.

As medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas no difratômetro Bruker D8 DaVinci, equipado com tubo de cobre, detector linear LynxEye filtro de níquel e geometria de Bragg-Brentano. Fendas Soller de $2,5^\circ$ de divergência, bem com uma fenda primária de 0,2 mm foram usadas em todas as análises. Uma tensão de 40 KV e corrente de 40 mA foram aplicadas para geração da radiação incidente. Os dados foram

coletados no intervalo de 5-80 ° em 2θ (CuK α), com passo angular de 0,02 ° com o tempo de contagem de 0,5 s, a temperatura ambiente.

4.2 ANÁLISE ELEMENTAR

A técnica de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) é uma técnica analítica importante usada na quantificação dos metais presentes nos diferentes materiais. A técnica baseia-se na medida da intensidade da radiação eletromagnética emitida por um elemento nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. Em outras palavras, quando um átomo ou um íon é excitado pelo plasma ele retorna ao seu estado fundamental e emite a quantidade de energia absorvida que é característica de cada elemento.

4.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica tem como objetivo medir as propriedades físico-químicas de uma substância em função da temperatura (GIOLITO, 1988). É definida como um grande grupo de técnicas através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função de temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO, 1988).

Na termogravimetria a variação de massa da amostra é determinada como uma função da temperatura. A fim de determinar com maior precisão o início e o fim da perda de masa, utiliza-se a derivada primeira (DTG) da curva TG (Análise Termogravimétrica).

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento Shimadzu TG 60, usando uma taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, da temperatura ambiente até 550°C. Os experimentos simultâneos TG e DTA, foram realizados sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO ESTADO SÓLIDO

A Ressonância Magnética Nuclear, como todas as formas de espectroscopia, se trata da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Entretanto, RMN diferencia-se da espectroscopia óptica em vários aspectos fundamentais, tais como: primeiro, a separação entre os níveis de energia $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ é um resultado da interação do momento magnético μ de um núcleo atômico com um campo Magnético B_0 aplicado; segundo, a interação é com a componente magnética da radiação eletromagnética em vez da componente elétrica. Sendo que o efeito de RMN ocorre para núcleos que possuem momentos magnéticos e angulares, μ e \vec{J} , respectivamente. Os núcleos apresentam momentos magnéticos e angulares paralelos entre si, respeitando a expressão $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$, onde γ é o fator giromagnético. O momento angular J é definido, quanticamente, por $J = I$, onde I é um operador adimensional, também denominado de momento angular ou spin, cujos valores podem ser somente números inteiros ou semi-inteiros 0, 1/2, 1, 3/2, 2.... A separação entre os níveis de $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ é um resultado da interação do momento magnético μ do núcleo atômico com o campo magnético B_0 aplicado. Na espectroscopia de RMN é possível controlar a radiação eletromagnética (faixa de radiofrequência ou RF) e descrever a interação desta radiação com os spins nucleares do sistema. Isto contribui em grande parte para o desenvolvimento do grande número de técnicas utilizadas em RMN. Quase todos os elementos químicos têm ao menos um isótopo com um núcleo atômico que possui momento magnético μ , e quando este é colocado em um campo magnético externo, e a ele for aplicada uma excitação com frequência igual a sua frequência de precessão (ν_0), tal núcleo é retirado de seu estado de equilíbrio. Após a retirada do campo de RF, este núcleo tende a voltar ao seu estado fundamental de equilíbrio através dos processos de relaxação spin-rede (T1) e relaxação spin-spin (T2).

O sinal de RMN é expresso por um operador Hamiltoniano. O Hamiltoniano que descreve as interações que definem a posição e a forma da linha espectral pode ser decomposta em uma soma de varias interações e assume a seguinte forma (LEVITT, 2008):

$$\hat{H}_{RMN} = \hat{H}_{externo} + \hat{H}_{interno} \quad (\text{equação 4.4.1})$$

onde :

$$\hat{H}_{\text{externo}} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} \quad \text{e} \quad \hat{H}_{\text{interno}} = \hat{H}_{CS} + \hat{H}_J + \hat{H}_D + \hat{H}_Q$$

Logo,

$$\hat{H}_{RMN} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_J + \hat{H}_D + \hat{H}_Q \quad (\text{equação 4.4.2})$$

Sendo:

\hat{H}_Z = interação de Zeeman;

\hat{H}_{RF} = interação de radiofrequência;

\hat{H}_{CS} = interação de deslocamento químico;

\hat{H}_D = interação dipolo-dipolo;

\hat{H}_J = interação spin-spin;

\hat{H}_Q = interação resultante do acoplamento dipolar com um núcleo que apresenta o número quântico de spin maior que $\frac{1}{2}$.

Os experimentos de RMN no estado sólido foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance III HD 300 equipado com acessório pneumático para análises de amostras sólidas e sonda de 4mm multinuclear de dois canais (instalada), com canal multinuclear para observação de núcleos na faixa do ^{15}N ao ^{31}P , as análises foram executadas em rotores de ZrO_2 (e tampas de Kel-F) de 4 mm. Para o núcleo de ^{27}Al os experimentos foram obtidos a uma frequência de Larmor de 78,90 MHz e uma frequência de giro de 12000 Hz, numa sequência *onepulse* com tempo de relaxação de 2,0 s e um pulso de 90° de 1,3 μs ($\pi/6$). Os espectros foram transformados após 800 aquisições usando uma função de alargamento de linha de 50 Hz. Os deslocamentos químicos foram padronizados de forma direta com uma amostra de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizada como um padrão externo (0 ppm). Já para o núcleo de ^{31}P os espectros foram obtidos numa frequência de giro de 10000 Hz, com tempo de relaxação de 60 s e um pulso de 90° de 4,0 μs utilizando giro-ao-ângulo mágico. Os deslocamentos químicos foram padronizados de forma indireta através de uma amostra de

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com sinal de 2,3 ppm em relação a uma solução aquosa de 85% H_3PO_4 que é o padrão primário.

5 METODOLOGIA ADOTADA

5.1. METODOLOGIA TEÓRICA:

A simulação foi desenvolvida com o pacote Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI, 2009), que é um software livre distribuído sob a licença pública geral GNU GPL (General Public Licence), cujo programa principal permite calcular a energia total, a densidade de carga e a estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicas. Este código é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965). O efeito de troca e correlação foi incluído com um funcional de troca e correlação GGA/PBE.

O conjunto de base de ondas planas foi truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor que a energia de corte, que foi determinada por cálculos de convergência e o valor encontrado foi de 40 Ry. Todas as estruturas foram encontradas pela minimização do gradiente de energia, com um critério de convergência de força de 10^{-3} Ry/Bohr. A amostragem de pontos na Primeira Zona de Brillouin foi escolhida utilizando o critério de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) e também foi determinada por cálculos de convergência. Esse teste forneceu os valores de amostragem de $2 \times 2 \times 3$.

Os modelos foram construídos de acordo com o trabalho proposto pelo grupo GFQSI (Grupo de Físico-Química Sólidos e Interfaces) por Costa (COSTA, 2010). Cálculos de diferenças de densidade eletrônica foram realizados para caracterizar a natureza das interações dos ânions com as lamelas dos HDL e as outras moléculas presentes na região interlamelar, como a água e o Na^+ .

Os cálculos de otimização de geometria foram feitos para a obtenção de estruturas, cujos respectivos padrões de difração de raios X foram simulados.

A fim de se realizar um estudo estrutural mais aprofundado de uma HTC Mg-Al com ânion interlamelar fosfato, assim como se averiguar a existência do íon sódio intercalado na estrutura e a sua forma de coordenação, estudou-se a retirada de água de coordenação e de hidratação. Utilizou-se dois modelos: uma supercélula 3x3 e uma supercélula rotacionada $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30$ a fim de minimizar as interações dos ânions da região interlamelar.

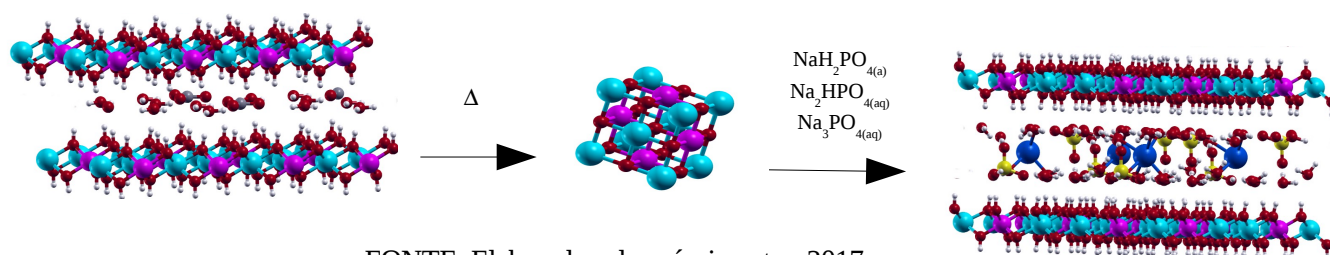
A análise da DOS foi realizada no intuito de investigar a basicidade dos sítios. Os estudos de diferença de densidade de carga eletrônica para as estruturas foram realizados a fim de entender as interações da lamela com a região interlamelar. Os espaços de contorno foram de 0,005 elétrons/Bohr³.

Os tensores de blindagem química (σ) foram calculados utilizando o método GIPAW implementado no pacote QUANTUM ESPRESSO. Neste caso as interações dos elétrons de valência com o núcleo e os elétrons mais internos foram tratados pelo método PAW. Todas as figuras foram geradas usando o pacote gráfico XCRYSDEN (KOKALJ, 1999; KOKALJ, 2011).

5.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL:

A fim de se obter uma hidrotalcita com o ânion fosfato intercalado na região interlamelar, utilizou-se a metodologia de reconstrução adaptada da literatura que consiste primeiramente na preparação de uma HTC com carbonato, em seguida essa hidrotalcita é calcinada para a obtenção do óxido misto e o óxido formado é levado para um balão reacional com os reagentes NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 e Na_3PO_4 conforme ilustrado na figura 5.2.1. (Hirokazu Nakayama, 2003; Das, 2006)

Figura 5.2.1: Esquema ilustrativo das rotas sintéticas utilizadas



FONTE: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

5.2.1 Síntese da HTC com Íon Interlamelar Carbonato

Como uma primeira etapa para se obter uma HTC com fosfato intercalado na região interlamelar, sintetizou-se uma HTC Mg-Al-CO₃ de fração molar 0,333 empregando a metodologia de síntese por coprecipitação à pH variável, adaptado da literatura (CONSTANTINO, 1994).

Uma mistura de Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,125 mol) e Al(NO₃)₂·9H₂O (0,063 mol) foi dissolvida em 187 mL de água destilada e adicionada lentamente (vazão de aproximadamente 0,05 mL s⁻¹) a 200 mL de solução aquosa contendo NaOH (2,0 mol L⁻¹) e Na₂CO₃ (0,2 mol L⁻¹). A síntese foi realizada a temperatura ambiente. Filtrou-se e lavou-se o sólido branco até que a água de lavagem apresentasse pH igual a 7. Esse material foi seco a 100 °C por 24 horas. A síntese apresentou massa final igual a 17,91 gramas.

5.2.2 Calcinação das Amostras

As amostras HTC.CO₃ foram calcinadas a fim de se obter o óxido misto de interesse. As calcinações foram realizadas nas temperaturas de 500°C, 350°C e 410°C.

5.2.3- Síntese das Amostras de Mg-Al-PO₄:

Para este material, foram realizadas sete sínteses denominadas por: HTC.PO₄(1), HTC.PO₄(2), HTC.PO₄(3), HTC.PO₄(4), HTC.PO₄(5), HTC.PO₄(6) e HTC.PO₄(7) de acordo com a ordem na qual essas amostras foram sintetizadas. Todas as sínteses foram realizadas e filtradas com água descarbonatada.

- *Síntese da amostra HTC.PO₄(1) com o reagente NaH₂PO₄:*

Partiu-se de uma quantidade de 0,00704 mol (1 grama) de óxido misto e utilizou-se um excesso de 1,5 mol de NaH₂PO₄ para 1 mol de óxido misto, a fim de favorecer a formação de uma hidrotalcita com o fosfato intercalado.

i) Primeiramente adicionou-se o óxido misto em um balão e o lacrou com um septo, em seguida fez-se fluxo de nitrogênio gasoso para que a reação estivesse em atmosfera inerte, com o intuito de minimizar ao máximo a concentração de CO_2 presente no meio reacional;

ii) Após, solubilizou-se o NaH_2PO_4 em 10 ml de água deionizada e descarbonatada, para evitar também o carbonato no meio reacional. Sendo assim, adicionou-se esta solução com o auxílio de uma seringa no balão e deixou-se a mistura em agitação por 19 horas em temperatura ambiente.

iii) O pH final da reação foi de 9 e o precipitado obtido foi filtrado com água deionizada e descarbonatada até a água de lavagem atingir o pH 7. Com a lavagem e a diminuição do pH final, garante-se que no meio interlamelar haja as espécies PO_3^- e HPO_4^{2-} (Frost, 2006);

iv) O precipitado, depois de filtrado, foi levado para a estufa à 100°C por 24 horas a fim de secagem do material.

vi) A massa final obtida para a amostra $\text{HTC.PO}_4(1)$ foi de 1,1373 gramas.

- *Síntese da amostra $\text{HTC.PO}_4(2)$ com o reagente NaH_2PO_4 :*

O material $\text{HTC.PO}_4(1)$ apresentou ainda óxido misto em sua estrutura, o que será discutido nas próximas seções. Sendo assim, a amostra $\text{HTC.PO}_4(1)$ foi levada novamente para o meio reacional com a solução de NaH_2PO_4 em água descarbonatada. O procedimento adotado foi idêntico ao procedimento anterior, porém o tempo de reação foi de uma semana. A massa final obtida para a amostra $\text{HTC.PO}_4(2)$ foi de 1,0860 gramas.

- *Síntese da amostra $\text{HTC.PO}_4(3)$ com o reagente NaH_2PO_4 :*

Como as tentativas anteriores apresentaram ainda óxido misto, o que será discutido no próximo capítulo, fez-se uma TG (análise termogravimétrica) do material de partida (HTC com carbonato), para que este fosse calcinado numa faixa que garantisse que não haveria carbonato no meio reacional, mas que o óxido obtido apresentasse ainda o efeito memória. Sendo assim, calcinou-se o material na mufla em duas temperaturas diferentes: 350°C e 410° . Essas temperaturas foram escolhidas devido a análise térmica da hidrotalcita de partida que será apresentada mais adiante.

A amostra $\text{HTC.PO}_4(3)$ foi sintetizada a partir do material calcinado à 350°C e a amostra $\text{HTC.PO}_4(4)$ foi sintetizada com o material calcinado a 410°C . Para a $\text{HTC.PO}_4(3)$

utilizou-se dois gramas de óxido misto e uma solução 0,564M de NaH_2PO_4 . O tempo de envelhecimento foi de 48 horas. A massa final obtida para a amostra $\text{HTC.PO}_4(3)$ foi de 3,4413 gramas.

- *Síntese da amostra $\text{HTC.PO}_4(4)$ com o reagente NaH_2PO_4 :*

A amostra $\text{HTC.PO}_4(4)$ foi sintetizada com as mesmas quantidades estequiométricas da amostra $\text{HTC.PO}_4(3)$, porém partiu-se do óxido misto calcinado à 410°C. O tempo de envelhecimento também foi de 48 horas. A massa final obtida para a amostra $\text{HTC.PO}_4(4)$ foi de 4,1658 gramas

- *Síntese da amostra $\text{HTC.PO}_4(5)$ com o reagente Na_2HPO_4 :*

O método de síntese para esta amostra foi idêntico ao método da amostra $\text{HTC.PO}_4(4)$ porém para solução de fosfato partiu-se do reagente Na_2HPO_4 . O tempo de envelhecimento foi de 24 horas e a massa final obtida foi 2,9597 gramas.

- *Síntese da amostra $\text{HTC.PO}_4(6)$ com o reagente Na_3PO_4 :*

Foi aplicada a mesma metodologia da amostra anterior, diferindo apenas do sal de fosfato. A massa final obtida foi de 4,6231 gramas.

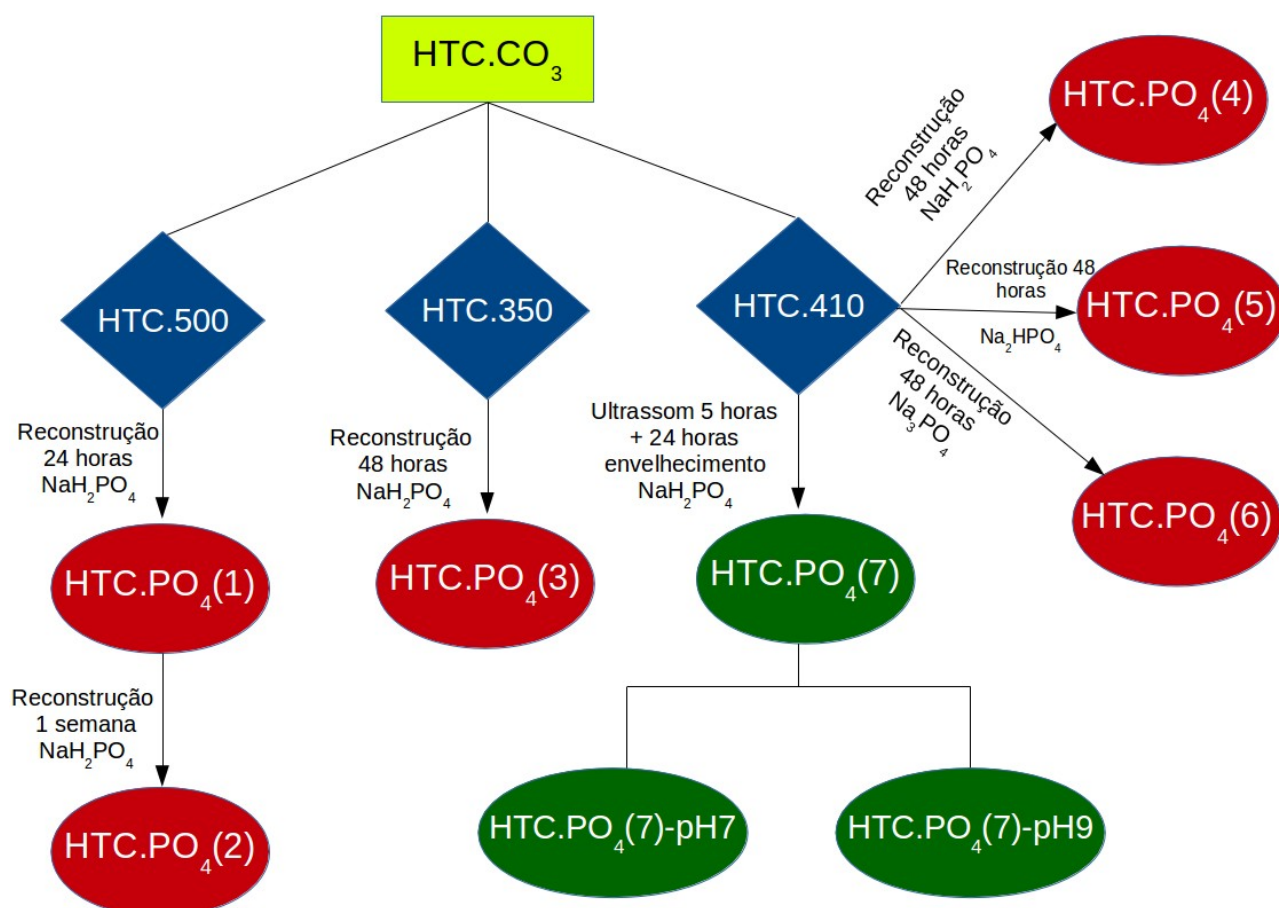
- *Síntese da amostra $\text{HTC.PO}_4(7)$ com o reagente NaH_2PO_4 utilizando a metodologia de ultrassom:*

Uma opção apresentada pela literatura é a utilização do sonoquímica (SUSLICK, 1999), método este no qual os hidróxidos são preparados sob a assistência de irradiação de ultrassom. De maneira geral esta metodologia implica na utilização de ultrassom durante a etapa de agitação. (CARMO *et al*, 2015) Sendo assim, a amostra $\text{HTC.PO}_4(7)$ foi obtida, assim como as outras amostras, partindo-se de dois gramas do óxido misto calcinado a 410°C e de uma solução 0,5M de NaH_2PO_4 . Porém o balão reacional foi submetido a radiação de ultrassom por 5 horas e após foi deixado envelhecendo por mais 24 horas sobre agitação magnética e a uma temperatura de 50°C. Sabe-se que o pH final da síntese irá influenciar no produto obtido. Sendo assim dividiu-se o produto final em duas alíquotas: uma que não foi submetida ao processo de lavagem e o pH final foi 9, e outra subida ao processo de lavagem até o pH final ser igual a 7. As

amostras foram denominadas *HTC.PO₄(7)-pH9* e *HTC.PO₄(7)-pH7*, e a massa final obtida foi de 1,127 gramas e 2,3805 gramas, respectivamente.

Para melhor elucidação da metodologia experimental adotada, pode-se observar o organograma abaixo onde há a representação do código da síntese (onde *HTC.CO₃* representa a hidrotalcita com carbonato, *HTC.500*, *HTC.350* e *HTC.410* representam os óxidos mistos calcinados nessas temperaturas e *HTC.PO₄* representa as tentativas de síntese com fosfato), os reagentes utilizados, assim como o tempo de reação e a rota sintética.

Figura 5.2.3.1: Esquema das rotas sintéticas adotadas.



FONTE: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES:

6.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS: ANÁLISE ESTRUTURAL

Com o intuito de se realizar uma triagem das amostras sintetizadas, utilizou-se como primeira análise a técnica de difração de raio x por policristais. Sabe-se que o espaçamento basal de compostos tipo HTC com fosfato intercalado depende do pH em que as amostras foram sintetizadas. Em pH maiores que 11 há intercalação do ânion PO_4^{3-} e em pH menores que 11 há uma mistura entre os íons PO_4^{3-} e HPO_4^{2-} . De acordo com Frost e colaboradores amostras sintetizadas em pH igual a 9,3 possuem um espaçamento basal de 11,91 Å, em pH 11,9 o espaçamento basal passa a ser 8,04 Å e em pH maiores, como pH 12,5, o espaçamento basal é de 7,88 Å (FROST *et al.*, 2006).

6.1.1 Difração de Raios X Por Policristais:

O difratograma da amostra HTC.CO_3 é característico de compostos do tipo hidrotalcita e foi observada uma única fase do tipo HTC, com sistema cristalino romboédrico e grupo espacial $R\text{-}3m$, conforme mostrado na figura 6.1.1.1.a. Observou-se picos finos e intensos na região abaixo de 30° . (RADHA, 2003) Comumente, na região média dos difratogramas, os picos são alargados e assimétricos devido à desordem no empacotamento das lamelas. Na região de alto ângulo há somente dois picos de interesse (61° e 63°), os quais são relacionados aos planos (110) e (113), respectivamente. (PÉREZ-BERNAL, 2009). O valor para a distância interlamelar calculado pela Lei de Bragg a partir da primeira reflexão (003) é de 7,56 Å.

Para que haja uma diferença de fase entre dois raios igual a 2π radianos, é necessária a condição:

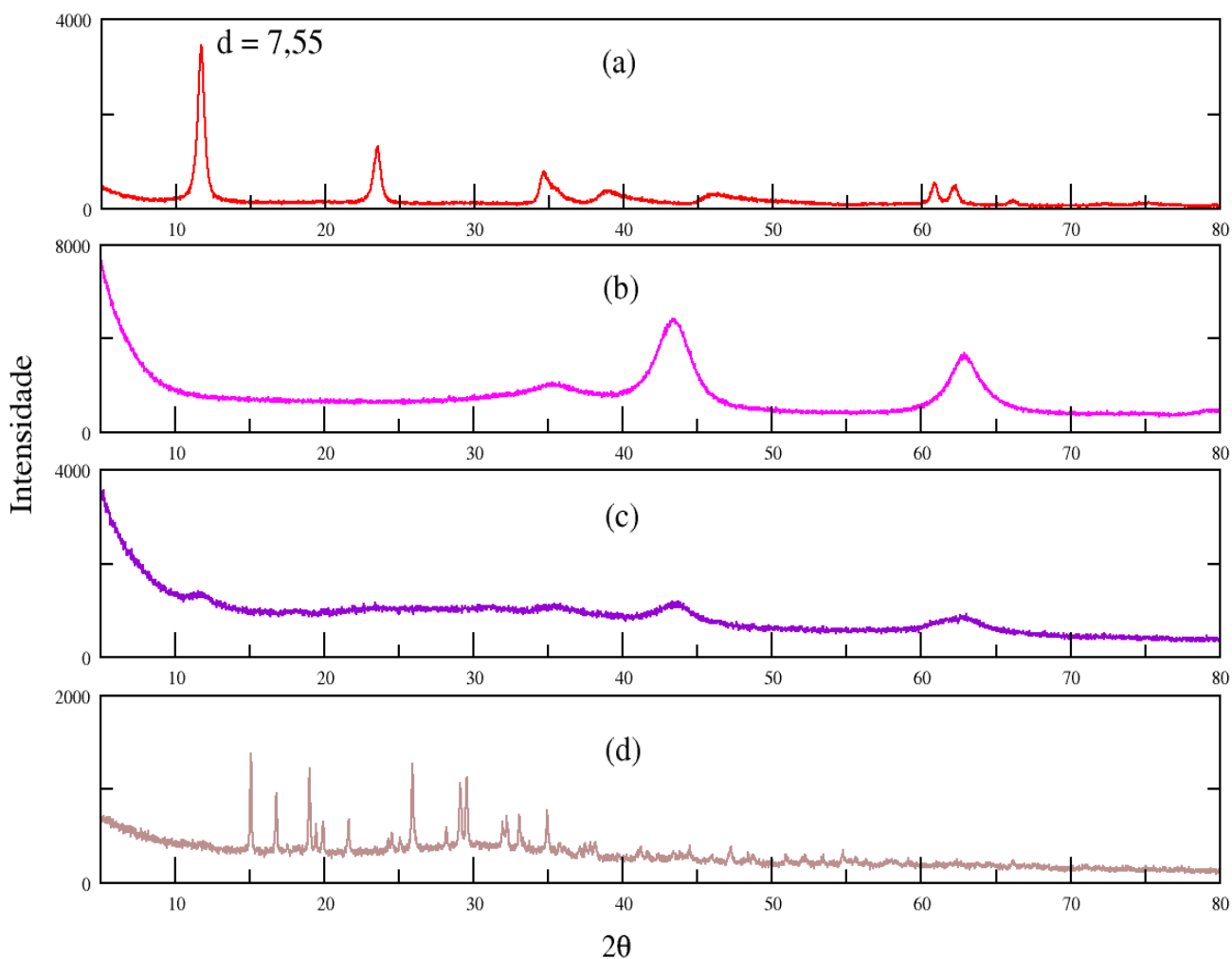
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{equação 5.1.1.1})$$

onde n é um número natural, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

O difratograma para o óxido obtido a partir da calcinação da amostra HTC.CO₃ apresentou características típicas de óxidos com baixa cristalinidade, confirmando que a estrutura lamelar dos materiais tipo HTC colapsa acima de 450°C e está representado na figura 6.1.1.1.b. (CHAGAS, 2013). O perfil do difratograma é mais alargado e exibe picos em aproximadamente 35, 43 e 63° (2 θ), correspondendo aos planos (111), (200) e (220) de uma fase cristalina tipo periclásio (MgO), com simetria cúbica e grupo espacial *Fm3m* (AVILE, 1999).

O difratograma da amostra referente à hidrotalcita intercalada com os ânions fosfato na região interlamelar (HTC.PO₄(1)) está representado na figura 5.1.1.1.c. Nele, pode-se observar um perfil muito parecido com o difratograma do óxido misto (HTC.500). Isso nos dá um indício de que na amostra há uma mistura de fases e que ainda está presente o óxido misto. Além disso, pode-se perceber um perfil característico de amostras pouco cristalinas, já que as hidrotalcitas sintetizadas em pH abaixo de 9 (pH final de síntese foi igual a 7) possuem essa característica. (FROST, 2006)

Figura 6.1.1.1: Difratograma de policristais para as amostras (a) HTC.CO₃, (b) HTC.CO₃ calcinada, (c) HTC.PO₄(1) e (d) HTC.PO₄(2).



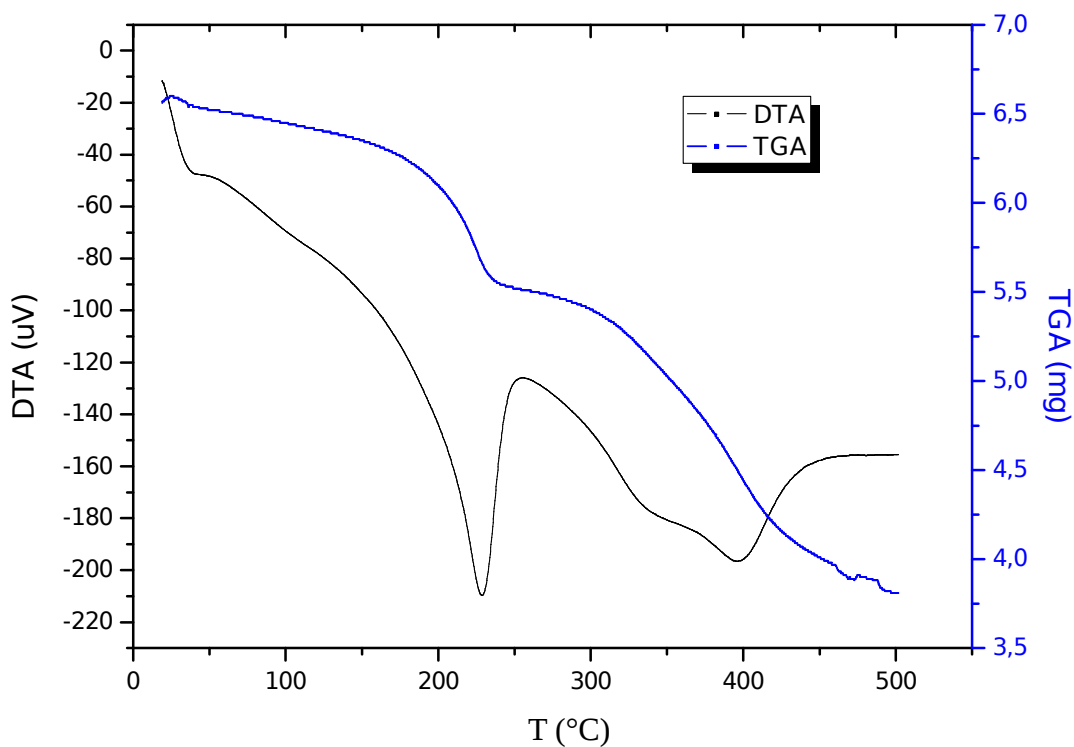
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Através do difratograma da amostra HTC.PO₄(1), pode-se constatar que esta ainda possui óxido misto como contaminante, sendo assim utilizou-se a amostra HTC.PO₄(1) e reagiu-a novamente com a solução de NaH₂PO₄ em água decarbonatada. O difratograma para a amostra HTC.PO₄(2) apresentado na figura 6.1.1.1.d também apresentou mais de uma fase, sendo que não

há o pico característico e mais intenso de compostos tipo hidrotalcita (pico 003). Não apresentou também, a fase de um sistema pouco cristalino, atribuído a materiais do tipo HTCPO_4 sintetizadas com pH final menor que 9. Essa amostra foi submetida à um maior tempo reacional, de uma semana. Devido a isso, acredita-se que tenha formado mais fases e não somente a fase referente a compostos do tipo hidrotalcita com o ânion fosfato intercalado.

Prosseguindo a busca por um composto com fosfato como ânion interlamelar e a fim de garantir que o efeito memória ocorresse e que não houvesse mais óxido na estrutura, foi realizada uma análise termogravimétrica para a hidrotalcita de partida, com o carbonato, a fim de averiguar em que faixa haveria a total perda de carbonato mas que não houvesse o colapso da estrutura. O termograma dessa análise está representado na figura 6.1.1.2.

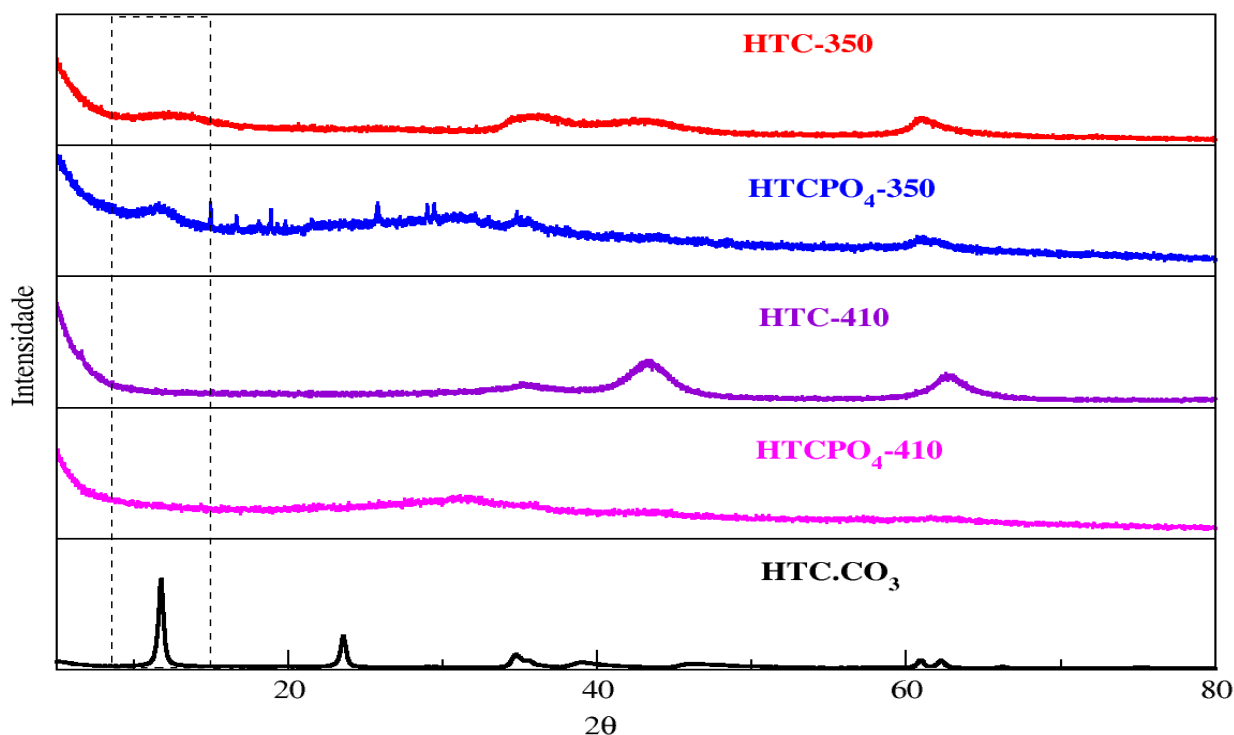
Figura 6.1.1.2: Termograma para a amostra HTC.CO_3



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Analisando o termograma, pode-se perceber dois patamares. A primeira perda ocorre em torno de 213°C e é referente a desidratação da estrutura, já o segundo patamar referente a perda de carbonato está em torno de 385°C. Sendo assim, calcinou-se o material em duas temperaturas 350° e 410° que deram origem as amostras HTC.PO₄(3) e HTC.PO₄(4) referentes aos óxidos calcinados, respectivamente. O difratograma para essas amostras estão representados na figura 6.1.1.3, onde pode-se perceber que tanto para o óxido calcinado à 350°C quanto para a amostra sintetizada a partir desse, ambos ainda apresentam um pico próximo a 10° em 2θ que é referente ao plano que contém o íon carbonato. Sendo assim, decidiu-se realizar as próximas síntese com o óxido calcinado a 410°C.

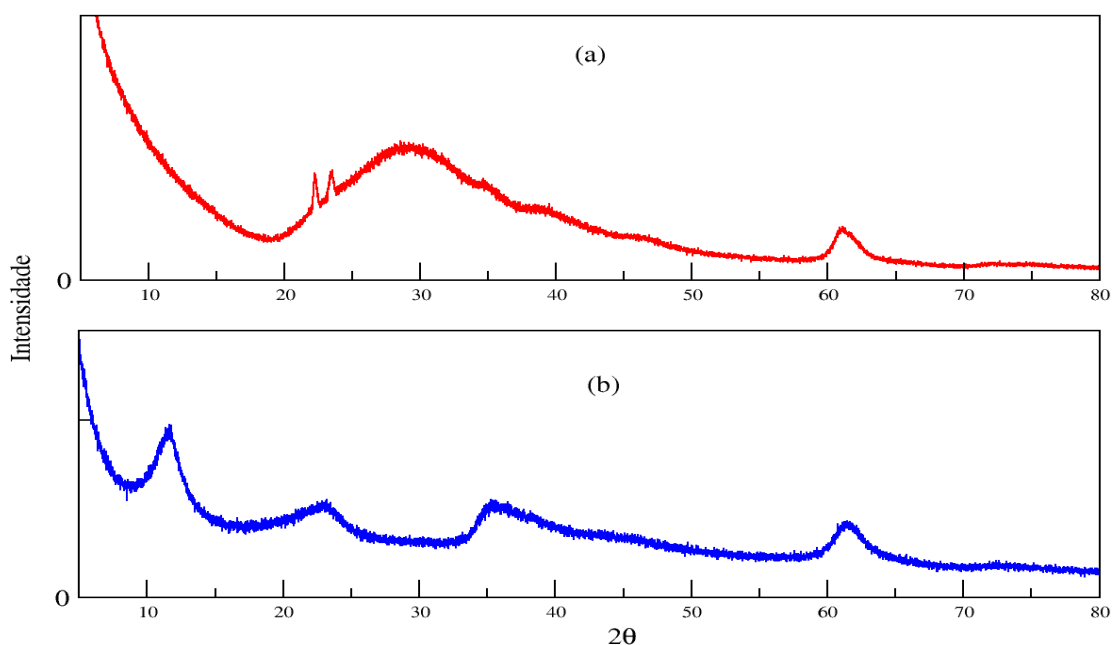
Figura 6.1.1.3: Difratograma para as amostras HTC-350, HTC-410, HTC.PO₄(3) e HTC.PO₄(4)



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR, 2017.

As próximas tentativas foram realizadas com os reagentes Na_2HPO_4 e Na_3PO_4 que forneceram as amostras $\text{HTC.PO}_4(5)$ e $\text{HTC.PO}_4(6)$ e seus difratogramas estão representados na figura 6.1.1.4. Como pode-se observar, tais difratogramas não apresentam os perfis esperados para se concluir o sucesso da síntese. Já que nenhum dos dois difratogramas contém o pico característico de compostos tipo HTC, com ou sem sódio na região interlamelar, em torno de 8 a 10 Å.

Figura 6.1.1.4: Difratograma para as amostras a) $\text{HTC.PO}_4(5)$ e b) $\text{HTC.PO}_4(6)$.

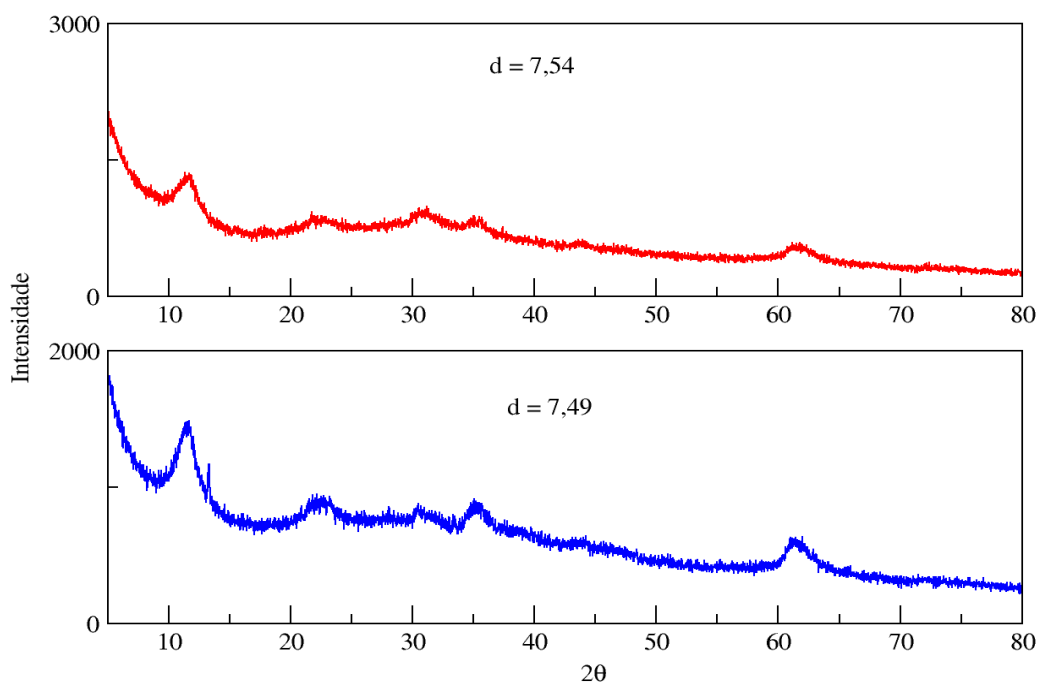


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Devido às tentativas sem sucesso partindo-se de um sistema com condições ambientes de temperatura e pressão, decidiu-se realizar uma síntese empregando a metodologia de ultrassom, já que sua utilização eleva a temperatura e diminui a taxa de reação devido a energia fornecida ao sistema em forma de ondas sonoras. (SUSLICK. 1999) Sendo assim, sintetizou-se a amostra $\text{HTC.PO}_4(7)$ deixando a mistura reacional por 5 horas no banho ultrassônico. Na literatura, é de comum acordo que o pH final de síntese irá influenciar no espaçamento basal da

amostra (FROST, 2006), devido a isso dividiu-se o produto final da reação em duas alíquotas: uma em que o pH foi igual a 9, pH obtido no final da síntese, e outra que foi submetida a lavagem com água descarbonatada até alcançar o pH 7. Analisando os difratogramas representados na figura 6.1.1.5.a e 6.1.1.5.b, pôde-se perceber que a variação de pH utilizada não irá resultar em difratogramas com perfis diferentes, entretanto ocorre uma pequena alteração do espaçamento basal.

Figura 6.1.1.5: Difratograma para as amostras (a) $\text{HTC.PO}_4(7)\text{-pH9}$ e (b) $\text{HTC.PO}_4(7)\text{-pH7}$.



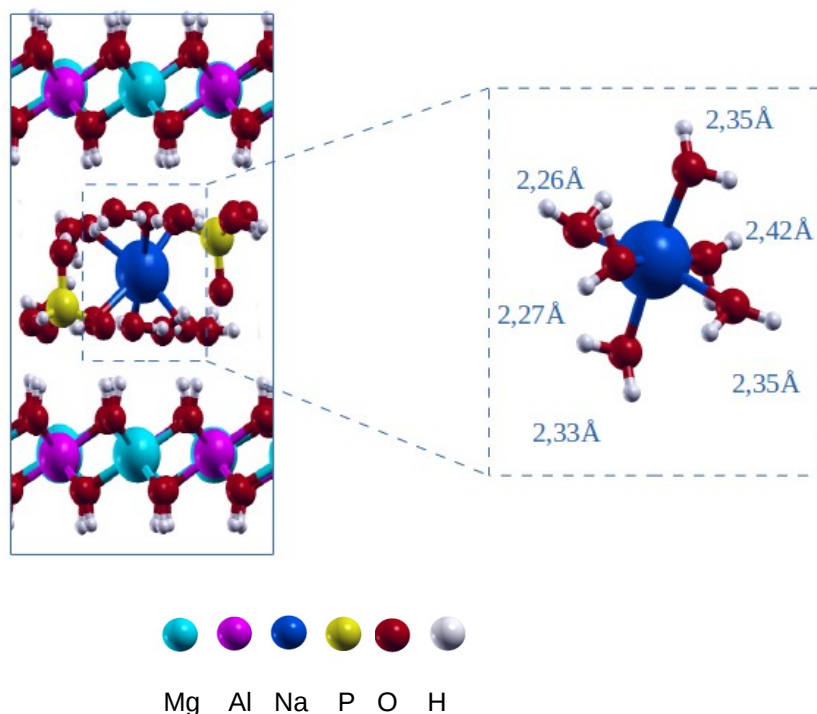
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

6.2 CONSTRUÇÃO DO MODELO TEÓRICO COM A SUPERCÉLULA 3X3.

A fim de se realizar um estudo estrutural mais aprofundado de uma HTC Mg-Al com ânion interlamelar fosfato, assim como averiguar se há o íon sódio intercalado na estrutura e a sua

forma de coordenação, propôs-se, primeiramente, uma estrutura partindo-se de uma supercélula 3x3 com o intuito de manter a fração molar 0,33 com a seguinte composição $[\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}] [(\text{HPO}_4)_2\text{Na} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, sendo seis moléculas de águas de hidratação e seis moléculas de águas coordenadas ligadas ao íon sódio. Esse modelo foi proposto inicialmente baseado em trabalhos já publicados pelo grupo. (COSTA, 2010; NANGOI *et al*, 2015; MORAES *et al.*, 2016). Realizou-se também o estudo de retirada de água de coordenação e de hidratação presentes na estrutura, com o intuito de entender como ocorre a desidratação desse tipo de composto. Para o melhor entendimento, ao longo do texto as estruturas foram denominadas por $\text{HTC-}a\text{H}_2\text{ONa-}b\text{H}_2\text{O}$, onde a representa o número de moléculas de água coordenadas ao sódio e b representa o número de moléculas de água de hidratação. Por exemplo: $\text{HTC-6H}_2\text{ONa-6H}_2\text{O}$ é referente ao modelo com seis águas de coordenação do íon sódio e seis águas de hidratação na região interlamelar.

Figura 6.2.1- Representação da estrutura otimizada de uma $\text{HTC-6H}_2\text{ONa-6H}_2\text{O}$.

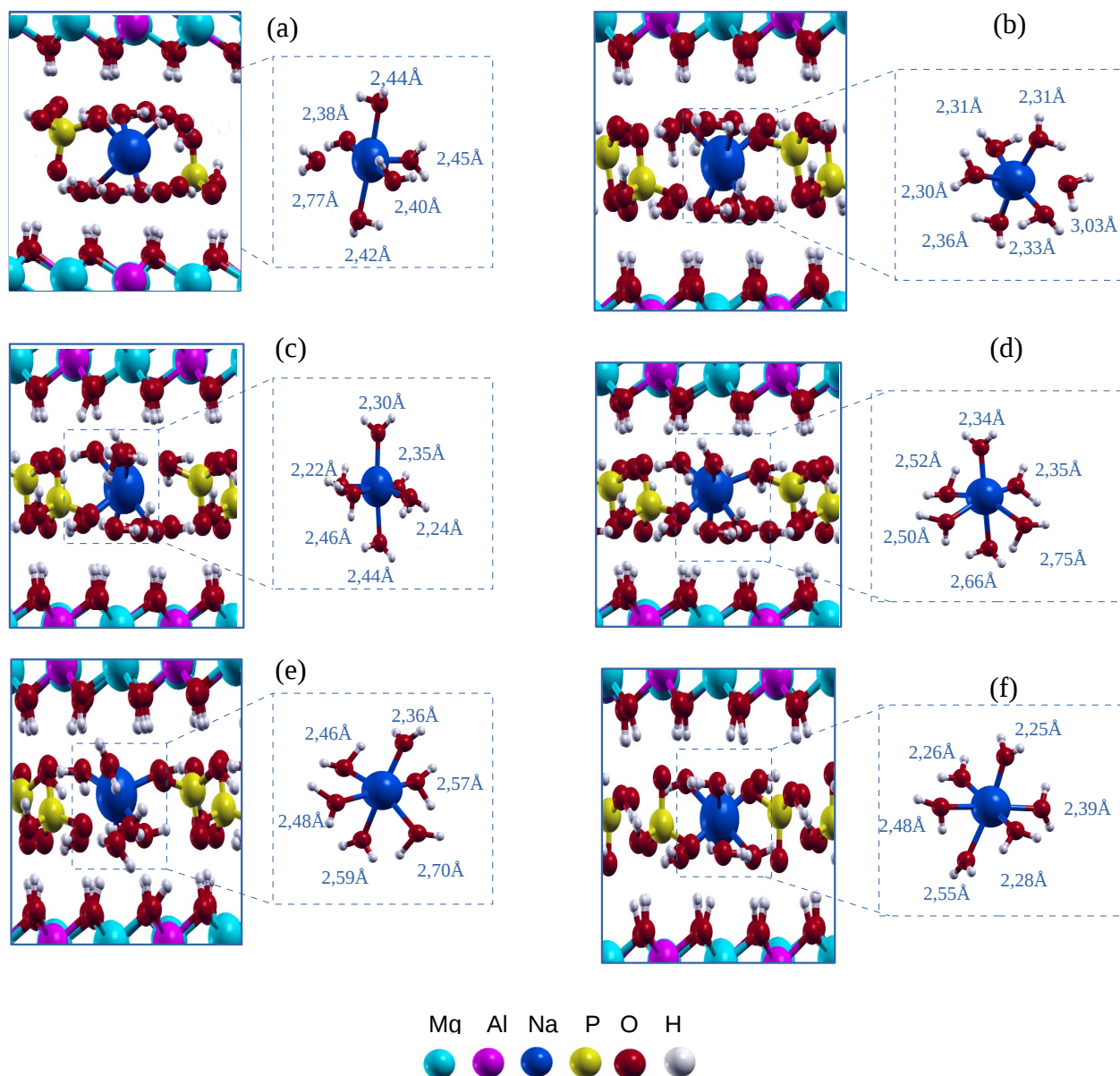


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

A desidratação foi realizado de forma criteriosa partindo-se do modelo inicial, indicado na figura 6.2.1, com seis águas de hidratação e seis águas de coordenação. As águas de coordenação foram mantidas enquanto as águas de hidratação foram retiradas uma a uma, até a obtenção da estrutura totalmente desidratada. O modelo utilizado foi aquele que apresentou menor energia eletrônica.

O espaço interlamelar contém os íons necessários para o balanço de cargas, juntamente com moléculas de água. Ao observar a figura 6.2.2 percebe-se que a organização das espécies é influenciada por fatores como o grau de hidratação. À medida em que se desidrata o composto, ocorre uma distorção na geometria de coordenação do sódio, ou seja, o ambiente químico irá influenciar na coordenação do cátion. Acredita-se que as águas de coordenação referentes ao sódio estabilizam a estrutura, tendo a mesma funcionalidade das águas de hidratação.

Figura 6.2.2: Geometrias otimizadas para as águas de hidratação da célula 3x3: (a) $\text{HTCPO}_4\text{-6H}_2\text{ONa-5H}_2\text{O}$, (b) $\text{HTCPO}_4\text{-6H}_2\text{ONa-4H}_2\text{O}$, (c) $\text{HTCPO}_4\text{-6H}_2\text{ONa-3H}_2\text{O}$, (d) $\text{HTCPO}_4\text{-6H}_2\text{ONa-2H}_2\text{O}$, (e) $\text{HTCPO}_4\text{-6H}_2\text{ONa-1H}_2\text{O}$, (f) $\text{HTCPO}_4\text{-6H}_2\text{ONa-0H}_2\text{O}$.

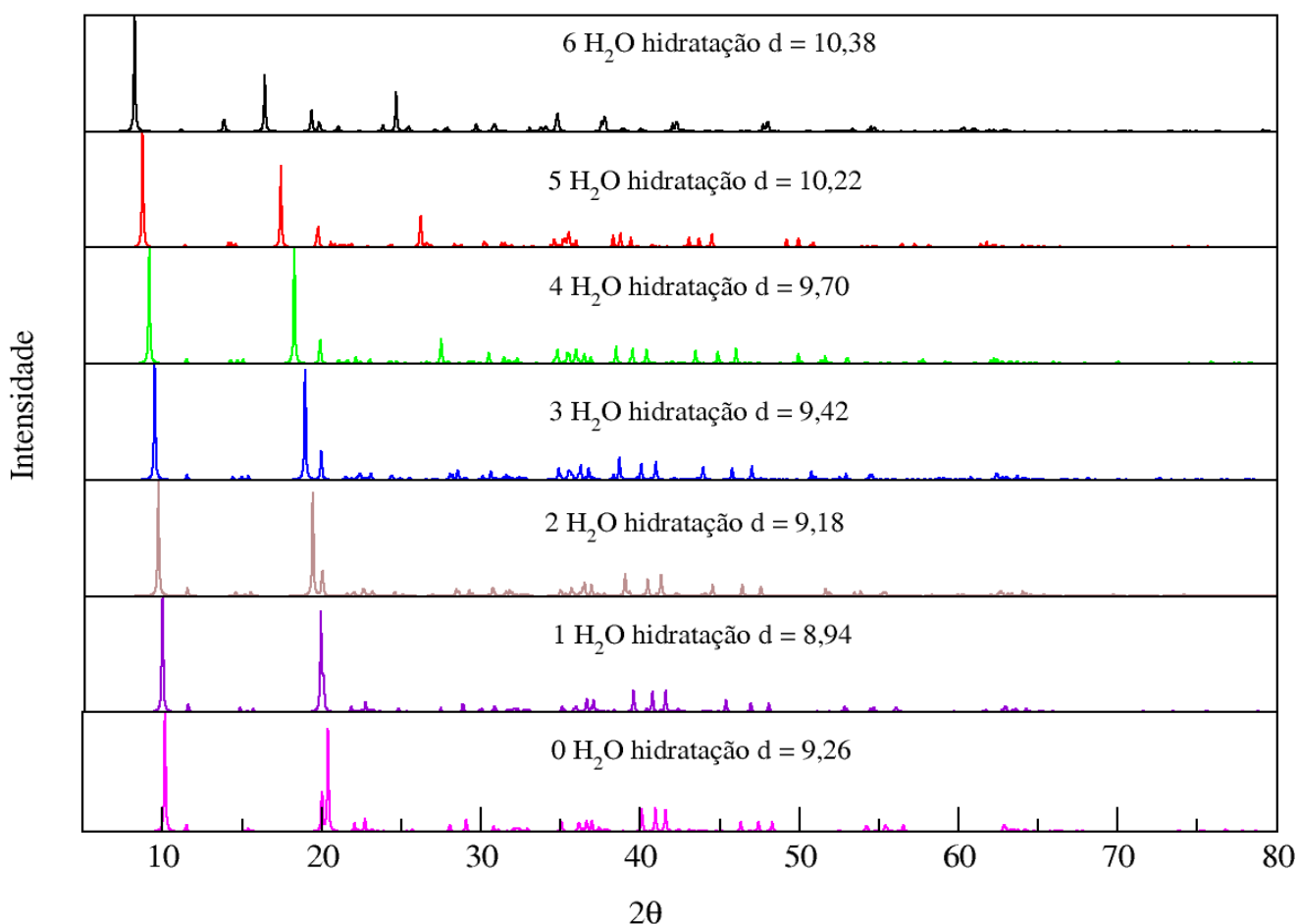


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Analisando o difratograma das estruturas apresentado na figura 6.2.3, percebe-se que

o espaço entre as lamelas também é influenciado pela desidratação. Quanto menor o número de águas de hidratação, menor o espaçamento basal, conseqüentemente, causando um deslocamento gradativo em valores maiores de 2θ , conforme mostrado no difratograma simulado onde d representa a distância entre duas lamelas.

Figura 6.2.3: DRX simulado para a desidratação da estrutura com a super-célula 3x3.

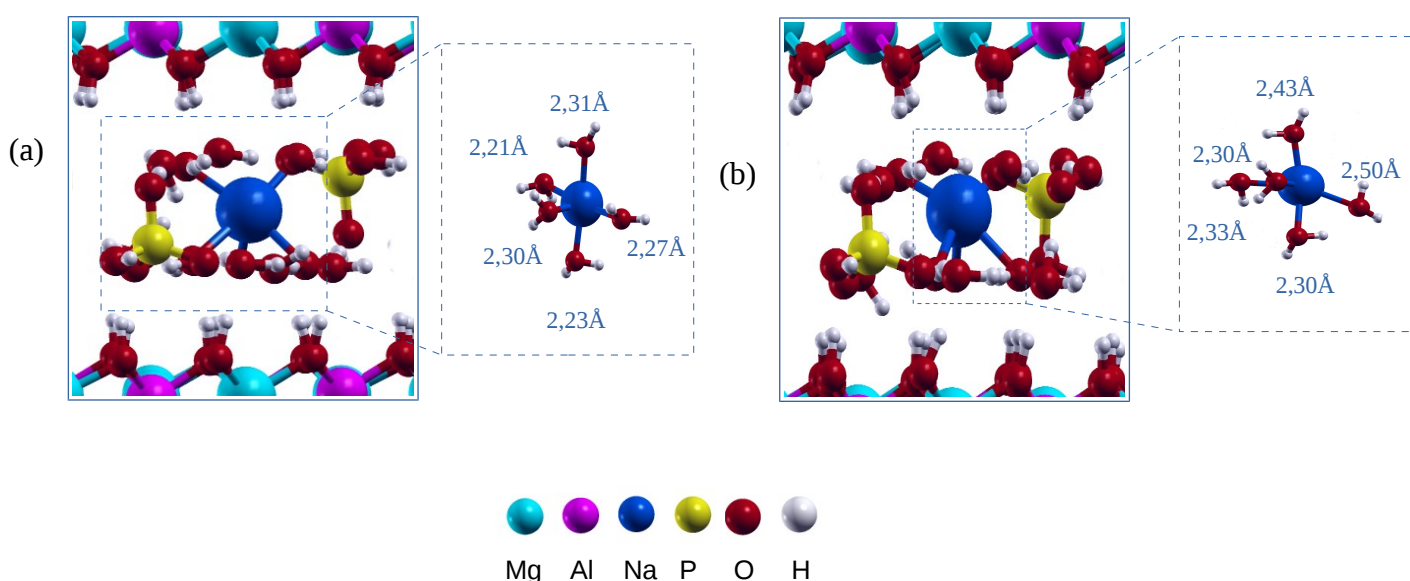


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Após feita a desidratação, partiu-se para o estudo das águas de coordenação do íon sódio. A retirada dessas águas foi realizada de forma criteriosa considerando sempre a estrutura

mais estável. De acordo com a figura 6.2.4, pode-se perceber que o íon sódio interlamelar permanece com uma geometria estável coordenado a seis moléculas de água (geometria octaédrica) e a cinco moléculas de água (bipirâmide trigonal). À medida que há uma diminuição do número de águas de coordenação, por exemplo quatro águas, o íon sódio tende a se ligar a uma água de hidratação a fim de permanecer em uma geometria bipirâmide trigonal.

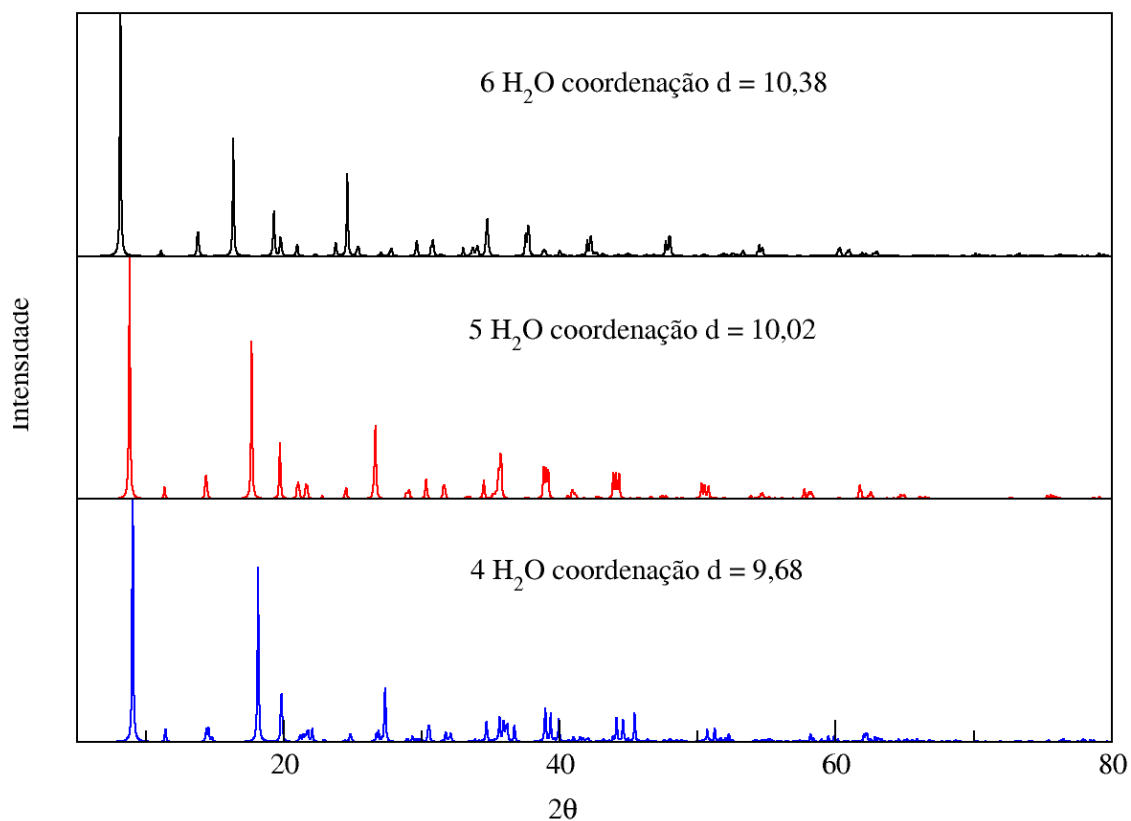
Figura 6.2.4: a- Estrutura otimizada para $\text{HTCPO}_4\text{-5H}_2\text{ONa-6H}_2\text{O}$, b- Estrutura otimizada para $\text{HTCPO}_4\text{-4H}_2\text{ONa-6H}_2\text{O}$.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Assim como ocorre na desidratação, o espaçamento basal também será influenciado pelas águas de coordenação. À medida que ocorre a retirada dessas águas, há um decréscimo no espaçamento basal que é confirmado pela análise dos difratogramas apresentados na figura 6.2.5.

Figura 6.2.5 : DRX simulado para a retirada de águas de coordenação das estruturas otimizadas com a supercélula 3x3.



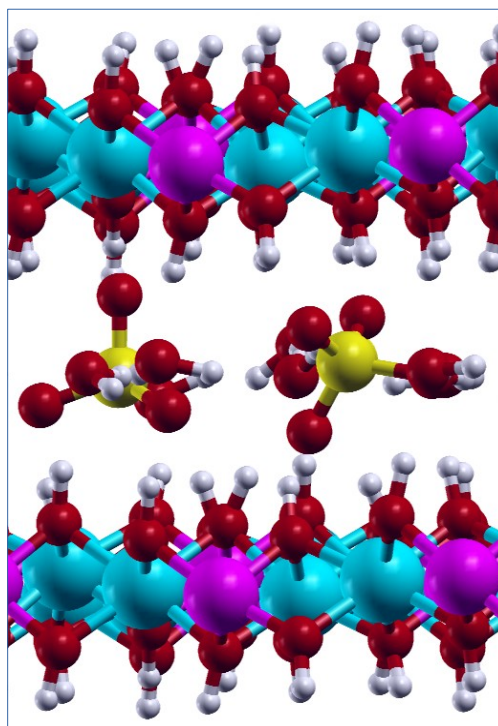
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

6.3 CONSTRUÇÃO DO MODELO TEÓRICO PARA A SUPERCÉLULA $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R 30$:

Os dados obtidos experimentalmente apontaram para um modelo que não houvesse sódio intercalado na região interlamelar, pois o espaçamento basal obtido para todas as sínteses foi de aproximadamente $7\text{Å} \sim 8\text{Å}$, sendo assim, a fim de se obter um modelo representativo para uma hidrotalcita sem o sódio na região interlamelar e com a mesma fração molar anterior, ou seja, 0,33, construiu-se a supercélula $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R 30$ representada na figura

6.3.1. As estruturas foram denominadas de $\text{HTCPO}_4\text{-}a\text{H}_2\text{O}$, onde a representa o número de moléculas de hidratação presentes na região interlamelar.

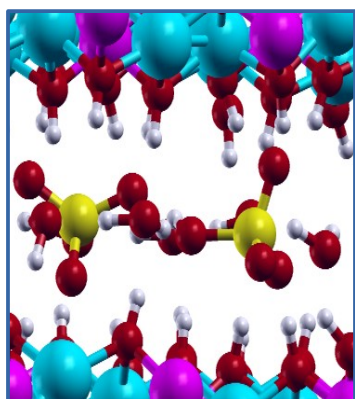
Figura 6.3.1: Estrutura otimizada para $\text{HTCPO}_4\text{-}6\text{H}_2\text{O}$



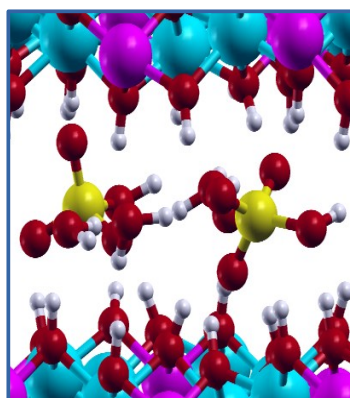
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Para este modelo também foi estudado a desidratação, porém devido à experiência anterior com a supercélula 3×3 , as moléculas de água foram retiradas uma a uma, levando em consideração somente as ligações de hidrogênio. As moléculas de água menos estabilizadas por ligações de hidrogênio foram retiradas primeiro até a total desidratação da estrutura. Conforme mostrado na figura 6.3.2.

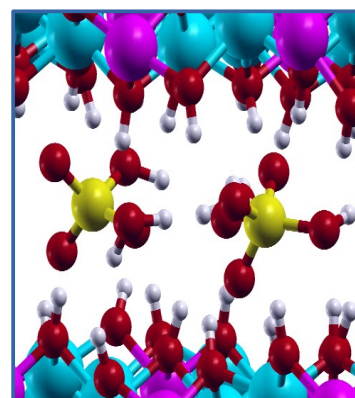
Figura 6.3.2: Geometrias otimizadas para as águas de hidratação da célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30$: (a) $\text{HTCPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{HTCPO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{HTCPO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (d) $\text{HTCPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (e) $\text{HTCPO}_4\cdot 1\text{H}_2\text{O}$, (f) $\text{HTCPO}_4\cdot 0\text{H}_2\text{O}$.



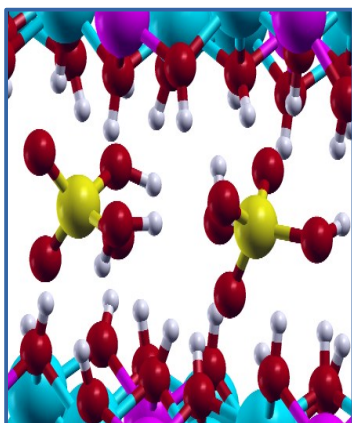
(a)



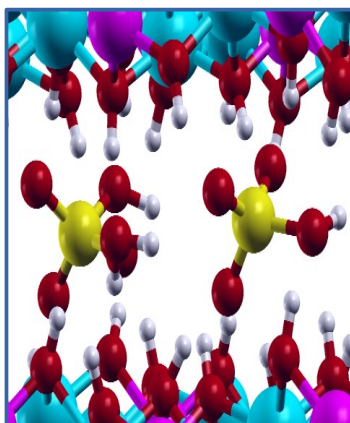
(b)



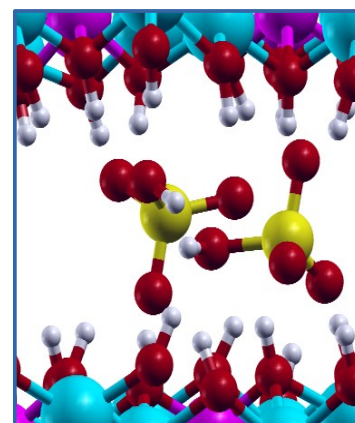
(c)



(d)



(e)



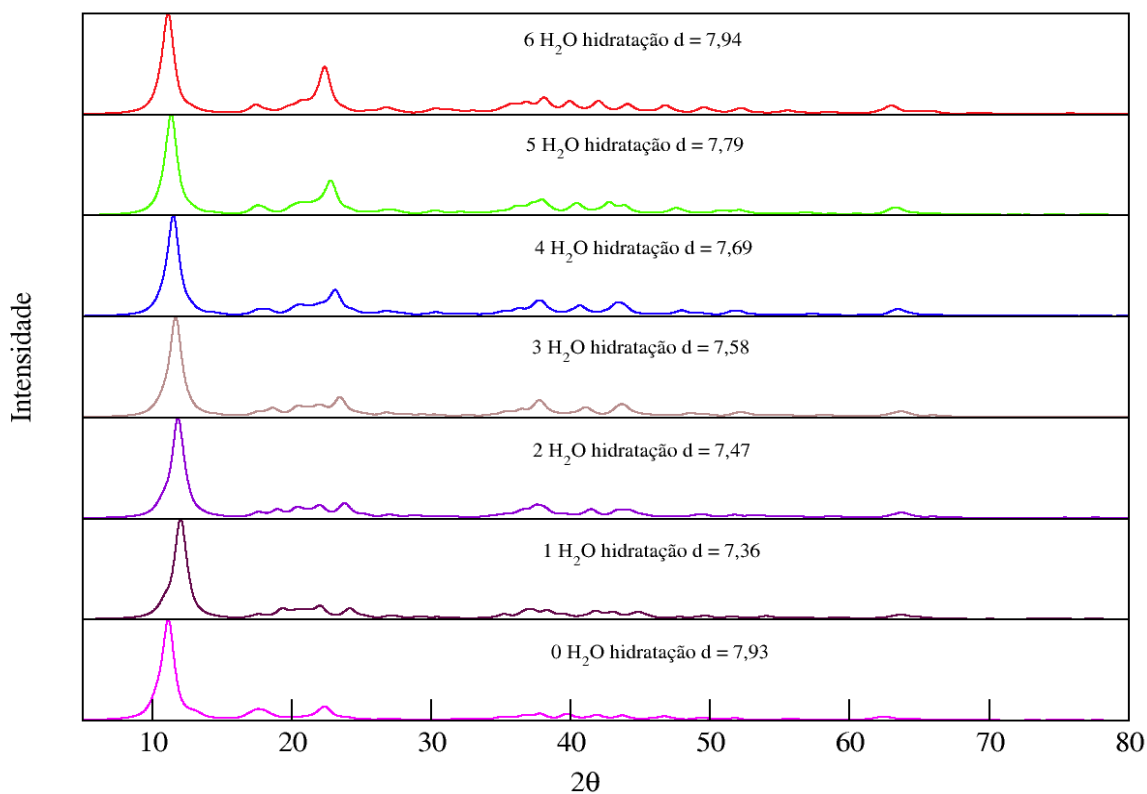
(f)



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Assim como ocorre para a desidratação da estrutura com o sódio presente na região interlamelar, o mesmo comportamento é obtido para o difratograma da estrutura sem o sódio, ou seja, há uma diminuição do espaçamento entre as lamelas a medida que a desidratação acontece, conforme podemos observar na figura 6.3.3.

Figura 6.3.3: DRX simulados para a desidratação da estrutura com a super-célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30$

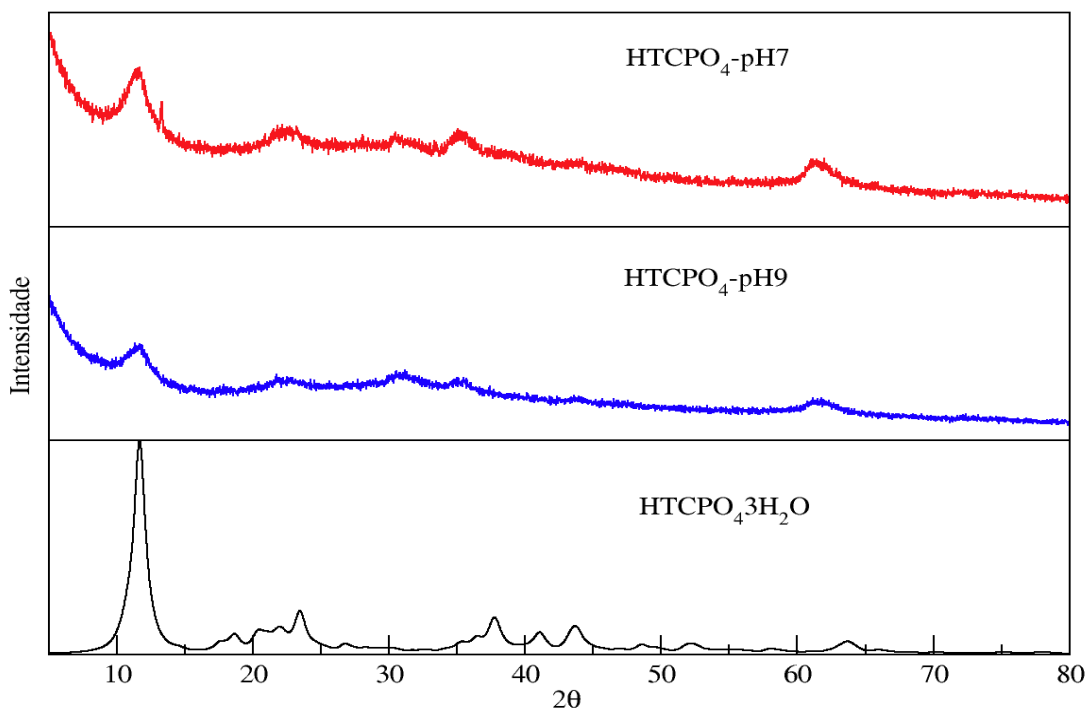


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Analisando os resultados obtidos através da simulação para a supercélula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30$, pôde-se relacionar os dados teóricos e experimentais para a análise de difração de raio x de policristais. De acordo com a figura 6.3.4, percebe-se que o perfil encontrado

para a síntese $\text{HTC.PO}_4(7)$ é o mesmo que o obtido via simulação. Sendo assim, tem-se um indício de que a síntese foi bem sucedida e que não há sódio presente na estrutura. O espaçamento basal para a síntese variou de acordo com a lavagem, ou seja, com o pH final. Quando o produto da reação foi submetido a lavagem e obteve-se um pH final igual a 7, o espaçamento basal foi de 7,49 Å o que pode-se atribuir a estrutura com duas águas de hidratação. Já para a síntese que não foi submetida a lavagem e que apresenta um pH maior, pH 9, têm-se o espaçamento basal corroborando a simulação para a estrutura com três águas de hidratação. Acredita-se que quando é efetuada a lavagem, há a saída de ânions hidroxilas, já que ocorre a diminuição do pH. A medida que os ânions hidroxila saem, há uma diminuição de moléculas de água, pois essas moléculas acompanham os ânions hidroxila a fim de estabilizar a estrutura.

Figura 6.3.4: (a) DRX de policristais para a síntese $\text{HTC.PO}_4(7)$, (b) DRX simulados para a desidratação da estrutura com a super-célula $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R 30$

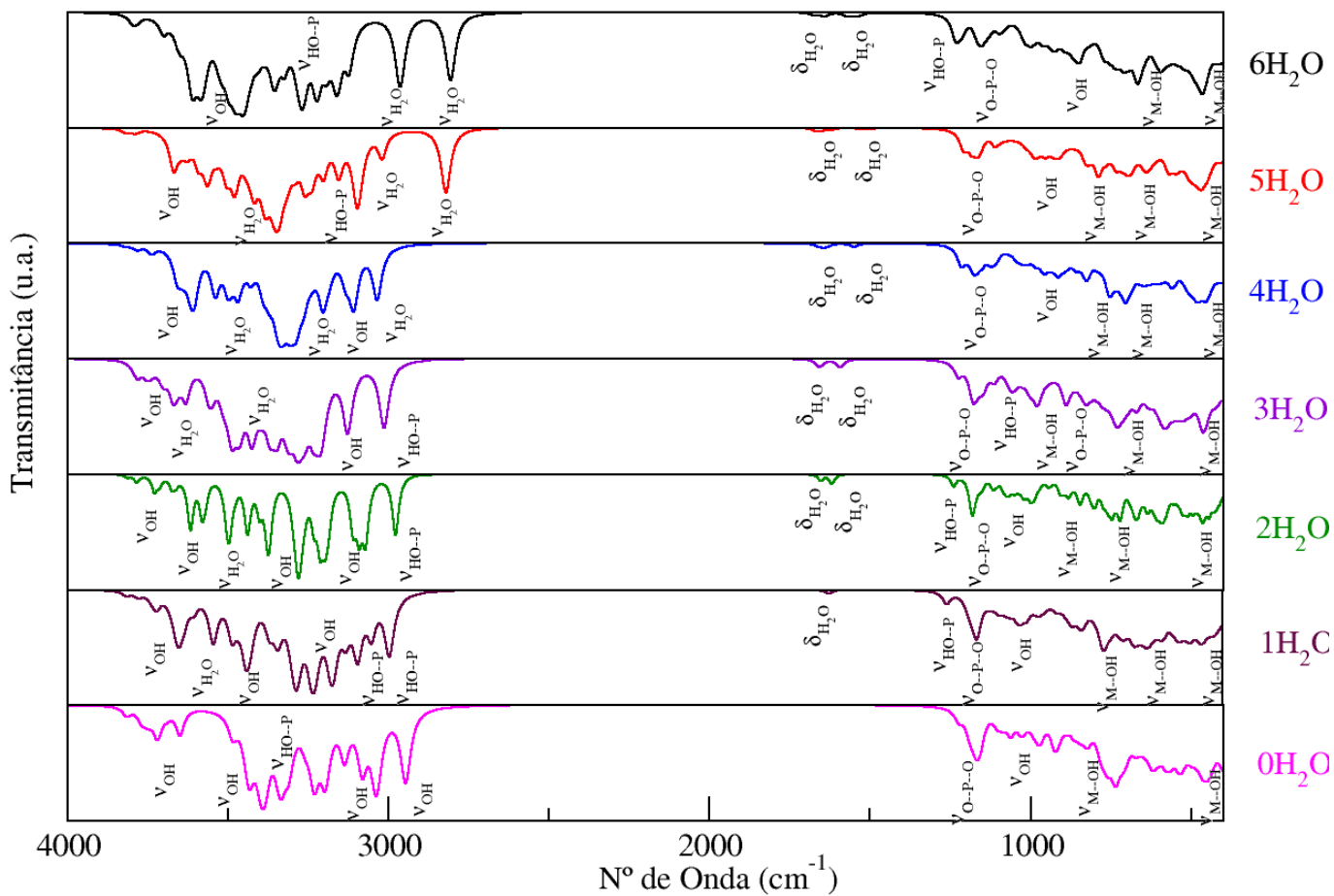


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

6.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Em seguida foram calculados os modos vibracionais e as respectivas frequências para as estruturas sem o sódio na região interlamelar, já que dados experimentais apontam para um modelo em que não há o cátion intercalado. A figura 6.4.1 ilustra os espectros simulados de absorção na região do infravermelho (HALAJNIA, 2013). Pode-se observar bandas referentes aos estiramentos OH da lamela e ao estiramento de moléculas de água na faixa de 3783 a 2946 cm^{-1} . Experimentalmente essas bandas aparecem nessa região como uma única banda mais alargada. A deformação angular do tipo tesoura para as moléculas de água encontra-se em uma faixa de 1554 a 1656 cm^{-1} . As bandas encontradas nos espectros nas regiões de 1213-1259 cm^{-1} e 2978-3333 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos ν -OH-P, referentes ao íon fosfato. Já as bandas entre 1186-1115 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos ν -O-P-O. Em menores comprimentos de onda, os cálculos demonstraram que os modos de vibração entre 967 cm^{-1} e 450 cm^{-1} são referentes aos estiramentos M-OH (onde M pode ser Al ou Mg). Como pode ser visto na Tabela 6.4.1, tanto os valores das frequências vibracionais quanto as atribuições estão em bom acordo com descrito experimentalmente.

Figura 6.4.1: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para as estruturas com a super-célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30$:



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 6.4.1: Números de onda dos principais modos de absorção para as estruturas com a super-célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30$:

Modo	6H ₂ O	5H ₂ O	4H ₂ O	3H ₂ O	2H ₂ O	1H ₂ O	0H ₂ O	Exp ^a
v-OH	3783-3158	3819-3155	3783-3108	3780-3127	3729-3212	3819-3179	3809-2946	3456
v-H ₂ O	2963 e 2806	3253 e 2821	3204 e 3035	3347 e 3282	3495 e 3377	3287	—	—
v-OH-P	3266 e 1213	3096	3608	3013 e 1059	2978 e 1239	3095 e 2997 e 1259	3333	—
δ-H ₂ O	1642 e 1554	1670	1644-1549	1656 e 1592	1653 e 1618	1627	—	1700-1610
v-O-P-O	1153	1165 e 1115	1213 e 1167	1178	1180	1166	1186 e 1059	1050
v-M-OH	660-455	694-465	753-464	727-453	837-458	768-457	967-452	670-570

Nota: ^a(HALAJNIA, 2013)

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

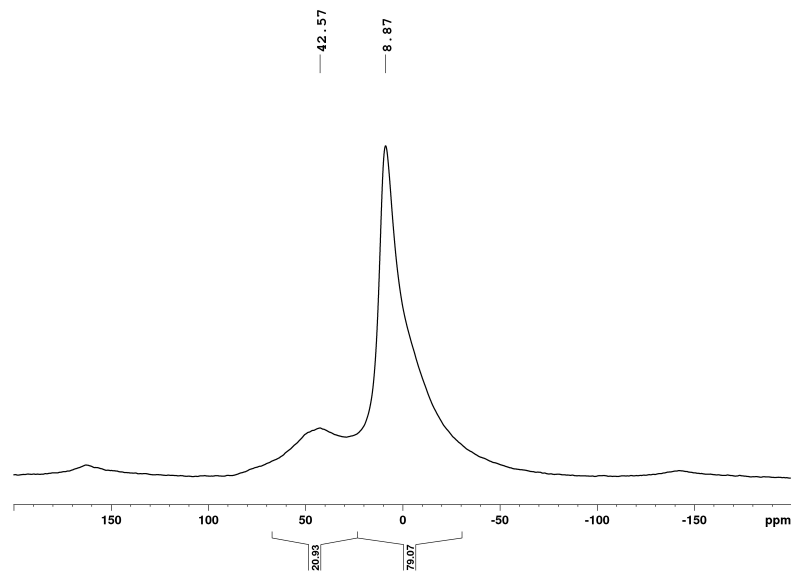
6.5 RMN NO ESTADO SÓLIDO:

6.5.1 RMN no estado sólido para o núcleo de ²⁷Al:

O estudo do núcleo de ²⁷Al foi utilizado para determinar a geometria dos sítios de alumínio nas camadas do material. De acordo com a literatura (VELU, RAMKUMAR et al., 1997), os compostos do tipo hidrotalcita possuem um deslocamento químico em torno de δ 8 a 10 ppm, indicando que o alumínio ocupa sítios octaédricos. Para as amostras HTC.PO₄(7)-pH7 e HTC.PO₄(7)-pH9 (figura 6.5.1.1.a e 6.5.1.1.b) percebe-se um deslocamento químico em torno de δ 8 ppm referente à sítios de alumínio octaédrico e deslocamentos químico em torno de δ 44 ppm

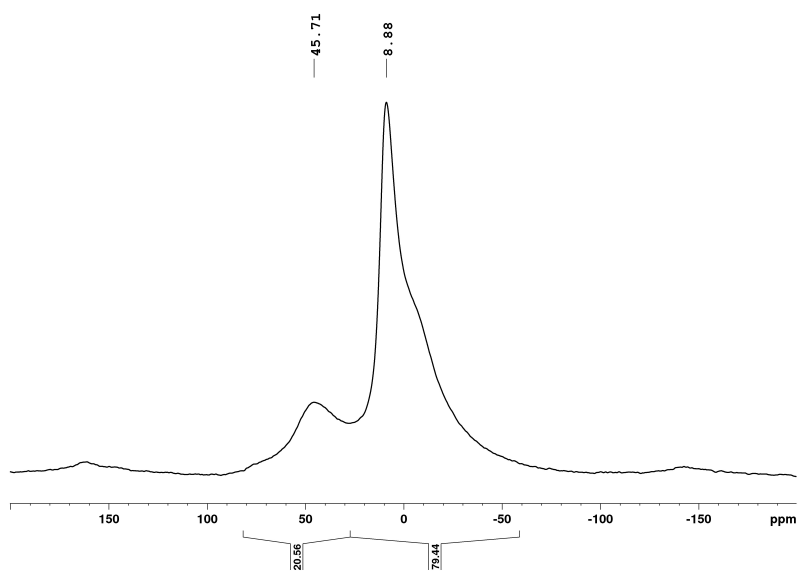
referentes ao alumínio coordenado de forma tetraédrica indicando que ainda há presença do óxido misto na estrutura.

Figura 6.5.1.1a : RMNES para a amostra HTC.PO₄(7)-pH7 para o núcleo de ²⁷Al:



FONTE: Elaborada pelo próprio autor, 2017.

Figura 6.5.1.1b : RMNES para a amostra HTC.PO₄(7)-pH9 para o núcleo de ²⁷Al:

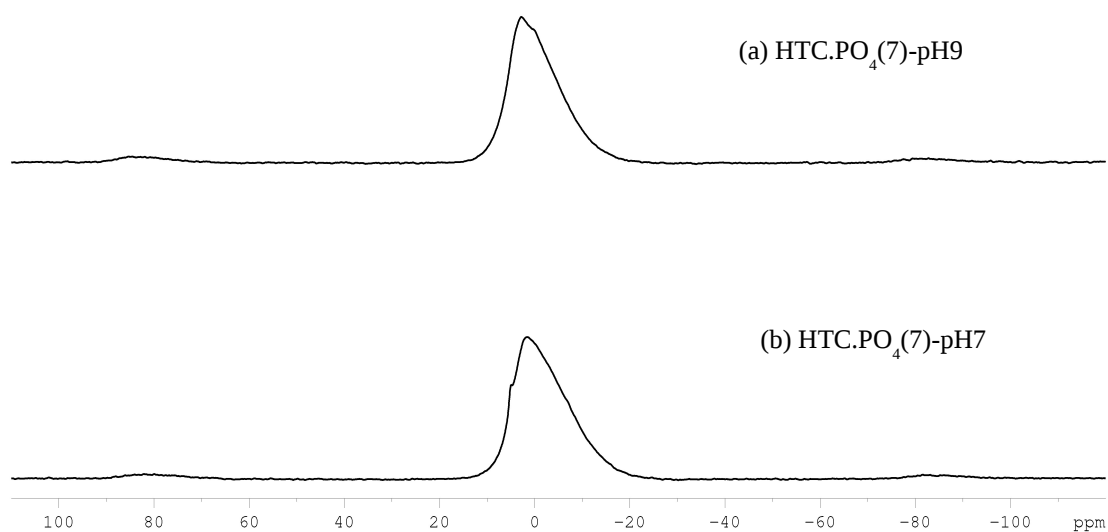


FONTE: Elaborada pelo próprio autor.

6.5.2 RMN no estado sólido para o núcleo de ^{31}P :

Os espectros de RMN no estado sólido foram obtidos para a amostra que forneceu uma melhor resposta para o problema em questão, ou seja, obter uma HTC com o ânion monohidrogenofosfato intercalado. Sendo assim, as amostras $\text{HTC.PO}_4(7)\text{-pH7}$ e $\text{HTC.PO}_4(7)\text{-pH9}$ foram analisadas. Os resultados obtidos para os espectros encontram-se nas figuras 6.5.1.a e 6.5.1.b. Para a amostra submetida a lavagem, na qual o pH final da síntese foi de 7 (figura 6.5.1.b), pode-se perceber três picos de interesse: em δ 5,04 ppm referente a espécie Na_2HPO_4 e em δ 1,49 ppm referente a fosfatos de espécies Q1 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ que se formaram também no meio reacional além do produto esperado e na faixa de deslocamentos negativos (em torno de δ -5 ppm) tem-se o sinal atribuído aos ambientes químicos de fosfato intercalado na hidrotalcita. Já para a amostra obtida com pH final de síntese igual a 9 (figura 6.5.1.a) observa-se dois picos: um em δ 2,79 ppm referente a espécie Na_2HPO_4 e outro na região negativa do espectro (em torno de δ -1 ppm) que é atribuído aos deslocamentos químicos dos ambientes de fosfato intercalados. Acredita-se que o composto $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ está também presente na estrutura com maior pH, entretanto somente com a lavagem é que esse pico fica mais evidente (Nakayama, 1997; MARCHANDI, 1992; Rothwell, 1979).

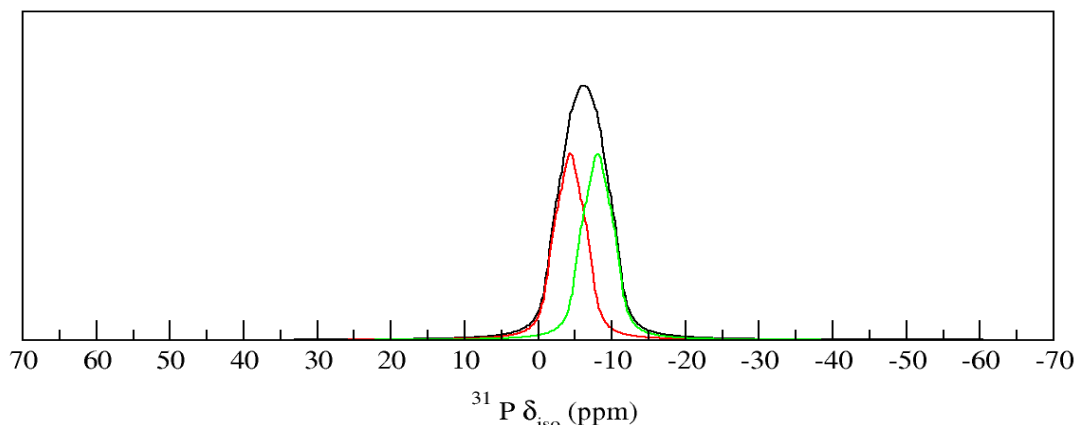
Figura 6.5.1: Espectro de RMNES experimental para o núcleo ^{31}P das amostras: (a) $\text{HTC.PO}_4(7)\text{-pH9}$ e (b) $\text{HTC.PO}_4(7)\text{-pH7}$.



FONTE: Elaborada pelo próprio autor.

Os dados obtidos a partir do cálculo para a estrutura com a supercélula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30$ e com três moléculas de água de hidratação ($\text{HTC.3H}_2\text{O}$) (figura 6.5.2) está de acordo com os dados obtidos experimentalmente, já que os espectros apresentam um mesmo perfil e mesma faixa de deslocamento químico para o núcleo de ^{31}P , entretanto os espectros experimentais são mais alargados, provavelmente devido a presença de alguns contaminantes na amostra, além do produto de interesse.

Figura 6.5.2: Espectro de RMNES simulado para o núcleo ^{31}P da amostra HTC3H₂O.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

6.6 CÁLCULO DE DIFERENÇA DE DENSIDADE DE CARGA

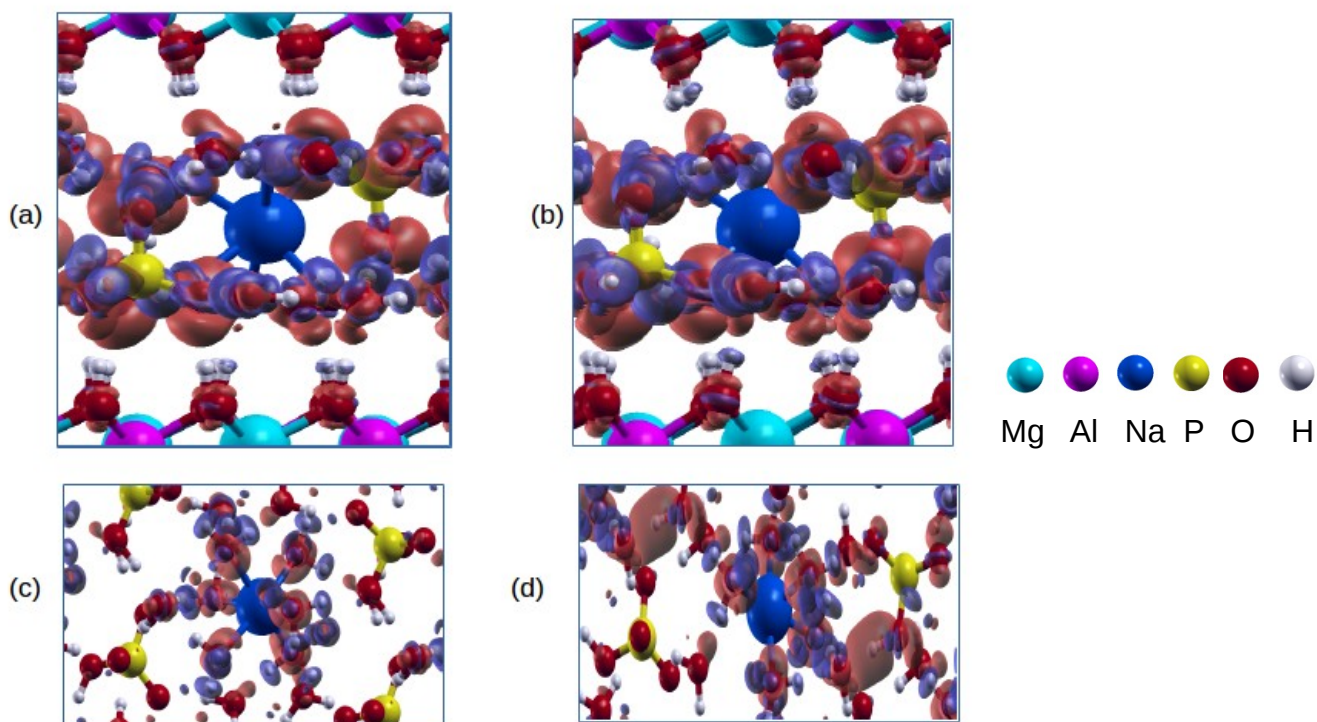
O cálculo de diferença de densidade de carga para os testes de retirada de águas foram realizados utilizando uma isosuperfície no espaço tridimensional representada por regiões em vermelho (onde há um aumento da densidade de carga) e azul (onde há uma diminuição da densidade de carga) quando a $\Delta\rho(r)$ assume os valores de $-0,005$ e $0,005$ elétrons/Bohr³, respectivamente. Tanto para a retirada de águas de coordenação como para retirada de águas de hidratação das super-células 3×3 e $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R30$, percebe-se que os ânions formam ligações de hidrogênio com os grupos OH da lamela e com as moléculas águas e também é certo que as moléculas de água interagem umas com as outras. Deste modo, as ligações de hidrogênio aparecem como um conjunto complexo de ligações múltiplas de hidrogênio. O cálculo de diferença de densidade de carga, mostrados nas Figuras 6.6.1, 6.6.2 e 6.6.3 foram obtidas através da equação:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{total} - \rho(\vec{r})_{lamela} - \rho(\vec{r})_{Na} - \rho(\vec{r})_{2HPO_4} - \rho(\vec{r})_{H_2O} \quad (6.6.1)$$

Para avaliar o quanto a retirada de uma água de coordenação da super-célula 3x3 influencia na densidade de carga do material, utilizou-se a equação 6.6.2 que leva em consideração apenas o sódio e suas moléculas de água de coordenação, ou seja, mede o quanto a retirada de uma molécula de água de coordenação altera a distribuição de densidade de carga do material, conforme mostrado na figura 6.6.1.c e 6.6.1.d.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{\text{tudo}} - \rho(\vec{r})_{\text{lamela} + \text{Na} + 2\text{HPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{hidratação}}} - \rho(\vec{r})_{\sum \text{H}_2\text{O}_{\text{coordenação}}} \quad (6.6.2)$$

Figura 6.6.1: Diferença de densidade de carga do (a) HTCPO4-6H2ONa-6H2O, (b) HTCPO4-5H2ONa-6H2O, (c) HTCPO4-6H2O-interação-Na, (d) HTCPO4-5H2O-interação-Na. A região em azul representa a diminuição da densidade de carga e a região em vermelho o aumento de densidade de carga. Os espaços de contorno são de 0,005 elétrons/Bohr³.

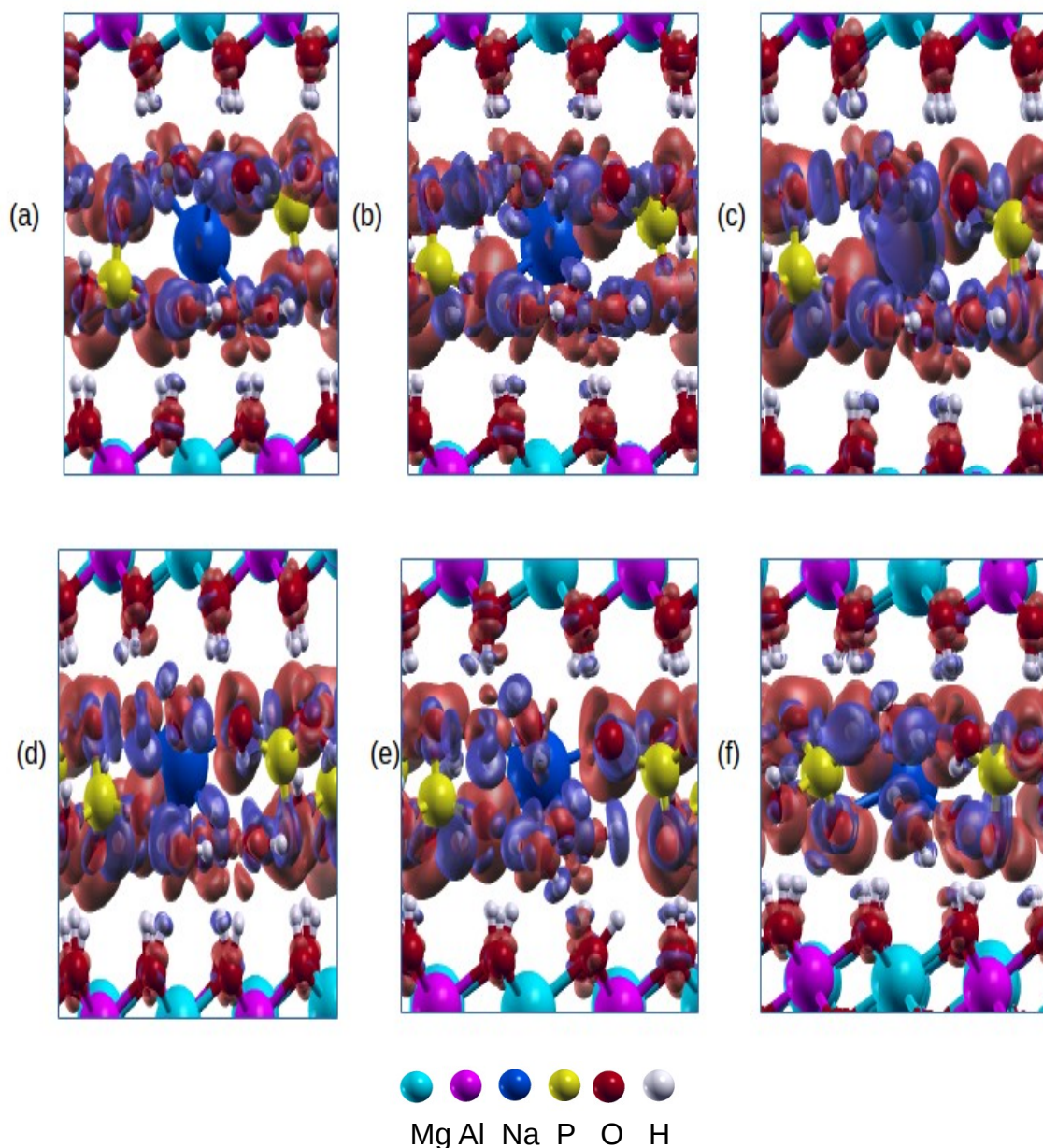


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para um melhor entendimento de como o sódio interage com os ânions fosfatos, pode-se observar as figuras 6.6.1.c e 6.6.1.d onde percebe-se que para a estrutura hexacoordenada há uma menor interação entre as água de coordenação e os fosfatos interlamelares. Já para o sódio pentacoordenado, essa interação é maior, pois há uma aproximação dos íons fosfatos com as águas de coordenação permitindo que seja formado um número maior de ligações de hidrogênio, estabilizando assim a estrutura.

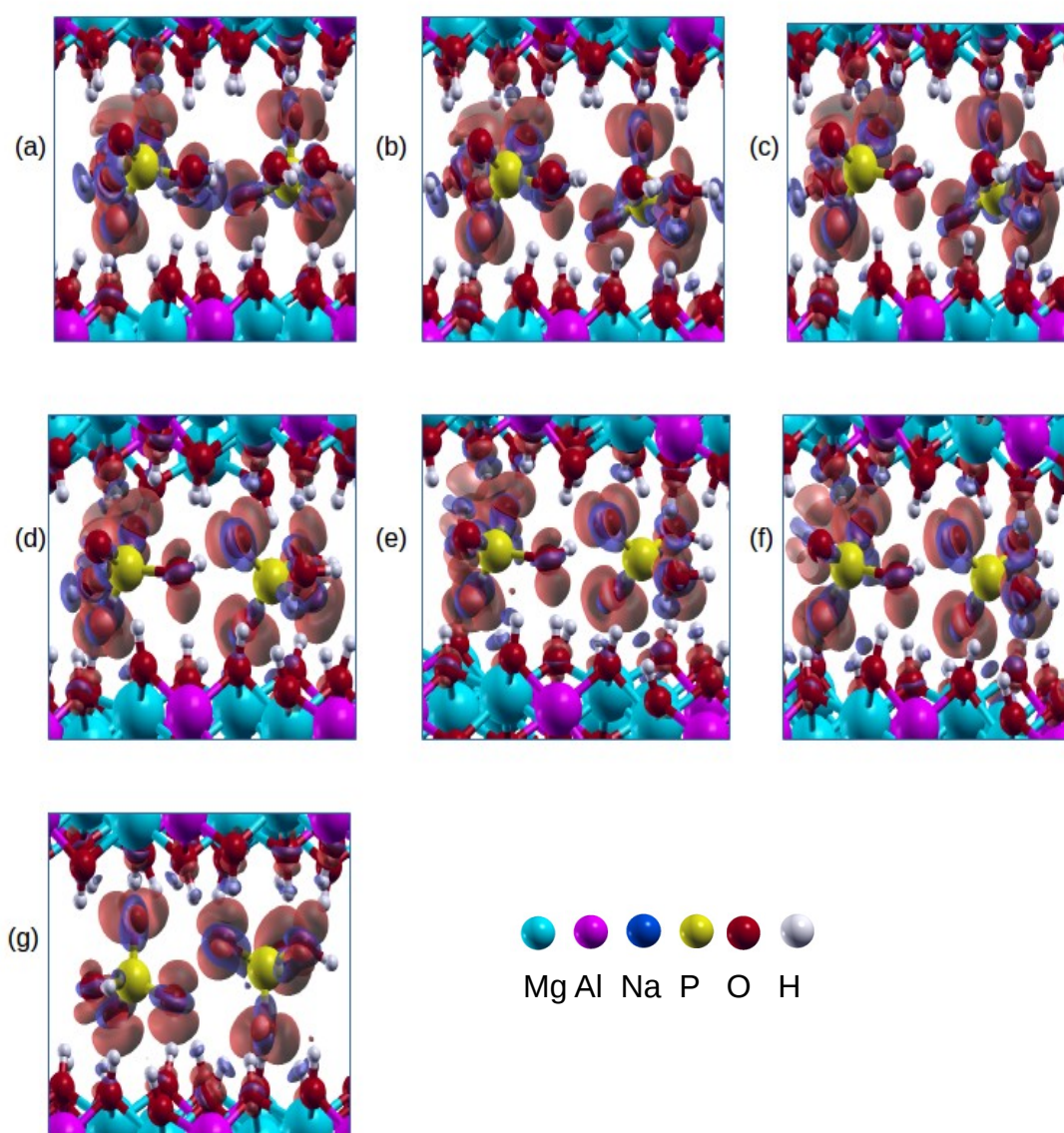
Analisando a retirada de águas de hidratação, tanto para a supercélula 3×3 quanto para a $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R 30$, presentes nas figuras 6.6.2 e 6.6.3, pode-se perceber que a medida que a desidratação acontece, a transferência de carga entre lamela e a região interlamelar fica mais acentuada e está indicada pelas regiões azuis e vermelhas que representam a diminuição e o ganho de densidade de carga, respectivamente. Embora as espécies intercaladas interajam muito mais entre si do que com as lamelas, há interação entre as espécies intercaladas e as hidroxilas da lamela, essas interações são responsáveis pela contração do espaçamento basal. Logo quanto menor o número de moléculas de água de hidratação, maior a interação lamela/região interlamelar e menor será o espaçamento basal, corroborando os dados simulados de difração de raio X por policristais.

Figura 6.6.2: Diferença de densidade de carga para a super-célula 3x3 das estruturas: (a)HTCPO4-6H2ONa-5H2O,(b)HTCPO4-6H2ONa-4H2O,(c)HTCPO4-6H2ONa-3H2O, (d)HTCPO4-6H2ONa-2H2O, (e)HTCPO4-6H2ONa-1H2O e (f)HTCPO4-6H2ONa-0H2O. A região em azul representa a diminuição da densidade de carga e a região em vermelho o aumento de densidade de carga. Os espaços de contorno são de 0,005 elétrons/Bohr³.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 6.6.3: Diferença de densidade de carga para a super-célula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30$ das estruturas: (a) HTCPO4-6H2O, (b) HTCPO4-5H2O, (c) HTCPO4-4H2O, (d) HTCPO4-3H2O, (e) HTCPO4-2H2O, (f) HTCPO4-1H2O e (g) HTCPO4-0H2O. A região em azul representa a diminuição da densidade de carga e a região em vermelho o aumento de densidade de carga. Os espaços de contorno são de 0,005 elétrons/Bohr³.

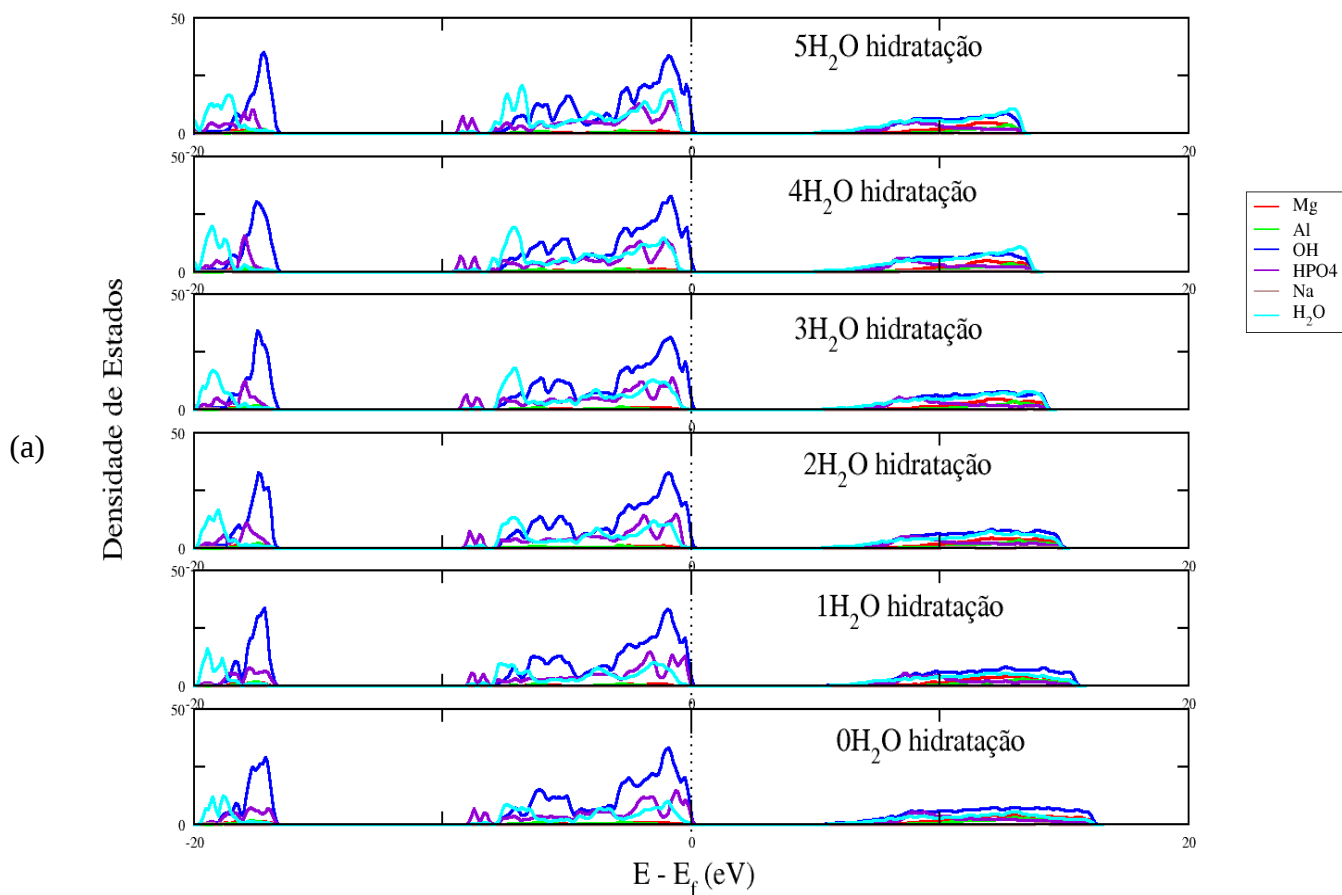


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

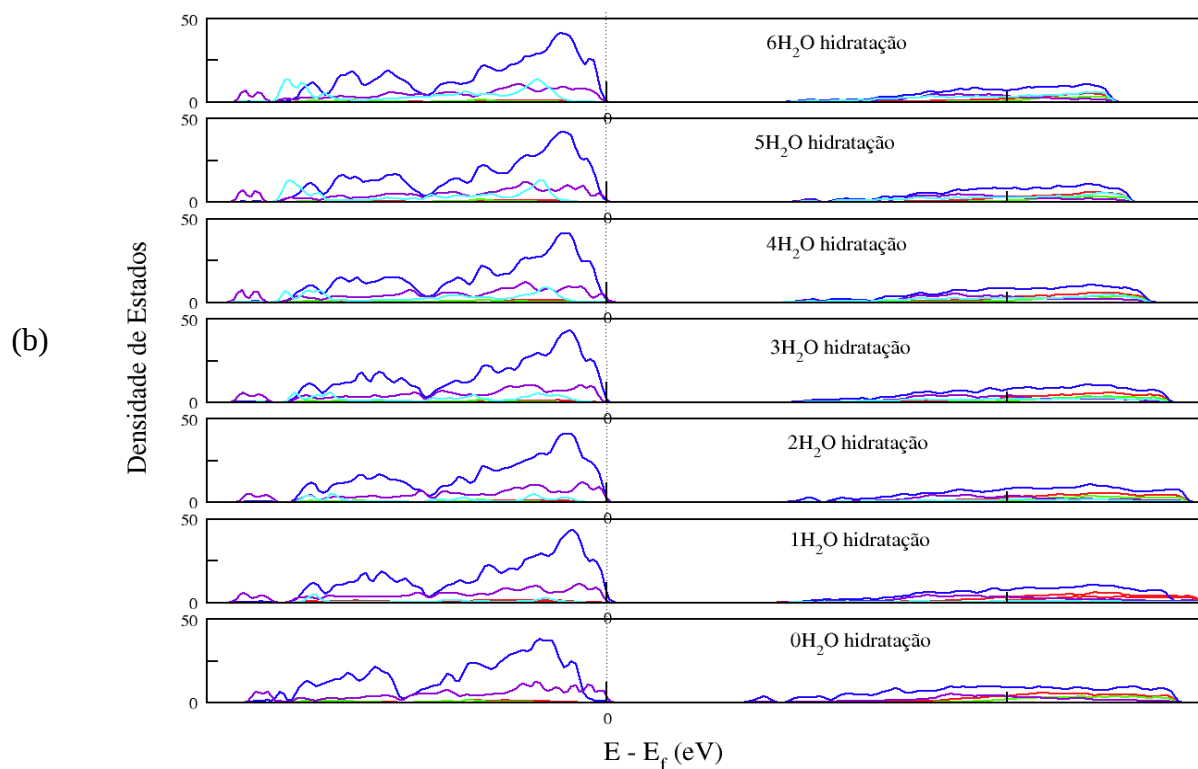
6.7 DENSIDADE DE ESTADOS

A fim de entender a redistribuição de densidade de elétrons no interior da lamela, investigar as ligações químicas das espécies intercaladas e verificar como a ausência de moléculas de água afeta a densidade eletrônica, calculou-se a projeção de densidade de estados, denominada de pDOS para a supercélula 3x3 e para a supercélula $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R30$. Em ambos os casos foi estudada a desidratação e, para a supercélula 3x3, também foi analisada a retirada de águas de coordenação. Os estados próximos ao nível de Fermi correspondem à estrutura eletrônica mais fácil de ser transferida, ou seja, estados mais básicos. Estes resultados estão apresentados nas figuras 6.7.1.a, 6.7.1.b e 6.7.1.

Figura 6.7.1.: Densidade de estados projetada (PDOS) para a (a) desidratação da super-célula 3×3 e (b) desidratação da super-célula $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R30$. O nível da energia de Fermi foi escolhido como zero.



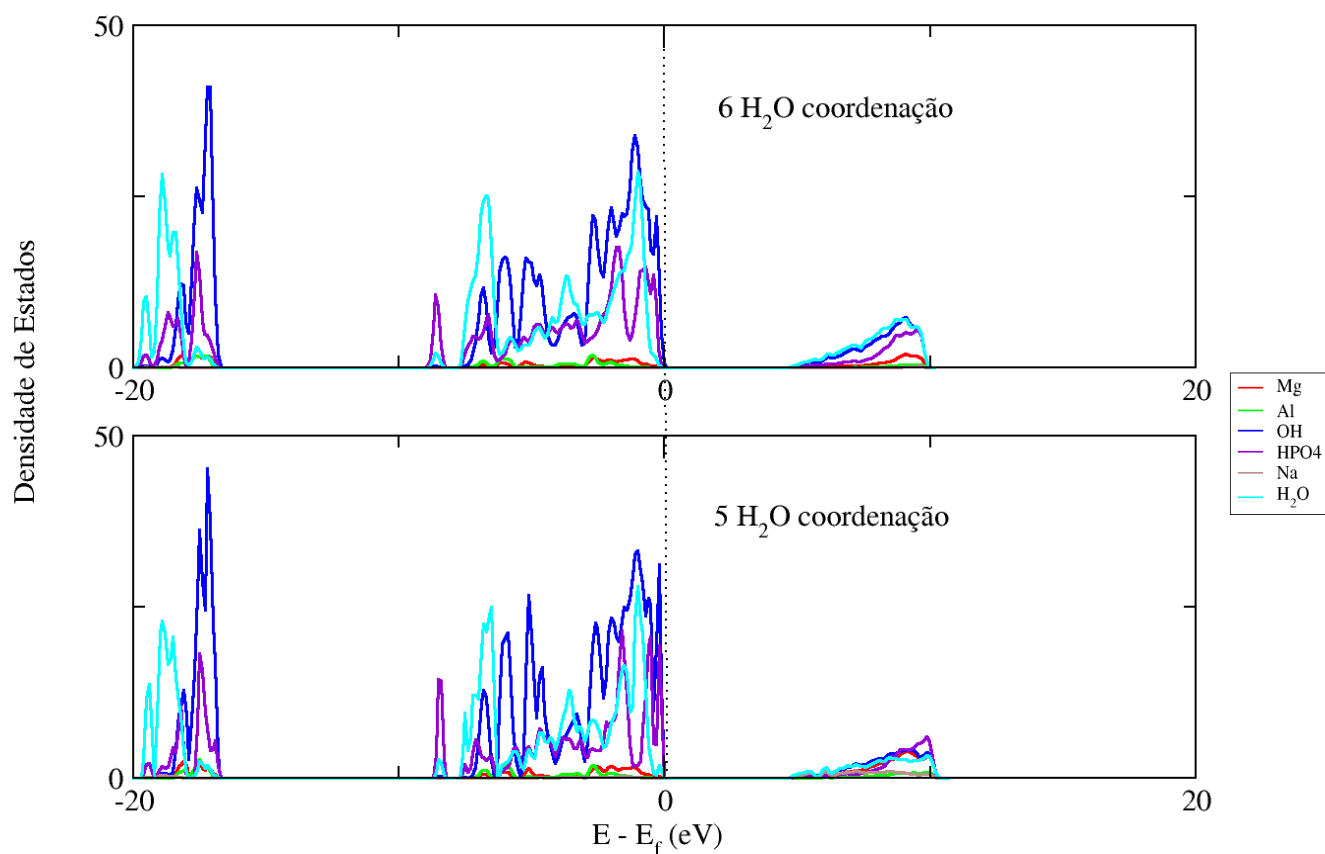
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Analisando as figuras 6.7.1.a, pode-se perceber que a medida que a desidratação ocorre, o monohidrogeno fosfato fica tão básico quanto as hidroxilas da lamela, como é o caso de quando há uma molécula de água na estrutura. Já para a figura 6.7.1.b, onde não há o sódio na região interlamelar, o monohidrogeno fosfato apresenta o mesmo grau de basicidade que as hidroxilas da lamela. Sendo assim, pode-se inferir que a presença do íon sódio irá influenciar a estrutura eletrônica do composto. Observando a banda de condução é evidente que a acidez não segue uma tendência de acordo com a retirada das águas.

Figura 6.7.2: Densidade de estados projetada (PDOS) para a retiradas de água de coordenação referentes ao íon sódio na supercélula 3x3. O nível da energia de Fermi foi escolhido como zero.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

O estudo da estrutura eletrônica para a retirada de moléculas de água de coordenação, mostrou que tanto para o sódio hexacoordenado quanto para a estrutura com o sódio pentacoordenado, o mono-hidrogeno fosfato é tão básico quanto as hidroxilas da lamela.

6.8 ANÁLISE ELEMENTAR:

Analisando os dados da tabela 6.8.1, percebe-se que a análise elementar forneceu erros menores que 5% para todos os elementos. Esses valores de porcentagem são aceitáveis para essa técnica. Os valores obtidos para o átomo de carbono foram pequenos, confirmando os dados de DRX que há uma hidrotalcita com fosfato intercalado, já que há um difratograma típico de compostos lamelares. As porcentagens referentes ao íon sódio presentes na amostra são devido as estruturas Na_2HPO_4 e $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ e não referentes ao íon sódio intercalado, respaldando os dados apresentados por difratogramas de policristais e RMNES. Na amostra ainda há uma pequena contaminação de óxido misto, assim como já foi demonstrado pelo dados de RMN do núcleo de ^{27}Al para essa amostra. Através dos dados obtidos pela simulação de difratograma de policristais pôde-se inferir a quantidade de moléculas de água presentes na região interlamelar, e assim, com esse conjunto de técnicas pôde-se compreender melhor a estrutura.

Tabela 6.8.1: Análise Elementar para a amostra $\text{HTC.PO}_4(7)\text{-pH7}$.

	Mg	Al	O	H	P	Na	C
Experimental (% massa)	17,25	9,77	55,37	2,88	11,36	3,075	0,305
Calculado (% massa)	16,49	9,27	57,36	2,74	10,87	2,95	0,29
Erro Relativo (%)	4,36	5,00	-3,62	4,60	4,37	4,02	3,83

FONTE: Elaborada pelo Próprio Autor.

7 CONCLUSÕES

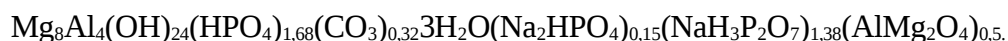
Nessa dissertação foram realizadas sínteses com diferentes reagentes e rotas sintéticas a fim de se obter uma HTC com fosfato intercalado. Há dois modelos teóricos que descrevem as estruturas, um com o íon sódio na região interlamelar e outro sem o íon em questão. As sínteses realizadas sugerem um modelo em que o sódio não esteja presente, porém há trabalhos na literatura (FROST *et al.*, 2006) que apresentam materiais com um maior espaçamento basal, o que vai ao encontro das estruturas calculadas nesse trabalho com o sódio como cátion interlamelar. Os cálculos de otimização de geometria mostram que o espaçamento basal para as duas estruturas estudadas irão variar de acordo com o número de moléculas de água presentes. Os cálculos de diferença de densidade de carga apontam para o mesmo perfil. Analisando os gráficos de projeção de densidade de estados, percebe-se que a presença do íon sódio irá influenciar na estrutura eletrônica do composto, quando não há a presença deste íon o monohidrogeno fosfato tende a apresentar um mesmo grau de basicidade das hidroxilas da lamela, estando tão disponível quanto estas. As informações retiradas da análise de DRX por policristais sugerem que a síntese HTC.PO₄(7) utilizando a metodologia de ultrassom foi bem sucedida, já que tem-se difratogramas experimentais e teóricos em bom acordo. Analisando a TG pode-se perceber perfis diferentes para uma HTC com fosfato de uma HTC com carbonato, o que aponta, também, para uma possível intercalação do fosfato.

O cálculo das frequências vibracionais mostram um bom acordo com os dados da literatura para uma HTC sem sódio intercalado na região interlamelar.

Os espectros experimentais de ressonância magnética nuclear para os núcleos de ²⁷Al e ³¹P foram obtidos para as amostras que forneceram uma melhor resposta para o problema em questão, ou seja, obter uma HTC com o ânion monohidrogenofosfato intercalado. Sendo assim, o experimento para o núcleo de ²⁷Al, foi utilizado para determinar a geometria do alumínio nas camadas do material mostrando o pico principal de compostos do tipo hidrotalcita com um deslocamento químico em torno de 8 a 10 ppm, indicando que o alumínio ocupa sítios octaédricos. Já os espectros para o núcleo de ³¹P mostrou que o pH final da síntese interfere nas espécies de fosfato presentes na amostra. Os dados obtidos a partir do cálculo para a estrutura com a supercélula $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30$ e com três moléculas de água de hidratação (HTC.3H₂O) estão

de acordo com os dados obtidos experimentalmente, já que os espectros apresentam um mesmo perfil e mesma faixa de deslocamento químico para o núcleo de ^{31}P , entretanto os espectros experimentais são mais alargados, pois a amostra apresenta alguns contaminantes além do produto de interesse.

Os dados da análise elementar forneceram erros menores que 5% para todos os elementos. Os valores obtidos para o átomo de carbono foram pequenos, confirmando os dados de DRX que há uma hidrotalcita com fosfato intercalado, já que há um difratograma típico de compostos lamelares. As porcentagens referentes ao íon sódio presentes na amostra são devido as estruturas Na_2HPO_4 e $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_7$ e não referentes ao íon sódio intercalado, respaldando os dados apresentados por difratogramas de policristais. Através dos dados obtidos pela simulação de difratograma de policristais pôde-se inferir a quantidade de moléculas de água presentes na região interlamelar, e assim, com esse conjunto de técnicas pôde-se compreender melhor a estrutura e , sendo assim, propor a seguinte fórmula molecular:



De forma geral, os resultados apresentados nessa dissertação colaboram de forma significativa no conhecimento da região interlamelar de uma hidrotalcita Mg-Al com fração molar 0,33 e com ânion fosfato intercalado. Os modelos teóricos podem ser utilizados para predição de novas sínteses devido ao melhor entendimento da região interlamelar de compostos tipo-hidrotalcita obtidos nesse trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVIM, R. S.; BORGES Jr., ITAMAR; COSTA, D. G.; LEITÃO, A. A. Density-Functional Theory Simulation of the Dissociative Chemisorption of Water Molecules on the MgO(001) Surface. **J. Physical Chemistry C**. v. 116. p. 738-744, 2012.

ALVIM, Rafael da Silva. **Hidrólise de um Composto Organofosforado tipo-VX pela Quimissorção Dissociativa na Superfície de MgO(001), por Cálculos ab initio**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2013.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Níveis eletrônicos em um potencial periódico: propriedades gerais. In: ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado Sólido**. ed. 1, São Paulo: Cengage Learning, 2011, capítulo 8, p. 141-163.

BARONI, S.; GIANNOZZI, P.; TESTA, A.; Green'sfunction approach to linear response in solids, **Physical Review Letters**, v. 58, p. 1861-1864, 1987.

BARONI, S; DE GIRONCOLI, S; DAL CORSO, A; GIANNOZZI, P; **Reviews of Modern Physics**. v. 73, p. 515-562, 2001.

BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J.; BAZIN, D.; ELKAÏM, E. A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 20, p. 8527-8534, 1996.

BERT F. SELS , DIRK E. DE VOS & PIERRE A. JACOBS; Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions, **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, 43:4, p. 443-488; 2001.

BOOKIN, A. S.; DRIFTS, V. A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible

polytypes and their diffraction features. **Clays and Clay Minerals.**; v. 41; p. 55;1993.

BLÖCHL, P. E., Projector augmented-wave method, **Phys. Rev. B**, v.50, n.24, p.17953-17979,1994.

BRADEDDINE, M. et al, Ion exchange of different phosphate ions into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. **Materials Letters**, v. 38, p 391-395,1999.

CAPELLE, K.; A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v.36, p. 1318-1340, 2006.

CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.

CHAGAS, L.H. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese; **Química Nova**, v. 35, n. 6, p.1112-1117, 2012.

CHAGAS, L. H.. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2013.

CONCEIÇÃO,L. et al, Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água; **Química Nova**, Vol. 30, n. 5, p. 1077-1081, 2007.

CONSTANTITO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. J.; Structure-reactivity relationships for basic catalysts derived from a $Mg^{2+}/Al^{3+}/CO_3^-$ layered double hydroxide, **Catalysis Letters**, vol. 23, n. 1, p. 361-367, 1994.

CORMA, A; PALOMARES, A. E; REY, F; MÁRQUEZ, F. Simultaneous catalytic removal of SO_x and NO_x with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units. **J. Catal.** v. 170, p. 140, 1997.

COSTA, D. G. *et al.*; Structural and Energetic Analysis of $Mg_xM_{1-x}(OH)_2$ (M = Zn, Cu or Ca) Brucite-Like Compounds by DFT Calculations. **J. Phys. Chem. C.**, v. 112, p. 10681-10687, 2008.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; DINIZ, R.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; Structural model proposition and thermodynamic and vibrational analysis of hydrotalcite-like compounds by DFT calculations. **J. Phys. Chem. C.** v. 114, p. 14133, 2010

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, V. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITAO, A. A.; An Initio Simulation of Changes in Geometry, Electronic Structure, and Gibbs Free Energy Caused by Dehydration of Hydrotalcites Containing Cl⁻ and CO₃²⁻ Counteranions. **J. Phys. Chem. B.**; v. 115; p. 3531-3537; 2011.

COSTA, D. G., ROCHA, A. B., SOUZA, W. F., CHIARO, S. S. X., LEITÃO, A. A. Ab Initio Study of Reaction Pathways Related to Initial Steps of Thermal Decomposition of the Layered Double Hydroxide Compounds. **The Journal of Physical Chemistry C.** v. 116, p.13679–13687, 2012.

COSTA, D. G. *et al.*; Comparative Structural, thermodynamic and electronic analyses of Zn-Al-Aⁿ⁻ hydrotalcite-like compounds (Aⁿ⁻ =Cl⁻, F⁻, Br⁻, OH⁻, CO₃²⁻ or NO₃⁻): An ab initio study. **Applied Clays Science**, v. 56, p. 16-22,2012^a.

CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300, 1998.

DAS, J. *et al.*; Adsorption of Phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 32, p. 252- 260, 2006.

DO CARMO, W. R *et al.*, Effect of precursor synthesis on the physicochemical properties of Zn–Mg–Al mixed oxides, **Applied Clay Science**, v. 116–117, p. 31–38, 2015.

FERREIRA, A. R.; KUCUKBENLI, E.; de GIRONCOLI, S.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; KONSTANTINOVA, E.; LEITAO, A. A.; Structural models of activated γ -alumina surfaces revisited: Thermodynamics, NMR and IR spectroscopies from *ab initio* calculations. **Chemical Physics**, v. 423, p. 62–72, 2013

FRONDEL C., Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjögrenite groups, **American Mineralogist**, v. 26, p. 295-315, 1941.

FROST, R. L. et al, The role of water in synthesised hydrotalcites of formula $Mg_xZn_{6-x}Cr_2(OH)_{16}(CO_3)\times 4H_2O$ and $Ni_xCo_{6-x}Cr_2(OH)_{16}(CO_3)\times 4H_2O^*$ an infrared spectroscopic study; **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59; p. 291 - 302, 2002.

FROST, R. et al., Raman spectroscopy of hydrotalcites with phosphate in the interlayer-implications for the removal of phosphate from water. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37; p. 733-741, 2006.

GABE, U.; RODELLA, A. A.; rare elements in Brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers. **J. Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 30, p. 605-620, 1999.

GIANNOZZI, P.; de GIRONCOLI, S.; PAVONE, P.; BARONI, S.; Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Physical Review B*, v. 43, p. 7231-7242, 1991.

GIANNOZZI, P., et al. QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 21, 2009.

GIL, V. M.S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. 1987.

GIOLITO, P.; DILEVA, A.; GiolitoInformation system dynamics representation in production environments. **Data & Knowledge Engineering**, v. 3, p. 149-161, 1988.

GHORBEL, S. B., et al. Phosphoric acid intercalated Mg-Al hydrotalcite-like compounds for catalytic carboxylation reaction of methanol in a continuous system. **Applied Catalysis A: General**, v. 493, p. 142-148, 2015.

GOSWAMEE, R. L., et al.; Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. **Clay Sci.**, v. 13, p. 21-34, 1998.

GREENWELL, H. C.; STACKHOUSE, S.; COVENEY, P. V.; JONES, W.; A density functional theory study of catalytic trans-esterification by tert-butoxide MgAl anionic clays. *J. Phys. Chem. B*; v. 107, p. 3476-3485, 2003.

HALAJNIA, A. et al., Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 80, p. 305-312, 2013.

HARRIS, R. K.; HODGKINSON, P.; PICKARD, C. J.; YATES, J. R.; ZORIM, V.. Chemical Shift Computations on a Crystallographic Basis: Some Reflexions and Comments. **Mag. Reson. Chem.**, v.45, p. 174-186, 2007.

HIROKAZU NAKAYAMA et al, Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al ayered double hydroxide by reconstruction method, **International Journal of Pharmaceutics**, v. 269, p. 469- 478, 2004

HOHENBERG, P; KOHN, W. Inhomogenous Eletron Gas. **Physical Review B**. v. 136, n. 3B, p. b864, 1964.

KANNAN, S. Decomposition of nitrous oxide over the catalysts devived from hydrotalcite-

like compounds. **Appl. Clay Sci.** v. 5, p. 347, 1998.

KHALDI M; De Roy A; Chaouch M; Besse J. P. New varieties of zinc–chromium–sulfate lamellar double hydroxides. **J. Solid State Chem.** v. 130, p. 66, 1997.

KOHN, W; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **J. Physical Review.** v. 140, n. 4A, p. a1133, 1965.

KOHN, W.; Nobel Lecture: Electronic structure of matter wave functions and density functionals, **Reviews of Modern Physics**, v. 71, p. 12531266, 1999.

KOKALJ, A.. Xcrysden – a New Program for Displaying Crystalline Structure and Electron Densities. **J. Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, p. 176-179, 1999.

KOOLI, F., et al.; Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides, **Clay Clay Miner.** , v. 45, p.92-98, 1997.

KRUISSINK, E. C.; REIJEN V., L. L.; Ross, J. R. H.; **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v.77, p.649, 1981.

LEGROURI, A. et al., Influence of pH on the synthesis of the Zn-Al-nitrate layered double hydroxide and the exchange of nitrate by phosphate ions, **Journal of Material Science Letters**, v. 18, p. 1077-1079, 1999.

MCLAUGHLIN, J. M.; SINGH, B. R.; Cadmium in Soils and Plants, **Summary and Research Perspectives**, v. 85, p. 257-267, 1999.

MALHERBE, F., BESSE, J.P.; Investigating the Effects of Guest–Host Interactions on the Properties of Anion-Exchanged Mg–Al Hydrotalcites. **J. Solid State Chem**, v. 155, p. 332-341, 2000.

MANJU, G.N., GIGI, M.C., ANIRUDHAN, T.S. Hydrotalcite as adsorbent for the removal of chromium (VI) from aqueous media: Equilibrium studies. **Indian J. Chem. Techn.**, v. 6, p. 134-141, 1999.

MIYATA, S.; Clays Clay Miner, Anion-Exchange Properties Of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals** , v. 31, n. 4, p. 305 - 311, 1983.

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

MORAES P. I. R. *et al.*, Ab Initio Study of Layered Double Hydroxides Containing Iron and Its Potential Use as Fertilizer, **J. Phys. Chem. C**, v. 120, p. 9965–9974, 2016.

NANGOI, I. *et al.*; Theoretical studies of the interaction of terephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides, **Applied Clay Science**, v. 107, p. 131–137, 2015.

NEWMAN S.P., JONES W. Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **J. Solid State Chem.**; v. 148; p. 26–40, 1999.

NAKAYAMA, K.; Furin: a mammalian subtilisin/Kex2p-like endoprotease involved in processing of a wide variety of precursor proteins. **Biochemical Journal**, v. 327, p. 625-635, 1997.

Olguin, M.T., Bosh, P., Acosta, D., Bulbulian, S.; ¹³¹I (super -) sorption by thermally treated hydrotalcites, **Clays and Clays Miner.**, v. 46, p.567, 1998.

PALOMARES, A. E; PRATO, J. G; REY; CORMA, A. Using the “memory effect” of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water. **J. Catal.** v. 221, p. 62,

2004.

PAVAN, P.C., GOMES, G.A., VALIM, J.B. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on layered double hydroxides. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 21, p. 659-655, 1998..

PAVAN, P.C., CREPALDI, E.L., GOMES, G.A., VALIM, J.B., Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. **Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 154, p. 399-410, 1999.

PAVAN, P.C., CREPALDI, E.L., VALIM, J.B. Sorption of Anionic Surfactants on Layered Double Hydroxides, **J.Colloid Interface Sci.**, v. 229, p. 346-352, 2000.

PAYNE, M. C.; TETER, M.P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations - molecular- dynamics and conjugate gradients. **Rev. Mod. Phys.**; v. 64; n. 4; p. 1045-1097; 1992.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A.; Selfinteraction correction to densityfunctional approximations for manyelectron systems, **Physical Review B**, v. 23, p. 50485079, 1981.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.; Generalize gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77; n.18; p. 3865; 1996.

PÉREZ-BERNAL, M. E., RUANO-CASERO, R. J., BENITO, F., RIVES, V. Nickel–Aluminum layered double hydroxides prepared via inverse micelles formation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 1593–1601, 2009.

PREVOT, V., FORANO, C., BESSE, J.P., Intercalation of Anionic Oxalato Complexes into Layered Double Hydroxides, **J. Solid State Chem.**, v. 153, p. 301-309, 2000.

PICKARD C. J., Mauri F., All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts, **Phys. Rev. B**, v. 63, 245101, 2001

RADHA, A. V., KAMATH, P. V. Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs). **Bulletin of Materials Science**, v. 26, p. 661–666, 2003.

RADHA, A.; SHIVAKUMARA, C.; KAMATH, P. V.; DIFFaX simulations of stacking faults in layered double hydroxides (LDHs); **Clays and Clay Miner.** v. 53 n. 5 p. 520-527, 2005.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. Order and disorder among the layered double hydroxides: Combined Rietveld and DIFFaX approach. **Acta Cryst.** v. B63, p.243-250, 2007a.

RADHA, A. V.; THOMAS, G. S.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C.; Suppression of Spinel Formation to Induce Reversible Thermal Behavior in the Layered Double Hydroxides (LDHs) of Co, with Al, Fe, Ga and In. **J. Phys. Chem. B.**; v. 111, p. 3384-3390, 2006.

RAO, M. M.; REDDY, B. R.; JAYALAKSHMI, M.; JAYA, V. S.; SRIDHAR, B. Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 2, p. 347-359, 2005.

REICHLER, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S.; The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis** , v. 101, p. 352 - 359, 1986

RIVES, V.; ARCO, M.; MARTÍN. C.; Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review. **Applied Clay Science**, v. 88, p. 239-269, 2017.

RODRIGUES, J.C; Síntese, Caracterização e Aplicações de Argilas Aniônicas do Tipo Hidrotalcita, Dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ROY, A. DE; FORANO, C; EL MALKI, K.; BESSE, J. P.; Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry; Ocelli, M. L. and Robson, H. E.; **Synthesis of Microporous Materials**, 1. ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, vol. 2, cap. 7, pp. 108-169

SBRACCIA, CARLO; Forces, dynamics, and optimizations. Quantum-ESPRESSO HANDS -ON TUTORIAL, DEMOCRITOS – **Democritos Modeling Center for Research in Atomistic Simulation**, 2005.

SCHAPER, H.; BERG-SLOT, J. J.; STORK, W. H. J.; Stabilized magnesia: A novel catalyst (support) material. **Applied Catalysis**, v. 54, p. 79- 90, 1989.

SELS, B. F.; Dirk E. De Vos & Pierre A. Jacobs; Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions, **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 43:4, p. 443-488. 2001.

SHAW, W. H. R.; BORDEAUX, J. J. The Decomposition of Urea in Aqueous Media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77,n. 18, p. 4729-4733, 1955.

SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J.; APPLICATIONS OF ULTRASOUND TO MATERIALS CHEMISTRY, **Annual Review of Materials Science**, v. 29, p. 295-326, 1999.

STANIMIROVA, T; PIPEROV, N; PETROVA, N; KIROV, G.; Thermal evolution of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites, **Clay Minerals**, n. 39, p. 177, 2004.

THOMAS, G. S.; RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; KANNAN, S.; Thermally Induced Polytype Transformations among the Layered Double Hydroxides (LDHs) of Mg and Zn with Al. **J. Phys. Chem. B.**; v.110, p. 12365-12371, 2006.

TIMISLSENA, Y. P. et al.; Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**; v. 95, p. 1131-1142, 2014.

TSUJI, M., MAO, G., TAMAURA, Y. Hydrotalcites with an extended AP⁺ substitution: Synthesis, simultaneous TG-DTA-MS study and their CO₂ adsorption behaviors: **J. Mater. Res.** v. 8, p.1137-1142. 1993.

ULIBARRI, M.A., PAVLOVIC, I., BARRIGA, C., HERMOSÍN, M.C., CORNEJO J.; Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity; **J. Appl. Clay Sci.**, v. 18, p.17-27, 2001.

VACCARI, A. Preparatio and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catal. Today**; v.41, p. 53, 1998.

VACCARI, A.; Clays and catalysis: a promising future; **Applied Clay Science**, n. 14, p. 161, 1999.

VALENTE, J. S. *et al.*; Comprehending the Thermal Decomposition and Reconstruction Process of Sol-Gel MgAl Layered Double Hydroxides. **J. Phys. Chem. C.**; v.114, p. 2089-2099, 2010.

VALCHEVA-TRAYKOVA, M. L.; DAVIDOVA, N. P.; WEISS, A. H.; J., Thermal Decomposition of Mg,Al-hydrotalcite Material. **Journal Of Materials Science**, v. 28, p. 2157 - 2162, 1993

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Phys. Rev. B.** v. 41, p. 7892, 1990.

VELU, S.; RAMKUMAR, V.; NARAYANAN, A.; SWAMY, C. S.; Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc–aluminium hydrotalcite-like compounds. **J. Mat.**

Sci., v. 32, p. 957-964, 1997.

VELU, S; SUZUKI, K; OKASAKI, M; OSAKI, T; TOMURA, S; OHASHI, F; Synthesis of New Sn-Incorporated Layered Double Hydroxides and Their Thermal Evolution to Mixed Oxides. **Chem. Mater**, n. 11, v. 8, p. 2163-2172, 1999.

VILLA, M.V.;SÁNCHEZ-MARTIN, M.J.; SÁNCHEZ-CAMAZANO, M.. Hydrotalcites and organo-hydrotalcites as sorbents for removing pesticides from water. **J. Environ. Sci. Health Part B**, v. 3, p. 509-525, 1999.

YATES J. R., C. J. PICKARD, D F. MAURI, Phys. Rev. B, Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotential, v.76, p.174-186, 2007.

WANG, H.; CHEN, J.; CAI, Y.; JI, J.; LIU, L.; TENG, H.H.; **Applied Clay Science**, n. 35, pág. 59, 2007.

Woo MA, Kim TW, Paek M, Ha H, Choy J, Hwang S. Phosphate-intercalated Ca-Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. **J Solid State Chem**. p. 184:171, v. 6, 2011.

WOOLFSON, M. M. An Introduction to X-ray Crystallography. 2a Ed. Cambridge University Press, 1997.