

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

**Monize Feijó Torres**

**Investigação de metais suportados em silicatos lamelares e sua aplicação em reações de  
descarboxilação, por cálculos *ab initio***

Juiz de Fora

2024

**Monize Feijó Torres**

**Investigação de metais suportados em silicatos lamelares e sua aplicação em reações de descarboxilação, por cálculos *ab initio***

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor[a] em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora  
2024

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

Feijó Torres, Monize.

Investigação de metais suportados em silicatos lamelares e sua aplicação em reações de descarboxilação, por cálculos ab initio / Monize Feijó Torres. -- 2024.

113 f.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. Cálculos DFT. 2. Catálise Heterogênea. 3. Magadiita. 4. Descarboxilação. I. Amaral Leitão, Alexandre, orient. II. Título.

**Monize Feijó Torres**

**"Investigação de metais suportados em silicatos lamelares e sua aplicação em reações de descarboxilação, por cálculos *ab initio*"**

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

Aprovada em 12 de dezembro de 2024.

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão** - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Adriano de Souza Martins**

Universidade Federal Fluminense

**Prof. Dr. Guilherme Ferreira de Lima**

Universidade Federal de Minas Gerais

**Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade**

Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Alexandre Cuin**

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 29/11/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Usuário Externo**, em 12/12/2024, às 12:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Fernandes Souza Andrade, Professor(a)**, em 12/12/2024, às 12:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adriano de Souza Martins, Usuário Externo**, em 12/12/2024, às 12:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Cuin, Professor(a)**, em 12/12/2024, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Amaral Leitao, Professor(a)**, em 12/12/2024, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2130468** e o código CRC **91ABE112**.

**“Dedico a todas as pessoas que, em algum momento de suas vidas, sentiram-se insuficientes e sem força para continuar. A vida nem sempre é justa, portanto, que sejamos justos com nós mesmos e com tudo que amamos”.**

***“Dedico esta tese à Deus, minha força, mocinha (minha vida),  
à minha avó, Dalva e ao meu pai, Carlos (In memorian)  
e à minha mãe e meus irmãos, Meire, Brener e Thales.”***

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, por absolutamente tudo.

À mocinha, por me dar amor e carinho todos os dias nessa caminhada que parecia sem fim.

À minha família, pelo apoio e amor incondicional;

Ao meu orientador, Alexandre Amaral Leitão, pela formação, paciência, por todos os momentos bons quanto também pelos momentos difíceis, que contribuíram e muito para o meu amadurecimento profissional e pessoal e por me aceitar no GFQSI;

À todos os professores do departamento de Química da UFJF por contribuírem para a minha formação;

Ao Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces (GFQSI), por todo acolhimento, contribuição e amizade, sempre dividindo a vida comigo no laboratório e fora dele, amigos que contribuíram de alguma forma para minha tese, Amanda, Bruna, GP, Márcio, Sérgio, Viviane, e à todos do grupo por dividirem comigo aprendizados, aguentarem minhas reclamações e lamentações e por sempre estarem comigo nessa caminhada ao longo desses anos de doutorado;

À Universidade Federal de Juiz de Fora, pelo espaço e oportunidade de trabalho;

Ao CNPQ e ao programa de pós graduação da UFJF pelo auxílio financeiro, ao CENAPAD-SP e a equipe de suporte, tanto pelos recursos computacionais, que foram essenciais, quanto ao me fornecerem auxílio na manutenção e orientação para submissão do meu trabalho de pesquisa.

Aos meus eternos amigos e amigas, Clanner, Fernanda, Hallan, Laís, Laíris, Lívia, Mari, Pâmela, Simone, Thamyres, Vália, Vivian, Wagner e Wilgner pela amizade sincera e disponibilidade de me ouvir quando eu sempre precisei de atenção, pessoas que sempre foram incentivadoras do meu crescimento profissional e me ajudaram a segurar a barra quando eu achei que não fosse suportar.

Muito obrigada!!!

**“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.**

**(Isaac Newton)**

## RESUMO

A magadiita é um dos silicatos lamelares hidratados compostos por grupos siloxano ( $\text{SiO}_4$ ) e silanóis/silanolatos ( $\text{SiO}_3\text{OH}/\text{SiO}_3\text{O}^-$ ). Este sólido é bem conhecido por produzir materiais modificados que melhoram as propriedades de acidez, levando a catalisadores com ampla aplicação em adsorção e catálise heterogênea. Assim, esta tese visa desenvolver novos catalisadores metálicos bifuncionais dos sistemas M/H-magadiita, M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita e M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita (M = Au, Ag, Pd, Pt) por meio de cálculos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). As simulações foram realizadas no pacote QUANTUM-ESPRESSO, com condições de contorno periódicas e um conjunto de bases de ondas planas. Os funcionais PBE-GGA e pseudopotenciais ultrasoft Vanderbilt foram escolhidos para densidade eletrônica. As superfícies de H-magadiita, H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita e H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita foram simuladas em um vácuo de 19 Å para testar átomos de metais nobres (Ag, Au, Pd, Pt) em diferentes locais de deposição. Os modelos otimizados mostraram que os átomos metálicos permaneceram próximos aos grupos silanol para M/H-magadiita, entre O<sub>SiOH</sub> e H<sub>extra</sub> para M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas, e entre O<sub>AlOH</sub> e H<sub>extra</sub> para M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas. O alumínio proporcionou melhora significativa para a deposição metálica, principalmente para H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas, onde a quimissorção foi observada. O sistema Pt/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita demonstrou a melhor estabilidade metálica, sugerindo que este material pode ser promissor na prevenção de processos de sinterização. Então, o sistema M/superfície mais estável foi selecionado para a inserção de aglomerados metálicos. Os cálculos de densidade de carga mostraram que a ordem decrescente de interação M-superfície foi Pt<sub>12</sub> > Pd<sub>12</sub> > Au<sub>12</sub> > Ag<sub>12</sub>. Novamente, o sítio de alumínio do H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita se destacou para estabilizar *clusters* próximos ao sítio ácido, onde o *cluster* Pt<sub>12</sub> foi quimissorvido na superfície (O–Pt–H), tornando este sistema o catalisador mais promissor. Assim, reações de descarboxilação do ácido propanóico foram simuladas, em nove etapas, com o Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita através do método CI-NEB (Climbing Image-Nudging Elastic Band). Primeiro, foram simuladas a adsorção do ácido carboxílico na superfície e sua dissociação no cluster Pt<sub>12</sub>, com formação de uma molécula de H<sub>2</sub>. Essas etapas produziram pequenas barreiras de energia ( $\Delta E = 33,55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Em seguida, houve a dessorção de H<sub>2</sub> para conversão do grupo alquila em etano e CO<sub>2</sub>. Neste caso, as barreiras encontradas foram de 259,92 kJ.mol<sup>-1</sup> e 24,42 kJ.mol<sup>-1</sup>, para remoção de etano e CO<sub>2</sub>, respectivamente. Os resultados de CI-NEB indicaram que as etapas podem ser favoráveis sob condições adequadas de temperatura, corroborando a eficiência catalítica do modelo Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita indicada pela análise estrutural.

Palavras-chave: cálculos DFT; catálise heterogênea; magadiita; descarboxilação.

## ABSTRACT

Magadiite is one of the hydrous layered silicate composed of siloxane ( $\text{SiO}_4$ ) and silanols/silanolates ( $\text{SiO}_3\text{OH}/\text{SiO}_3\text{O}^-$ ) groups. This compound is well known for producing modified materials that improve acidity properties, leading to catalysts with wide application in adsorption and heterogeneous catalysis. Thus, this thesis aims to develop new bifunctional metal catalysts of the M/H-magadiite, M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite, and M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite (M = Au, Ag, Pd, Pt) systems through computational calculations based on Density Functional Theory (DFT). The simulations were performed in the QUANTUM-ESPRESSO package, with periodic boundary conditions and a set of plane wave basis sets. The PBE-GGA functional and ultrasoft Vanderbilt pseudopotentials were chosen for electronic density. H-magadiite, H-[Al<sub>Td</sub>]-Magadiite, and H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite surfaces were simulated at a vacuum of 19 Å to test noble metal atoms (Ag, Au, Pd, Pt) at different deposition sites. The optimized models showed metal atoms remained close to the silanol groups for M/H-magadiite, between O<sub>SiOH</sub> and H<sub>extra</sub> for M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites, and between O<sub>AlOH</sub> and H<sub>extra</sub> for M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites. Aluminum provided significant improvement for metal deposition, mainly for H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites, where chemisorption was observed. The Pt/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite system demonstrated the best metallic stability, suggesting that this material may be promising in preventing sintering processes. Then, the most stable M/surface system were selected for the insertion of metal clusters. Charge density calculations showed that the decreasing order of interaction with the surfaces was Pt<sub>12</sub> > Pd<sub>12</sub> > Au<sub>12</sub> > Ag<sub>12</sub>. Again, the aluminum site of the H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite was highlighted for stabilizing clusters near the acid site, where Pt<sub>12</sub> cluster chemisorbed in the surface (O–Pt–H), turning this system the most promising catalysts. Thus, decarboxylation reactions of propanoic acid were simulated with in the Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite through the CI-NEB (Climbing Image-Nudging Elastic Band) method. The reaction was proposed in nine steps. First, the adsorption of carboxylic acid on the surface and its dissociation in the Pt<sub>12</sub> cluster, with formation of a H<sub>2</sub> molecule, were simulated. These steps produced small energy barriers, with  $\Delta E = 33.55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Then, there was desorption of H<sub>2</sub> for conversion of the alkyl group into ethane and CO<sub>2</sub> in the decarboxylation reaction. In this case, the barriers found were 259.92 kJ.mol<sup>-1</sup> and 24.42 kJ.mol<sup>-1</sup>, for ethane and CO<sub>2</sub> removal, respectively. The CI-NEB results indicated that the steps may be favorable under adequate temperature conditions, corroborating the catalytic efficiency of the Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite model indicated by the structural analysis.

Keywords: DFT calculations; heterogeneous catalysis; magadiite; decarboxylation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de reação de descarboxilação do ácido hidrocinâmico.....	15
Figura 2 - Representação da estrutura do silicato lamelar, H-magadiita.....	18
Figura 3 - Publicações de 2001 a 2024 contendo “magadiita” no banco de dados.....	19
Figura 4 - Número de publicações sobre catálise desde 1950.....	22
Figura 5 - Relação entre a energia livre de superfície e o tamanho sítio ativo da partícula....	23
Figura 6 - Forças que agem na imagem i no método NEB.....	45
Figura 7 - Simulação da superfície de H-magadiita para SACs de Na- magadiita.....	49
Figura 8 - Identificação de sítios metálicos de adsorção relacionados às posições dos átomos de oxigênio nas superfícies de magadiitas.....	51
Figura 9 - Distribuição de energia e caracterização dos sítios mais estáveis para M/H-magadiita.....	53
Figura 10 - Distribuição de energia e caracterização dos locais mais estáveis para M/H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiitas.....	54
Figura 11 - Distribuição de energia e caracterização dos sítios mais estáveis para (a) M/H-[Al <sub>Oh</sub> ]-magadiitas.....	56
Figura 12 - Energias de ligação ( $E_b$ ) das superfícies de magadiitas.....	58
Figura 13 - Correlação entre raio atômico e energia de ligação ( $E_b$ ) de magadiitas.....	60
Figura 14 - Diferença de densidade de carga de M/H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiitas.....	61
Figura 15 - Diferença de densidade de carga de M/H-[Al <sub>Oh</sub> ]-magadiitas.....	61
Figura 16 - Densidade de estados projetada (pDOS) de sistemas M/H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiita.....	66
Figura 17 - Densidade de estados projetada (pDOS) de sistemas M/H-[Al <sub>Oh</sub> ]-magadiita.....	67
Figura 18 - Energias de migração dos sistemas M/H-magadiitas.....	68
Figura 19 - Visão geral dos reagentes, estados de transição e produtos de reação de migração de M/H-magadiitas.....	69
Figura 20 - Estruturas otimizadas dos <i>clusters</i> ( $M_{12}$ ).....	71
Figura 21 - Modelos otimizadas dos <i>clusters</i> metálicos nos sítios mais estáveis da superfície $M_{12}/H-[Al_{Td}]-magadiita$ .....	72
Figura 22 - Modelos otimizadas dos <i>clusters</i> metálicos nos sítios mais estáveis da superfície $M_{12}/H-[Al_{Oh}]-magadiita$ .....	70
Figura 23 - Diferença de densidade de carga de $M_{12}/H-[Al_{Td}]-magadiitas$ .....	75
Figura 24 - Diferença de densidade de carga de $M_{12}/H-[Al_{Oh}]-magadiitas$ .....	77
Figura 25 - Densidades de estados projetada para sistemas H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiita.....	82

Figura 26 - Densidades de estados projetada para sistemas H-[Al <sub>oh</sub> ]-magadiita.....	83
Figura 27 - Descarboxilação ácido propanóico em etano e CO <sub>2</sub> .....	84
Figura 28 - Etapas da descarboxilação ácido propanóico.....	87
Figura 29 - Perfil de energético da reação de descarboxilação do ácido propanóico na superfície de Pt <sub>12</sub> /H-[Al <sub>oh</sub> ]-magadiita calculado por DFT.....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de célula otimizados para H-magadiita, H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiita, H-[Al <sub>Oh</sub> ]-magadiita.....	57
Tabela 2 - Energias de ligação calculadas para M/H-magadiitas.....	59
Tabela 3 - Cargas de Bader nas M/H-magadiitas.....	62
Tabela 4 - Cargas de Bader nas M/H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiitas.....	63
Tabela 5 - Cargas de Bader nas M/H-[Al <sub>Oh</sub> ]-magadiitas.....	63
Tabela 6 - Momentos magnéticos totais de sistemas de Au- and Ag.....	64
Tabela 7 - Comprimento médio de ligação (M-M) associado a otimização de geometria dos <i>clusters</i> .....	71
Tabela 8 - Parâmetros geométricos associados a otimização de geometria dos <i>clusters</i> metálicos nos sítios mais estáveis para o sistema M <sub>12</sub> /H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiita.....	72
Tabela 9 - Parâmetros geométricos associados a otimização de geometria dos <i>clusters</i> metálicos nos sítios mais estáveis para a superfície M <sub>12</sub> /H-[Al <sub>Oh</sub> ]-magadiita.....	73
Tabela 10 - Energia de adsorção (E <sub>ads</sub> , kcal mol <sup>-1</sup> ) dos sistemas M <sub>12</sub> /H-[Al]-magadiita.....	74
Tabela 11 - Cargas de Bader para a superfície da M <sub>12</sub> /H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiita.....	78
Tabela 12 - Cargas de Bader para a superfície da M <sub>12</sub> /H-[Al <sub>Oh</sub> ]-magadiita.....	79

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABO	Aproximação de Born-Oppenheimer
CI-NEB	<i>Climbing Image - Nudged Elastic Band</i>
DCN	Decarbonilação
DCX	Descarboxilação
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DOS	Densidade de Estados
DQ-UFJF	Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora
GFQSI	Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
GLP	Licença Pública Geral
HAP	Hidroxiapatita
HDO	Hidroxidesoxigenação
HED	Alta densidade energética
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação de Densidade Local
MEP	Caminho de Menor Energia
NEB	Nudged Elastic Band
M-M	Ligação Metal-Metal
PBE-GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado - Perdew- Burke- Ernzerhof
pDOS	Densidade de Estados Projetada
PES	Superfície de Energia Potencial
PP	pseudopotencial
SACs	Catálise por Átomos Únicos
TS	Estado de transição

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
1.1 REAÇÕES DE DESCARBOXILAÇÃO DE BIOMASSA.....	13
1.2 MATERIAIS LAMELARES: MAGADIITA.....	17
1.3 CATALISADORES METÁLICOS DE H-[AL]-MAGADIITAS.....	21
<b>2 OBJETIVOS E ESTRATÉGIA DE AÇÃO.....</b>	<b>27</b>
2.1 SIMULAÇÃO DOS MODELOS DE CATALISADORES.....	27
2.2 SIMULAÇÃO DO MECANISMO PARA A REAÇÃO DE DESCARBOXILAÇÃO.....	28
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>28</b>
3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	30
3.2 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM.....	31
3.3 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO.....	33
<b>3.3.1 Cálculo com spin polarizado.....</b>	<b>35</b>
3.4 BASE DE ONDAS PLANAS.....	36
3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	38
3.6 ANÁLISE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS:.....	40
<b>3.6.1 Energia de adsorção e análise de densidade de cargas.....</b>	<b>40</b>
<b>3.6.2 Análise de Bader.....</b>	<b>41</b>
<b>3.6.3 Densidade de Estados Projetada.....</b>	<b>42</b>
3.7 MÉTODO CI-NEB.....	43
<b>4 METODOLOGIA TEÓRICA.....</b>	<b>45</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>46</b>
5.1 CONSTRUÇÃO DOS MODELOS M/H-[AL]-MAGADIITAS.....	47
<b>5.1.1 Propriedades eletrônicas de M/H-[Al]-magadiita.....</b>	<b>57</b>
5.2 MODELOS DE M <sub>12</sub> /H-[AL]-MAGADIITA.....	67
<b>5.2.1 Propriedades eletrônicas de M<sub>12</sub>/H-[Al]-magadiitas.....</b>	<b>72</b>
5.3 DESCARBOXILAÇÃO DO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH COM PT <sub>12</sub> /H-[AL]-MAGADIITA.....	81
<b>6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>87</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>90</b>
<b>ANEXOS – ATIVIDADES COMPLEMENTARES.....</b>	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O período pós-revolução industrial, marcado por um avanço tecnológico, trouxe inúmeros benefícios à sociedade, porém resultou em um crescente consumo de energia e quantidades cada vez maiores de emissões de gases nocivos aos seres humanos e ao meio ambiente (SANTOS, 2018). Atualmente, o interesse mundial pelo uso de biocombustíveis, motivado pela tentativa de diminuir a dependência do consumo de petróleo e emissões de gases de efeito estufa, têm favorecido o aumento da produção de biocombustíveis em detrimento dos combustíveis fósseis. Esse interesse impulsiona o desenvolvimento de novas tecnologias que possam tornar esses processos mais sustentáveis, trazendo benefícios ambientais, sociais e econômicos.

Os efeitos do consumo de combustíveis fósseis impõem a necessidade de combustíveis alternativos de natureza ecologicamente correta. A biomassa, neste contexto, é vista como uma potencial fonte de energia limpa e um recurso promissor para a produção de energia (POORNIMA et al., 2024). No entanto, sua combustão direta apresenta uma grave preocupação ambiental devido à instabilidade causada pela heterogeneidade da biomassa. Isso resulta em uma diminuição na eficiência da combustão e um aumento nas emissões de poluentes (YAN et al., 2024). Dessa forma, tecnologias avançadas de conversão de biomassa se tornam atraentes para produzir biocombustíveis e vários produtos bioquímicos, como hidrogênio, etanol, acetona, butanol e ácidos orgânicos (POORNIMA et al., 2024).

Os combustíveis fósseis são compostos por hidrocarbonetos que, ao serem completamente queimados, se convertem em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água. As emissões provenientes dessa queima têm contribuído significativamente para o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$ , que é o maior responsável pelo aquecimento global e pelas mudanças climáticas. Em 2021, as emissões globais de  $\text{CO}_2$  resultantes de processos industriais (queima de combustíveis para a obtenção de energia) alcançaram 36,3 Gt (IEA, 2021; KIM et al., 2022). Já em 2023, as emissões globais de  $\text{CO}_2$  relacionadas à energia aumentaram 1,1%, com um acréscimo de 410 milhões de toneladas, atingindo o recorde de 37,4 bilhões de toneladas. Esse crescimento (1,3%) é comparável ao aumento de 490 milhões de toneladas registrado em 2022 (IEA, 2023).

Embora existam relatos de grandes avanços tecnológicos, há uma forte dependência das indústrias em relação aos combustíveis fósseis, como petróleo e gás, utilizados como

matérias-primas na produção de combustíveis para transporte, produtos químicos básicos, eletricidade e muitos outros produtos residenciais (YANG, 2020). Nesse sentido, a adoção mais eficiente de fontes renováveis de energia, como a biomassa, pode contribuir para a produção de vários produtos químicos e materiais, além de reduzir também as emissões de CO<sub>2</sub>.

Os combustíveis verdes, como biocarvão, bio-óleo e gás, são produzidos por meio da pirólise de biomassa. O bio-óleo pode conter grandes quantidades de ácidos carboxílicos, incluindo ácido acético e ácido propanóico (WANG et al., 2012). Estudos mostraram que o craqueamento catalítico sob nitrogênio foi utilizado para converter os ácidos carboxílicos do bio-óleo em hidrocarbonetos líquidos. Além disso, foi estabelecido o mecanismo de conversão de ácidos carboxílicos oxigenados em hidrocarbonetos, demonstrando que o bio-óleo pode ser adequado para uso como combustível de transporte de alta qualidade (WANG et al., 2012).

Considerando que a melhoria dos processos de geração de energia está pautada na redução dos efeitos nocivos ao meio ambiente, reações utilizando ácidos carboxílicos derivados de biomassa tornam-se interessantes.

No entanto, os bio-óleos derivados da biomassa, embora sejam vistos como uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis tradicionais, contêm oxigênio em sua composição. A presença de oxigênio no bio-óleo reduz sua densidade energética, diminui a estabilidade térmica e oxidativa, e pode levar à formação de compostos indesejados, como ácidos e fenóis, que corroem equipamentos e prejudicam a qualidade do combustível. Por isso, para aumentar sua densidade energética e estabilidade, é necessário remover o oxigênio por meio de processos de desoxigenação (FU, J. , MEI, D. , 2021). Nesse contexto, os ácidos graxos ou carboxílicos, principais componentes oxigenados nos bio-óleos, podem ser desoxigenados em hidrocarbonetos por meio de três processos catalíticos: hidrodessoxigenação (HDO), descarbonilação (DCN) e descarboxilação (DCX) (FU, J. , MEI, D. , 2021).

## 1.1 REAÇÕES DE DESCARBOXILAÇÃO DE BIOMASSA

A biomassa, por definição, é todo e qualquer material produzido pelo crescimento de microrganismos, plantas e animais (IUPAC, 2019). As classes de substâncias mais comuns resultantes da conversão da biomassa incluem ácidos carboxílicos (38%), álcoois de cadeia curta (26%), hidrocarbonetos (10%), aminoácidos (5%), aldeídos (4%), ésteres (2%), cetonas

(2%), além de outros compostos que representam 13% (BRAGA et al., 2021).

O ácido propanóico tem sido predominantemente produzido em larga escala por meio de processos petroquímicos. No entanto, ele também pode ser obtido a partir de fontes renováveis, como a biomassa. O glicerol, um subproduto gerado na produção de biodiesel, tem se mostrado uma opção sustentável em substituição aos combustíveis fósseis, como destacado por Mathew et al. (2021). No entanto, o acúmulo desse subproduto pode levar a impactos ambientais relevantes, uma vez que sua degradação não ocorre facilmente em condições naturais (GYURANOVÁ et al., 2022; MATHEW et al., 2021). Diante disso, o principal desafio consiste em desenvolver métodos eficientes para evitar o descarte inadequado do glicerol bruto.

Uma alternativa viável para a utilização do glicerol é a conversão química ou bioquímica do glicerol em produtos de maior valor agregado, como os ácidos carboxílicos (ácido propiônico, também chamado de ácido propanóico) (VIANA, 2017). Este ácido, derivado de biomassa, não apenas representa uma opção sustentável em relação às rotas petroquímicas, mas também pode ser utilizado em reações de descarboxilação para a produção de combustíveis. Essas reações possibilitam a transformação de ácidos derivados de biomassa em compostos mais simples, como hidrocarbonetos, que podem servir como biocombustíveis. Assim, o uso do ácido propanóico oriundo de fontes renováveis não só promove a sustentabilidade, mas também oferece uma rota promissora para a geração de biocombustíveis, atendendo às demandas de um futuro energético mais limpo e sustentável.

Entre os componentes da biomassa, os ácidos carboxílicos são considerados os principais e podem ser convertidos facilmente em hidrocarbonetos através de reações de desoxigenação (LOPEZ-RUIZ et al. 2015). Obtidos de recursos naturais, os ácidos carboxílicos também são atrativos como matérias-primas renováveis para produtos químicos de alto valor agregado e na produção de biocombustíveis. A produção de hidrocarbonetos combustíveis a partir de biomassa envolve reduzir substancialmente o conteúdo de oxigênio com o objetivo de aumentar sua densidade energética.

As reações de descarboxilação são consideradas promissoras, especialmente pela produção de hidrocarbonetos, embora forme  $\text{CO}_2$  como produto. A descarboxilação direta de ácidos carboxílicos é uma forma eficiente de remover o grupo funcional carboxila ( $\text{COOH}$ ) por meio da clivagem da ligação carbono-carbono, liberando  $\text{CO}_2$  e formando o hidrocarboneto correspondente, como ilustrado na Figura 1 (DENG et al., 2021).

Figura 1 - Esquema de reação de descarboxilação do ácido hidrocinâmico.



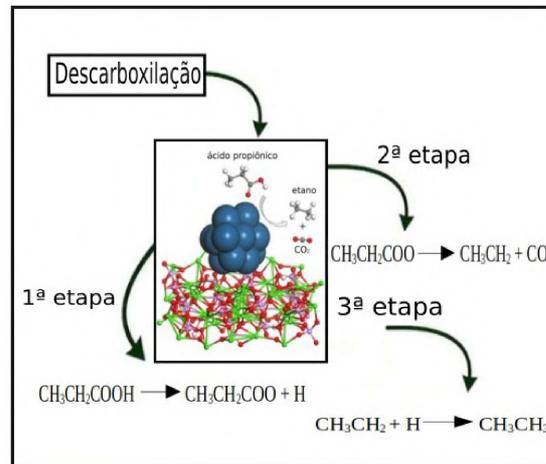
Fonte: Adaptado de (DENG et al., 2021).

A literatura apresenta diversos estudos sobre descarboxilação envolvendo diferentes tipos de superfícies. Alguns trabalhos teóricos também relatam a reação de descarboxilação de ácidos carboxílicos. Chukwu e Árnadóttir (2020) demonstraram que a interação do ácido acético com a superfície Pd(111) é crucial para a produção de poli(acetato de vinila), um precursor importante para polímeros industriais como o acetato de polivinila. Além disso, são relatadas a conversão de biomassa em biocombustíveis e outras reações industriais relevantes (CHUKWU e ÁRNADÓTTIR, 2020).

Yang e colaboradores (2020) investigaram a reação de HDO do ácido propiônico em várias superfícies de metais de transição através de simulações baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT). Fu e Mei (2021) investigaram o centro ativo para a descarboxilação do ácido propiônico em catalisadores de Pt suportados em hidroxiapatita (HAP) através da DFT, com o objetivo de encontrar catalisadores metálicos suportados mais eficazes para a desoxigenação de ácidos graxos de cadeia longa, por meio da rota de descarboxilação (FU e MEI, 2021). Neste estudo, os autores mostraram que as superfícies da HAP (001) e de Pt (111) não são ativas para descarboxilação. Em contrapartida, a interface Pt<sub>13</sub>/HAP (001) é o sítio mais ativo para a reação. Além disso, investigando as etapas do mecanismo da reação, foi demonstrado que a descarboxilação do ácido propiônico é cineticamente inibida nas superfícies HAP (001), Pt (111) e Pt (211), devido às altas barreiras de ativação para a cisão da ligação C-C. Nesse mecanismo, a reação de descarboxilação do

ácido propiônico ocorre em três etapas, conforme ilustrado no esquema 1.

Esquema 1 - Mecanismo de descarboxilação do ácido propiônico na superfície Pt<sub>13</sub>/ HAP(001).



Fonte: Adaptado de (FU e MEI, 2021).

Paralelo ao exemplo acima, outras reações de DCX e DCN são reportadas na literatura em catalisadores à base de metais nobre que facilitam a remoção de oxigênio no óleo, melhorando a qualidade do biocombustível obtido. Dentre eles, suportes como Pt, Pd e Ru (MORGAN et al., 2010; GOH et al., 2022; ABO EL-KHAIR et al., 2024) foram investigados, onde a presença de Pt apresentou desempenho superior na remoção de oxigênio por sua capacidade de dissociar hidrogênio (HUDA; KLEINMAN, 2006; ABO EL-KHAIR et al., 2024). Além disso, uma combinação recente entre o suporte à base de óxido de alumínio e platina (Pt/Cl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) resultou em um aumento na atividade catalítica, seletividade e desempenho geral, garantindo um processo de conversão altamente eficiente (ABO EL-KHAIR et al., 2024).

A literatura também reporta que sítios ácidos e aluminados estão envolvidos, por exemplo, em reações de desoxigenação (que incluem HDO, desidratação, descarbonilação e descarboxilação), onde os átomos metálicos insaturados são bons aceitadores de elétrons, enquanto os sítios ácidos de Brønsted, como grupos OH, são doadores de prótons adequados para hidrotreamento de compostos contendo oxigênio (KHAN et al., 2022). A zeólita, uma classe de sólidos cristalinos pertencentes ao grupo dos aluminossilicatos, composta por átomos de silício e alumínio, é considerada um dos catalisadores bifuncionais mais adequados

para a HDO de óleos derivados de triglicerídeos. Isso se deve à presença de sítios metálicos ativos e acidez moderada, características que promovem tanto a hidrogenação quanto a quebra de ligações C-O, tornando essa técnica eficaz para a produção de combustíveis líquidos com menor emissão de dióxido de carbono.

O principal benefício da reação catalítica que envolvem rotas de HDO é a produção de hidrocarbonetos com elevado número de cetano ( $>80$ ). O número de cetano é um indicador da qualidade de combustíveis diesel, representando a facilidade de ignição e a eficiência de combustão. Valores elevados, como os obtidos nesse processo, indicam um combustível com melhor desempenho e menor emissão de poluentes. Essa via de reação é frequentemente realizada por catalisadores bifuncionais. Esses catalisadores são eficazes na remoção de oxigênio, resultando em combustíveis líquidos de alta qualidade e melhor desempenho (KHAN et al., 2022). Além disso, de acordo com Khan et al. (2022), catalisadores suportados por Pt, Ru, Pd e Rh exibiram excelente atividade catalítica para compostos fenólicos (KHAN et al., 2022).

Para desenvolver um bom catalisador, é essencial que ele apresente características como elevada atividade e seletividade, reprodutibilidade, estabilidade, eficiência energética, rotas sintéticas mais curtas e facilidade de regeneração (SANTOS, 2022). Nesse contexto, o interesse por catalisadores que reúnam essas características tem aumentado, com destaque para as pesquisas focadas em catálise utilizando materiais lamelares. Assim como as zeólitas, aluminossilicatos com propriedades estruturais que os favorecem como catalisadores e adsorventes em vários processos petroquímicos e industriais (BAKARE et al., 2016), os silicatos lamelares possuem uma vasta aplicabilidade como catalisadores. Neste trabalho, a magadiita também apresenta boa estabilidade estrutural atuando como um suporte promissor para reações catalíticas (KIM et al., 2001, PARK et al., 2009).

## 1.2 MATERIAIS LAMELARES: MAGADIITA

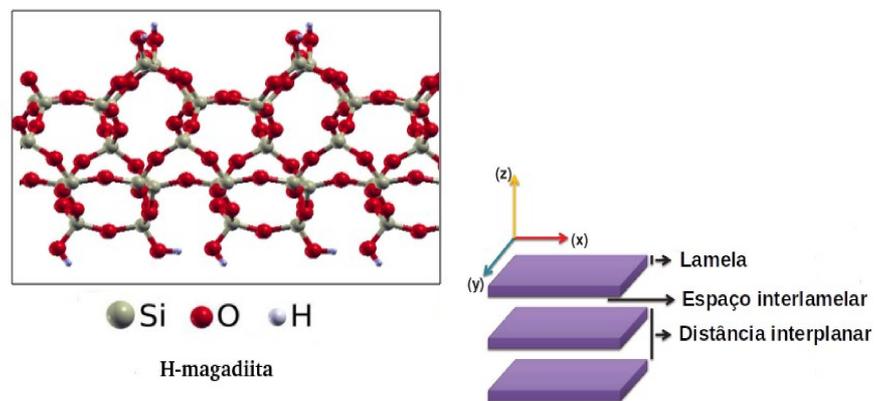
Sólidos lamelares são estruturas feitas por camadas empilhadas que sempre atraíram a maior parte da atenção da indústria de catalisadores, em especial a indústria petroquímica. Tais camadas podem ser eletricamente neutras, ligadas por ligações de van der Waals ou ligações de hidrogênio, ou possuírem cargas, as quais são compensadas na região interlamelar (CHENG, 1999; KUMAR, 2017). Eles englobam diversos materiais, como fosfatos de

zircônio e titânio, montmorilonitas, hidróxidos duplos lamelares e hidróxissais e silicatos lamelares, os quais podem ser encontrados na natureza ou sintetizados em laboratório (SILVA, 2020; TAVARES, 2019; NANGOI, 2015). Por serem bidimensionais, sólidos lamelares são estáveis e promissores às modificações estruturais como inserção de heteroátomo, intercalação de moléculas e condensação de lamelas, produzindo materiais funcionais como suporte em catálise heterogênea (SUPERTI et al., 2007; BRENN; SCHWIEGER; WUTTIG, 1999; CHENG, 1999; KUMAR, 2007).

Os primeiros estudos sobre silicatos lamelares surgiram em meados da década de 1960, quando Eugster relatou a descoberta de um sólido branco composto por placas, encontrado no Lago Magadi, no Quênia (EUGSTER, 1967). Materiais lamelares têm se mostrado tecnologicamente importantes não só pela ampla aplicabilidade, mas também por suas diversas propriedades químicas e físicas (VIEIRA; PASTORE, 2014). Desde o início da indústria petroquímica, esses materiais têm sido utilizados como catalisadores. Uma vantagem significativa desses materiais é sua diversidade (ALMEIDA et al., 2019).

Os silicatos lamelares são materiais com estruturas cristalinas que crescem preferencialmente em duas direções, formando camadas bidimensionais (2D). Além disso, esses sólidos podem formar arranjos tridimensionais (3D) através da sobreposição lamelar (MOURA, 2008; PIRES, 2010). O empilhamento dessas lamelas cria uma região interlamelar (Figura 2), onde existem íons alcalinos, alcalino-terrosos ou outros cátions monoatômicos hidratados ou íons orgânicos, que compensam a carga negativa da superfície lamelar gerada pelos grupos silanóis e silanolatos.

Figura 2 – Representação da estrutura do silicato lamelar, H-magadiita.

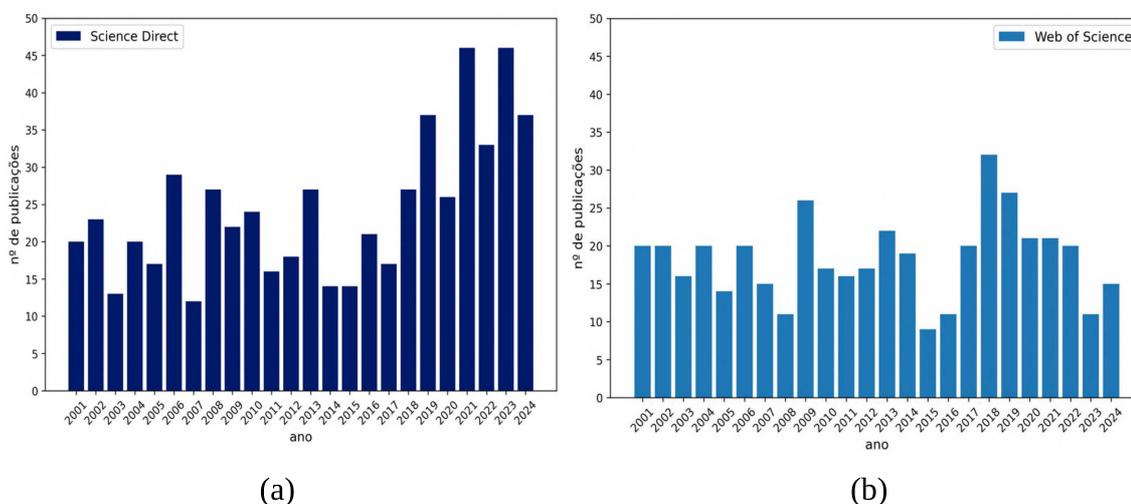


Fonte: Elaborada pela Autora (2023).

A estrutura elementar dos silicatos é constituída por átomos de silício tetracoordenados com átomos de oxigênio [SiO<sub>4</sub>]. A superfície é recoberta por grupos silanóis [(O<sub>4</sub>Si)<sub>3</sub>Si–OH] e silanolatos [(O<sub>4</sub>Si)<sub>3</sub>Si–O<sup>-</sup>], contrabalanceados por íons sódio hidratados localizados no espaço interlamelar (BÁFERO et al., 2023). A kanemita, a makatita, a magadiita, a RUB-18 e a keniaita fazem parte desse conjunto de materiais dos silicatos lamelares (JOHNSON, 2005).

A magadiita se destaca entre os silicatos lamelares pela versatilidade na produção de modificações estruturais. A literatura extensa aborda seu uso em adsorção molecular, troca iônica, catálise heterogênea e fotocatalise (DOS SANTOS et al., 2023). Em uma revisão recente de Dos Santos et al. (2023), os autores exploraram, em detalhes, os desenvolvimentos mais recentes da magadiita para a produção de materiais lamelares multifuncionais. Nos últimos anos, houve um significativo interesse em publicações sobre diversos aspectos da magadiita (Figura 3), abrangendo desde rotas sintéticas e elucidação estrutural até aplicações tecnológicas .

Figura 3 - Publicações de 2001 a 2024 contendo “magadiita” no banco de dados: (a) Science Direct e (b) Web of Science.



Fonte: Elaborado pela autora. (Data da busca: 20 de Setembro de 2024).

Materiais como a magadiita e a RUB-18 são capazes de expandir o espaço interlamelar, o que favorece a obtenção de sólidos por substituição isomórfica, tais como H-[Al]-magadiita e H-[Al]-RUB-18. A literatura reporta que as hidroxilas dos silanóis presentes nas superfícies destes materiais são reativas. A substituição de Si por Al em diferentes razões Si/Al promovem uma ativação ácida na estrutura, melhorando significativamente as

propriedades físico-químicas desses catalisadores heterogêneos (SILVA et al., 2022; BÁFERO et al., 2023).

No âmbito das aplicações, muitos estudos têm demonstrado interesse no uso da magadiita. Pesquisadores do GFQSI (Grupo de Físico Química de Sólidos e Interfaces) e da Unicamp, em colaboração com a Johannes Gutenberg-Universität Mainz e a Universidade Ruhr-Bochum, elaboraram um modelo teórico recente para a superfície de Na-magadiita, cuja fórmula mínima é  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (KRYSIK et al., 2021; SILVA et al., 2022; SILVA et al., 2023).

Devido ao crescente interesse na substituição de matérias-primas fósseis por renováveis na produção de combustíveis e produtos químicos, há também uma intensa busca pelo desenvolvimento de processos que convertam biomassa em produtos de maior valor agregado, dado o vasto número de moléculas presentes na biomassa, zeólitas e outras peneiras moleculares microporosas apresentarem limitações significativas. Por isso, materiais com poros grandes são preferíveis, especialmente se puderem ser funcionalizados com aumento na acidez. Materiais lamelares são também particularmente atrativos devido à flexibilidade do espaço interlamelar, o que os torna excelentes materiais para acomodar diferentes moléculas (ALMEIDA et al., 2019).

Algumas dessas estruturas modificadas por substituição isomórfica mostraram-se promissoras para reações catalíticas no tratamento de etanol e derivados (MOURA et al., 2011; PAZ; MUNSIGNATTI; PASTORE, 2016; SUPERTI et al., 2007; WANG; PINNAVAIA, 1998). Tanto a magadiita quanto a RUB-18 apresentam reatividade dos seus grupos silanol e flexibilidade do espaço interlamelar, mas possuem pequena área superficial e baixa acidez. Estudos indicam que, apesar dos grupos silanol serem sítios ácidos de Brønsted muito fracos, a acidez desses materiais pode ser melhorada com a incorporação de átomos trivalentes, como o alumínio (BÁFERO et al., 2023).

Com o interesse em obter derivados de petróleo, como por exemplo, o etileno, existem pesquisas que utilizam catalisadores à base de alumina e zeólitos (MASIH et al., 2019). Contudo, os zeólitos são sólidos de alto custo, complexa síntese e menos estáveis estruturalmente em contato com a água quando comparado a H-[Al]-magadiita, demonstrando que silicatos lamelares como a magadiita ácida é mais promissa para tais reações. Em reações de hidrólise (CAMPOS et al., 2021), a estrutura da [Al]-magadiita também é estável em altas temperaturas e em pressão de vapor d'água, mostrando que os sítios ácidos de Brønsted deste

material são ativos mesmo após várias horas de reação sob fluxo.

A superfície de [Al]-magadiita também já foi empregada em reações catalíticas, como por exemplo, na reação de desidratação com etanol. Além disso, essa reação com etanol também foi usada para investigar os sítios ácidos e avaliar o desempenho das diferentes amostras de [Al]-RUB-18. Neste estudo, os pesquisadores investigaram a estrutura dos sítios ácidos presentes na Na-[Al]-RUB-18 combinando resultados experimentais com cálculos teóricos, visando compreender como os sítios ácidos de alumínio interagem com o etanol e influenciam sua conversão em etileno (BÁFERO et al., 2023). Embora a conversão de etanol para etileno seja bem documentada em outros sólidos porosos e zeólitas, a análise química deste trabalho revelou que os silicatos lamelares substituídos por alumínio representam candidatos promissores como catalisadores heterogêneos.

### 1.3 CATALISADORES METÁLICOS DE H-[AL]-MAGADIITAS

A catálise desempenha um papel importante na indústria, sendo presente em mais de 80% dos processos químicos industriais, como no refino de petróleo, na produção de agroquímicos e fármacos (DUPONT, 2002; GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017). Nos últimos anos, o comércio global de catalisadores tem demonstrado um crescimento significativo no setor químico, com o mercado de catalisadores comerciais movimentando 33,9 bilhões de dólares em 2019 e uma projeção de crescimento anual de aproximadamente 4,4% entre 2020 e 2027 (HU E YIP, 2021).

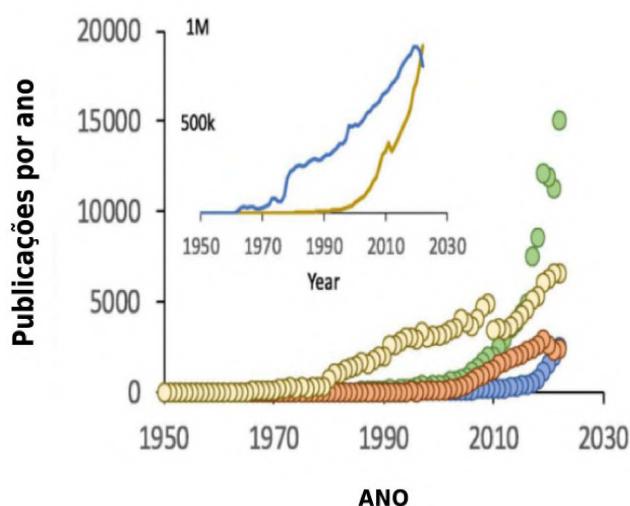
Em geral, os processos catalíticos são subdivididos em duas categorias, denominadas catálise homogênea e heterogênea. Na catálise heterogênea, o catalisador está em uma fase distinta em relação aos reagentes/produtos. Os reagentes e produtos, que se encontram nas fases líquida ou gasosa, permanecem ligados ao catalisador (superfície sólida) por meio de interações covalentes (quimissorção) ou por interações de natureza eletrostática (fisissorção), permitindo a separação eficientemente do produto formado do catalisador, o que difere da catálise homogênea em que reagentes e catalisador encontram-se na mesma fase (DIAS et. al. 2012).

Industrialmente, a maior parte dos catalisadores empregados são sólidos inorgânicos, constituídos por estruturas suportadas, metais e óxidos de metais, zeólitas, haletos metálicos,

argilas, entre outros, representando aproximadamente 75% desse mercado (CARREÑO et al., 2002; GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017).

A literatura reporta um número significativo de publicações sobre catálise, anualmente desde 1950, de acordo com a Web of Knowledge, por instituições dos Estados Unidos (linha azul) e da China (linha dourada), conforme ilustrado na Figura 4 para os seguintes tópicos: “Zeolites” (amarelo), “Clusters Catalysis” (verde), “Gold Catalysis” (laranja) e “Single Atom Catalysis” (azul). Isso evidencia um grande e crescente interesse nesses materiais nas últimas décadas.

Figura 4 - Número de publicações sobre catálise desde 1950. Considerando a Web of Knowledge.



Fonte: Adaptado de (SERNA, 2024).

Os chamados SACs (do inglês, *single-atom catalysts*), são uma classe de materiais onde átomos metálicos isolados são ancorados em suportes, mantendo-se cataliticamente ativos e isolados (CHENG et al., 2019). Experimentalmente, a habilidade de isolar átomos cataliticamente ativos depende significativamente de procedimentos de síntese apropriados, como impregnação, co-precipitação, entre outros, que asseguram a dispersão dos átomos na superfície do suporte material. Isso permite uma utilização eficiente do metal, expondo todos os átomos individuais aos reagentes para reações catalíticas.

Nos SACs, algumas características são desejáveis, como alta atividade e seletividade, aliadas à reprodutibilidade, estabilidade, aplicabilidade em processos energeticamente eficientes, rotas sintéticas simplificadas e fácil regeneração (SANTOS, 2022). Metais nobres

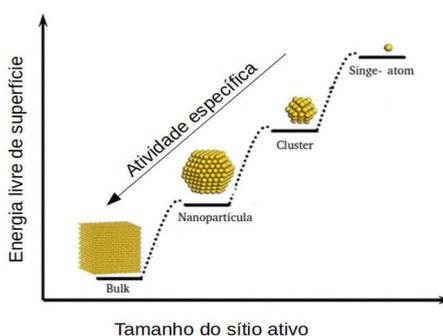
como Pt, Pd, Ru, Rh e Ir são catalisadores heterogêneos superiores que são usados na indústria petroquímica, produção de medicamentos, proteção ambiental e novas aplicações de energia (CHENG et al., 2019).

SANTOS (2022) desenvolveu modelos de metais nobres suportados na superfície da H-magadiita, conhecidos como M/H-magadiita ( $M = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ ), evidenciando que a superfície mostrou ser mais estável para os sistemas Ag/H-magadiita, Au/H-magadiita e Pd/H-magadiita. No caso do sistema Pt/H-magadiita, o sítio mais estável está localizado na cavidade do material.

Os SACs (RIO; MALHERBE, 2019; GAGGIOLI et al., 2019; HU; YIP, 2021) e os aglomerados metálicos (*clusters*), (NIGAM E MAJUMDER, 2021) representam exemplos promissores de catalisadores em catálise heterogênea e diferem pela presença de ligações metal-metal. Contudo, a sinterização, um processo físico irreversível que reduz a área catalítica efetiva devido à formação de cristalitos metálicos em catalisadores suportados ou diminui a área em catalisadores em massa (SILVA; ZOTIN et al., 2012), é um problema que afeta a catálise de átomos únicos. Uma vez que o tamanho das partículas é um dos fatores determinantes no desempenho catalítico (CHENG et al., 2019), estudos envolvendo átomos únicos, aglomerados ou nanopartículas metálicas têm despertado considerável interesse na comunidade científica (ZHANG et al., 2018).

Os *clusters* suportados são exemplos de catalisadores heterogêneos comumente utilizados em muitos processos industriais. A atividade catalítica está relacionada com as dimensões dos sítios presentes nos catalisadores, além disso, o comportamento de muitos materiais difere conforme o tamanho da estrutura se altera (ZHANG et al., 2018), como mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Relação entre a energia livre de superfície e o tamanho sítio ativo da partícula.



Fonte: Adaptado de SANTOS (2022).

Como pode ser visto na Figura 5, tem-se uma comparação entre as estruturas de uma nanopartícula, um *cluster* e um átomo-único. À medida que o tamanho da partícula diminui, há um aumento na energia livre de superfície que expõe mais átomos na superfície e, conseqüentemente, aumenta a atividade dos catalisadores.

O ouro, por exemplo, entre os metais mais nobres, possui baixa reatividade. Na sua forma metálica, ele exibe pouca ou nenhuma atividade catalítica, mas quando utilizado na forma de átomo único, demonstra atividade catalítica significativa. Esse comportamento pode ser explicado por diversas propriedades físico-químicas, como a energia superficial e o surgimento de novos estados eletrônicos, que são modificados à medida que o tamanho das partículas é reduzido (FERREIRA; RANGEL, 2009; QIAO et al., 2011; SANTOS, 2022).

O comportamento catalítico das espécies metálicas suportadas muda significativamente em diversas transformações químicas à medida que o tamanho dos metais é reduzido para nanopartículas, nanoaglomerados e átomos individuais. Acredita-se que a interação metal-suporte desempenhe um papel crucial no sistema catalítico. A dispersão de espécies metálicas em um substrato apropriado permite alterar significativamente a estrutura eletrônica e a configuração geométrica das espécies metálicas por meio da interação entre as espécies metálicas e o suporte (LOU et al., 2020).

Sistemas contendo aglomerados também têm atraído muita atenção das comunidades experimentais e teóricas devido às suas interessantes propriedades estruturais e eletrônicas. De acordo com a literatura, aglomerados de metais nobres, como ouro, prata, paládio e platina, apresentam estabilidade e seletividade em reações catalíticas. O sítio preferencial é governado pela geometria do aglomerado e por sua estrutura eletrônica (BAETZOLD, 1986; HEARD et al., 2014; RODRÍGUEZ-KESSLER et al., 2020; FU e MEI, 2021; NIGAM; MAJUMDER, 2021). Assim, o estudo das estruturas geométricas, eletrônicas e das propriedades destes aglomerados é de grande interesse, para a compreensão desses sistemas. Além disso, o crescente desenvolvimento de recursos computacionais, aliado a simulações avançadas, tem permitido realizar pesquisas teóricas significativas, revelando importantes propriedades físicas e químicas de sistemas envolvendo partículas e aglomerados metálicos.

Tanto as propriedades geométricas quanto eletrônicas de cada material causam alterações significativas nas interações entre reagentes, intermediários e produtos, promovendo maior atividade e/ou seletividade (LIU; CORMA, 2018; QIAO et al., 2011). Além disso, os aglomerados suportados podem se beneficiar da presença de ligações metal-

metal (M-M), desencadeando efeitos sinérgicos entre cada átomo metálico da superfície, o que contribui para alcançar propriedades catalíticas únicas (RONG et al., 2020).

A literatura também relata pesquisas sobre os avanços recentes em catalisadores metálicos suportados para a síntese de combustíveis de alta densidade energética (HED, do inglês, "*High energy density*"), bem como os principais fatores que afetam sua eficiência catalítica. A síntese destes combustíveis é baseada principalmente em matérias-primas de petróleo. No entanto, recentemente, o uso de recursos alternativos, como compostos derivados de biomassa e CO<sub>2</sub>, para a síntese de combustíveis HED também tem atraído grande atenção (LI et al., 2024).

Como os recursos derivados do petróleo são limitados, para garantir um suprimento abundante e ajudar a atingir as metas de neutralidade de carbono, muitos compostos baseados em biomassa foram investigados e usados como recursos alternativos para sintetizar combustíveis de alta densidade (LI et al., 2024). Gabriel et al. (2020) desenvolveram um catalisador heterogêneo bifuncional: metais nobres (Pt, Pd e Ru) suportados em óxido ácido de Lewis-Bronsted, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, para a reação de desoxigenação em fase líquida de tanque único de mentol para p-carbamato de etila, um tipo de cicloalcano na faixa de combustíveis HED (GABRIEL et al., 2020; LI et al., 2024). Neste trabalho, metais nobres (Pt, Pd e Ru) foram suportados em um óxido ácido de Lewis-Brønsted, considerando o equilíbrio entre os sítios ácidos e metálicos.

Entre os diversos catalisadores utilizados na síntese de combustíveis (HED), os catalisadores de metal suportados têm sido o foco de pesquisa mais conceituado nos últimos anos. Esses catalisadores apresentam alta resistência mecânica e boa estabilidade térmica. Os suportes podem ser utilizados para inibir a desativação por aglomeração. Além disso, o centro ácido, a orientação das estruturas de ligantes e a migração de elétrons dos suportes podem ser explorados para aumentar a atividade catalítica. Em outras palavras, as propriedades do suporte (acidez, estrutura de poros, etc.) e a sinergia entre ele e o centro ativo melhoram o desempenho dos catalisadores (LI et al., 2024).

A magadiita nesse aspecto, pode ser produzida com a substituição de átomos de Si por Al, o que a torna um material promissor para aplicações em catálise heterogênea para produção de combustíveis a partir de derivados de biomassa, como os ácidos carboxílicos, atuando tanto como catalisador quanto como suporte. Em condições ácidas, a Na-magadiita pode ser convertida em H-magadiita através da substituição dos íons de sódio (Na<sup>+</sup>) por

prótons ( $H^+$ ), resultando no material com a composição  $H_4Si_{14}O_{30} \cdot 4 - 12H_2O$  (SANTOS, 2022).

Embora a H-magadiita seja conhecida por sua baixa acidez, diversos estudos experimentais demonstram que a substituição de átomos de Al nas camadas resulta em H-[Al]-magadiitas que exibem melhorias promissoras em propriedades físico-químicas e, especialmente, em propriedades catalíticas. A quantidade de sítios ácidos aumenta progressivamente pela introdução de quantidades crescentes de Al na estrutura. Além disso, diferentes famílias de sítios ácidos de Brønsted com diferentes forças ácidas estão presentes em maior teor de Al, revelando assim a possibilidade de ajustar a acidez superficial desses materiais (SUPERTI et al., 2007).

Wang et al. (2019) exploraram os mecanismos de síntese e as potenciais aplicações desses materiais na perspectiva dos SACs. No entanto, os autores destacaram que a preparação de catalisadores com uma localização precisa do metal no suporte ainda representa um desafio. A etapa de ancoragem dos átomos únicos é particularmente desafiadora devido à alta energia livre dos átomos metálicos isolados, que geralmente possuem alta mobilidade e extrema facilidade de sinterização, tendendo a se aglomerar durante o pré-tratamento ou a reação (WANG et al., 2019).

Catalisadores bifuncionais para conversão de hidrocarbonetos, que contêm sítios metálicos próximos a sítios ácidos, também são amplamente relatados na literatura GONZALEZ (2020); KOK et al., 2023; KUHLMANN et al., (2004); MACÊDO (2017); ZHAO et al., 2024). A conversão de n-hexano em Propano e n-butano, realizada por um catalisador bifuncional baseado em silicato em camadas contendo Pt (H-erionita e Pt/H-erionita), conforme proposto por KUHLMANN et al., (2004), demonstrou a capacidade do silicato suportado de ser utilizado como um catalisador bifuncional. Nesse processo, a acidez do material e o metal nobre influenciam fortemente a atividade catalítica.

Com base nesses argumentos, é interessante realizar estudos *ab initio* utilizando a superfície da magadiita como suporte para modelos de catalisadores de átomos únicos e catalisadores bifuncionais (que possuem dois tipos de sítios ativos) de *clusters* metálicos em reações de descarboxilação de ácidos carboxílicos, derivados de biomassa, em hidrocarbonetos para combustíveis. Esses estudos podem fornecer dados teóricos promissores contribuindo como base para apoiar trabalhos experimentais e agregar as pesquisas sobre estes materiais.

## 2 OBJETIVOS E ESTRATÉGIA DE AÇÃO

Avaliar modelos inéditos de catalisadores (átomos únicos e *clusters*) à base de metais nobres suportados em superfícies de H-[Al]-magadiitas, denominados M/H-[Al]-magadiita e  $M_{12}$ /H-[Al]-magadiita ( $M = Ag, Au, Pt, Pd$ ). Com os resultados teóricos dos modelos propostos, busca-se avaliar a aplicabilidade catalítica desses *clusters* metálicos na descarboxilação do ácido propanóico. Para isso, têm-se como objetivos específicos:

a) Simular modelos de superfície a partir de silicatos lamelares do tipo H-[Al]-magadiita. Avaliar sítios de ancoragem de átomos metálicos (SACs) (Ag, Au, Pd, Pt). Calcular propriedades estruturais e eletrônicas para seleção dos modelos propostos mais estáveis;

b) Com os testes de ancoragem realizados, simular catalisadores bifuncionais do tipo  $M_{12}$ /H-[Al]-magadiita ( $M_{12} = Ag_{12}, Au_{12}, Pd_{12}, Pt_{12}$ ). Obter propriedades eletrônicas como a energia de adsorção, diferenças de densidade de carga, análise de Bader e densidade de estados projetada para os respectivos sistemas descritos. Realizar estudo comparativo dos catalisadores modelados para seleção de um sistema mais promissor para aplicação da reação catalítica;

c) Propor um mecanismo para a reação de DCX do ácido propanóico ( $C_2H_5COOH$ ) utilizando o catalisador bifuncional escolhido. Simular intermediários e calcular as barreiras de energia envolvidas através do método CI-NEB. Investigar as etapas do mecanismo de reação de descarboxilação.

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

### 2.1 SIMULAÇÃO DOS MODELOS DE CATALISADORES

Foram estudados modelos de átomos únicos e *clusters* metálicos de metais nobres em superfícies de H-magadiitas modificadas, H-[Al]-magadiitas. Para isso, foram realizados cálculos de otimização de geometria e análise estrutural e cálculos de estrutura eletrônica dos modelos propostos usando a teoria do funcional da densidade (DFT), os quais foram

discutidos e comparados com a forma ácida (H-magadiita) para avaliar a capacidade de adsorção dos metais e *clusters metálicos* em diferentes sítios.

## 2.2 SIMULAÇÃO DO MECANISMO PARA A REAÇÃO DE DESCARBOXILAÇÃO

As etapas da reação de DCX do ácido propanóico ( $C_2H_5COOH$ ) foram investigadas utilizando o modelo  $Pt_{12}/H-[Al]$ -magadiita como catalisador bifuncional.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A química teórica utiliza as equações da mecânica quântica para auxiliar os trabalhos experimentais na interpretação de propriedades atômicas e eletrônicas. Através da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo é possível determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos (ASHCROFT; MERMIN, 2011):

$$\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}) \quad (1)$$

Onde  $E$  é o auto valor de energia, o conjunto de variáveis  $(\vec{r})$  representa o conjunto de  $(\vec{r}_i, \sigma_i)$  de variáveis espaciais e de spin e  $\psi(\vec{r})$  é a função de onda do sistema.

Uma vez conhecida  $\psi(\vec{r})$ , todas as propriedades do sistema descritas por ela podem ser, em princípio, obtidas. O Hamiltoniano do sistema, por sua vez, apresenta a seguinte forma matemática:

$$\hat{H}=\sum_i^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + \sum_i^P \frac{-\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 + \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|r_i-r_j|} - \sum_i^N \sum_j^P \frac{Z_j e^2}{|r_i-R_j|} + \sum_{i,j}^P \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i-R_j|} \quad (2)$$

$$\hat{H}=\hat{T}_e+\hat{T}_n+\hat{U}_{e-e}+\hat{U}_{n-e}+\hat{U}_{n-n}$$

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  $\hat{T}_e, \hat{T}_n, \hat{U}_{e-e}, \hat{U}_{n-e}, \hat{U}_{n-n}$ , correspondem ao 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.

O termo  $\hat{U}_{n-e}$ , corresponde a interação atrativa no sistema, e acopla os movimentos eletrônicos e os nucleares. Neste caso, a equação de Schrödinger (equação 1) apresenta solução analítica apenas para um sistema formado por um átomo hidrogenóide (H ou  $H_2^+$ ). O Hamiltoniano mostrado na equação 2 apresenta a descrição de um sistema de  $N$  elétrons interagindo entre si e com  $M$  núcleos, que também interagem entre si.

O tamanho do sistema quântico representa um problema na equação de Schrödinger,

uma vez que o número de variáveis devem ser consideradas nos operadores. Na natureza poliatômica e polieletrônica, os hamiltonianos dependem de um número muito grande de coordenadas, o que torna o custo computacional elevado. Assim são necessárias aproximações, como é o caso da Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) para viabilizar o seu emprego em sistemas reais e facilitar a obtenção de autovalores.

Para resolver o hamiltoniano de um sistema de muitos corpos, a aproximação de Born-Oppenheimer considera que a razão entre as massas de núcleos e elétrons é grande o suficiente ( $\sim 2000$  vezes) para permitir que o movimento dos núcleos sejam calculados de forma independente. Assim, os elétrons, que possuem velocidades muito maiores às do núcleo atômico, se adaptam instantaneamente a qualquer posição destes núcleos. Dessa maneira, a Aproximação de Born-Oppenheimer permite desacoplar matematicamente o movimento dos núcleos e dos elétrons, no qual o movimento eletrônico ocorre num campo nuclear fixo (BORN E OPPENHEIMER, 1927).

Responsáveis pela energia cinética do sistema, os elétrons estão sujeitos a energia potencial devido às interações elétron-elétron e a energia potencial externa, devido aos núcleos. Com a energia cinética dos núcleos ( $\hat{T}_n$ ) sendo desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos ( $\hat{U}_{n-n}$ ) constante, o hamiltoniano total ( $\hat{H}$ ) e o eletrônico ( $\hat{H}_{el}$ ) podem ser expressos da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{U}_{n-n} \quad (3)$$

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{n-e} \quad (4)$$

Através da ABO, o problema se reduz 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. Deve-se, então, resolver a seguinte equação:

$$\hat{H}_{el}\psi(\vec{r}_e) = E_{el}\psi(\vec{r}_e) \quad (5)$$

Onde a função de onda  $\psi(\vec{r}_e)$  dependerá parametricamente das coordenadas dos núcleos e explicitamente das coordenadas dos elétrons, isto é,

$$\psi(\vec{r}_e) = \psi(\vec{r}_e; \vec{R}_n) \quad (6)$$

Embora a ABO separe as funções eletrônicas e nucleares, a equação de Schrödinger acima só é resolvida analiticamente para sistemas monoelétrônicos. Para sistemas polieletrônicos, o acoplamento de coordenadas só é possível através de outras aproximações, a fim de se tornar viável a resolução de sistemas com elétrons interagentes (FIOLHAIS, 2003). Uma delas é a construção de funcionais apresentada pela Teoria Funcional da Densidade (DFT), a qual é descrita a seguir.

### 3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Dentre os métodos computacionais mais utilizados, a DFT tem se mostrado muito eficiente para cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica de materiais sólidos e moléculas. Nesse método, podem ser investigados arranjo espacial, energia de ligação, adsorção e de vibração de moléculas em superfícies, propriedades de distribuição de carga e sítios de acidez, entre outros. Alguns problemas que eram resolvidos por métodos Hartree-Fock e agora tratados através de cálculos DFT promovem bons resultados comparados aos dados experimentais (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Essa teoria se baseia no fato de que a energia do sistema de muitos corpos pode ser escrita não em termos de função de onda eletrônica,  $\psi$  mas em função da densidade de probabilidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ . O alicerce teórico foi descrito por Hohenberg e Kohn (1964), os quais destacam dois teoremas principais (KOHN; SHAM, 1965). O primeiro deles estabelece que a função de onda do estado fundamental  $\psi_0$  é um funcional da densidade eletrônica  $\rho(r)$ , ou seja,  $\psi_0 = \psi[\rho_0]$ . Assim,  $\psi_0$  pode ser obtido a partir de  $\rho_0$  e vice-versa, e essas duas grandezas são equivalentes, contendo exatamente as mesmas informações do sistema físico considerado. Uma vez conhecida a densidade eletrônica  $\rho(r)$ , torna-se possível calcular o potencial externo e a função de onda de um sistema. Além disso, o valor esperado de qualquer observável relacionado ao estado fundamental também é um funcional de  $\rho_0$ .

O teorema 2 define que, para qualquer potencial externo  $v_{ext}(r)$ , a energia do estado fundamental exata do sistema é um mínimo global deste funcional, e a densidade  $\rho(r)$  medida para esse potencial é a densidade do estado fundamental. De acordo com Hohenberg e Kohn (1964), é possível o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Assim, para que a energia seja minimizada, ela deve satisfazer a equação variacional:

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (7)$$

### 3.2 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Os teoremas de Honhenberg-Kohn permitem utilizar a densidade eletrônica como variável básica de um sistema, porém não fornecem meios para calcular as energias. A solução foi dada em 1965 por Walter Kohn e Lu Jeu Sham, que propuseram separar a energia eletrônica em termos cinéticos e potenciais (equação 8). De forma mais detalhada, a energia cinética  $\hat{T}_e[\rho(\vec{r})]$  pode ser dividida em duas partes: uma representando a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$  e uma outra que descreve os efeitos de correlação  $\hat{T}_c[\rho(\vec{r})]$ . Enquanto isso, o potencial elétron-elétron ( $\hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ ) também pode ser escrito como uma soma de dois termos:  $\hat{U}_H[\rho(\vec{r})]$  e  $\hat{U}_x[\rho(\vec{r})]$ , onde o primeiro descreve a interação coulombiana entre os elétrons e o segundo termo a interação de troca, respectivamente (KOHN ; SHAM, 1965).

Com base nesta descrição, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade:

$$E[\rho(\vec{r})] = \underbrace{\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{T}_c[\rho(\vec{r})]}_{\hat{T}_e[\rho(\vec{r})]} + \underbrace{\hat{U}_H[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_x[\rho(\vec{r})]}_{\hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})]} + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (8)$$

A partir da equação 8, os termos referentes aos efeitos de muitos corpos ( $\hat{T}_c[\rho(\vec{r})]$  e  $\hat{U}_x[\rho(\vec{r})]$ ), são incluídos em um único termo  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , chamado de potencial de troca e correlação:

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_H[\rho(\vec{r})] + \hat{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (9)$$

Deste modo, o funcional está relacionado com um sistema de elétrons que não interagem entre si, pois o termo  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$  não corresponde à energia cinética do sistema real, a qual é difícil de ser calculada por causa dos efeitos de muitos corpos. O termo  $\hat{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$  expressa as correções da energia cinética real de um sistema interagente (correlação eletrônica), juntamente com efeitos de troca.

A densidade eletrônica do estado fundamental para um sistema de elétrons não interagentes é representada como uma soma sobre os orbitais de um único elétron:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i^{KS}| \quad (10)$$

onde  $i$  é o índice da banda do estado não interagente,  $f_i$  é a ocupação do estado de acordo com a distribuição de Fermi-Dirac e as funções de onda  $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$  são as soluções da equação de Schrödinger para uma partícula.

Em termos de  $[\rho(\vec{r})]$ , o termo explícito de  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$  não é conhecido para a parte não interagente da energia cinética. Entretanto, podemos escrevê-lo em termos de orbitais de partículas simples de um sistema não interagente,  $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$ :

$$\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{KS} * (\vec{r}) \nabla^2 \phi_i^{KS}(\vec{r}) d^3r \quad (11)$$

A energia cinética total corresponde a soma de todas as energias cinéticas individuais. Dado que todos os  $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$  são funcionais de  $[\rho(\vec{r})]$ , a expressão para  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$  corresponde a um funcional do orbital e de maneira implícita está associada a densidade eletrônica, ou seja,  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] = [\phi_i^{KS}(\rho(\vec{r}))]$ .

Para encontrar a energia no estado fundamental, a equação (12) é formalmente exata e sua condição de minimização pode ser expressa da seguinte forma:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{M E[\rho(\vec{r})]}{M \rho(\vec{r})} = \frac{M \hat{T}_s[\rho(\vec{r})]}{M \rho(\vec{r})} + \frac{M \hat{U}_H[\rho(\vec{r})]}{M \rho(\vec{r})} + \frac{M \hat{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]}{M \rho(\vec{r})} + \frac{M \hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})]}{M \rho(\vec{r})} \\ &= \frac{M \hat{T}_s[\rho(\vec{r})]}{M \rho(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (12) \end{aligned}$$

Ou de forma análoga,

$$0 = \frac{M \hat{T}_s[\rho(\vec{r})]}{M \rho(\vec{r})} + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) \quad (13)$$

onde  $v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r})$  representa o potencial efetivo devido a todos os elétrons e ao potencial externo. Assim torna-se possível calcular a energia do sistema resolvendo a equação 14 semelhante a equação para partículas independentes:

$$\left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \hat{V}_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right) \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (14)$$

Essa equação é conhecida como equação de Kohn-Sham.

Em resumo, as equações de Kohn-Sham representam contribuições da energia eletrônica de um sistema atômico, molecular ou um sólido, incluindo a parte não interagente da energia cinética, caracterizando a base das aplicações práticas de DFT. Elas equivalem a equações do tipo Schrödinger de uma partícula, em que há a transformação do problema de N partículas em N problemas aproximados para uma partícula, os quais nos podem ser resolvidos iterativamente. Assim, o cálculo é iniciado com uma densidade inicial seguido da execução da diagonalização da matriz secular construída a partir das equações para obtenção dos autovalores, até uma nova densidade ser encontrada. Sucessivos ciclos iterativos são calculados até atingir um critério de convergência de energia eletrônica pré-determinado (KOHN; SHAM, 1965).

### 3.3 POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO

A complexidade do problema de muitos corpos são transferidas para o potencial de troca e correlação  $\hat{E}_{xc}$ . No entanto, como não são conhecidas expressões exatas para este termo, só é possível aplicar as equações de Kohn-Sham (KS) através de novas aproximações. Um funcional da densidade bem descrito depende da precisão da aproximação escolhida para o termo de troca e correlação. Dentre estas aproximações, pode-se citar a aproximação da densidade local (Local Density Approximation – LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (generalized gradient approximation – GGA). A aproximação da Densidade Local considera que a densidade próxima a um ponto  $r$  varia de forma lenta e devido a esse fato pode-se tratar o gás de elétrons não homogêneo (sistema real) como localmente homogêneo. Assim, a energia  $\hat{E}_{xc}$  neste ponto é dada por:

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d^3 r = \int \rho(\vec{r}) (\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))) d^3 r \quad (15)$$

Embora apresente resultados significativos para sistemas onde a densidade apresenta uma distribuição quase uniforme em torno de um ponto  $r$ , a aproximação da Densidade Local não descreve adequadamente sistemas em que a densidade não é uniforme. Para contornar esse problema, uma alternativa é fazer uso da aproximação do gradiente generalizado (GGA).

Nessa aproximação, o termo  $\hat{E}_{xc}$  é expresso em função da densidade de partículas e também do gradiente da densidade,  $\nabla \rho(\vec{r})$ . Uma vez que  $E_{xc}$  não depende só de  $\rho(\vec{r})$ , mas também de seu gradiente  $\nabla \rho(\vec{r})$ , torna-se possível calcular a variação de densidade eletrônica próxima ao ponto  $r$  da forma a seguir:

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d^3 r \quad (16)$$

onde a função, do inglês, *enhancement factor*,  $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$  que modifica a energia LDA de acordo com a variação de densidade eletrônica próxima ao ponto  $r$ . A diferença dos diversos métodos GGA existentes está no modo de construção desta função do *enhancement factor* e a parametrização do potencial troca e correlação empregado foi construída de várias formas, sendo a mais conhecida é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW et al., 1996), denominada PBE- GGA.

### 3.3.1 Cálculo com spin polarizado

Como descrito anteriormente, pode-se utilizar a DFT para cálculos de sistemas com elétrons emparelhados (camada fechada), conhecidos como cálculos com spin não polarizado, pois muitos sistemas apresentam pares de elétrons ocupando o mesmo orbital de Kohn-Sham. No entanto, quando o sistema apresenta elétrons desemparelhados (camada aberta) esse tipo de cálculo não se aplica.

Quando o sistema apresenta spins *up* (u) e *down* (d), ele tem o mesmo orbital espacial  $\psi(r)$  e os spins podem ser descritos matematicamente através das seguintes expressões:

$$\chi^i(x) = \psi^i(r) u(\omega) \quad (17)$$

$$\chi^\uparrow(\mathbf{x}) = \psi^\uparrow(\mathbf{r}) d(\omega) \quad (18)$$

Onde  $\chi^\uparrow$  e  $\chi^\downarrow$  são os spins orbitais *up* e *down*,  $\psi(\mathbf{r})$  é orbital espacial,  $u(\omega)$  e  $d(\omega)$  são as funções de spin.

Quando o sistema possui spins up e down livres em diferentes orbitais espaciais, a energia total de um cálculo com spin polarizado é dada pela equação a seguir:

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_1^N \Phi^{\uparrow KS}(\vec{r}) \nabla^2 \phi^{\uparrow KS}(\vec{r}) d^3(\vec{r}) + \sum_1^N \Phi^{\downarrow KS}(\vec{r}) \nabla^2 \phi^{\downarrow KS}(\vec{r}) d^3(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3(\vec{r})d^3(\vec{r}') \\ + E_{xc}(\rho^\uparrow(\vec{r})) + E_{xc}(\rho^\downarrow(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d(\vec{r})^3 \quad (19)$$

Assim podemos resolver os hamiltonianos iterativamente para obter os orbitais de KS para cada spin:

$$\hat{H}_{KS}^\uparrow = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\vec{r})) + V_{coul}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho^\uparrow(\vec{r})) \quad (20)$$

$$\hat{H}_{KS}^\downarrow = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\vec{r})) + V_{coul}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho^\downarrow(\vec{r})) \quad (21)$$

Onde  $V_{ext}$ ,  $V_{coul}$  e  $V_{xc}$  são os potenciais externos, de Coulomb e potencial de troca e correlação, respectivamente. É importante ressaltar que os Hamiltonianos são dependentes da densidade total através do operador de Coulomb, por isso eles são acoplados e precisam ser resolvidos simultaneamente empregando o método auto-consistente.

### 3.4 BASE DE ONDAS PLANAS

Para obter as soluções das equações de Kohn-Sham é necessário expandir as funções de onda em um conjunto de funções de base adequadas. Essas bases são usadas junto dos coeficientes de expansão para obter os auto valores da equação de Kohn-Sham.

Como já foi descrito anteriormente (equação 10 e 14), um orbital de Kohn-Sham também pode ser expresso da seguinte forma:

$$[\phi_i^{KS}(\vec{r})] = \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij} [\phi_j^b(\vec{r})] \quad (22)$$

onde  $\{[\phi_j^b(\vec{r})]\}$  são funções de base e  $\{c_{ij}\}$  os coeficientes de expansão. O somatório presente na equação 22 é infinito, assim, para cálculos de sólidos cristalinos, isso implica também em infinitas funções de base, devido a quantidade elevada de elétrons presentes no sistema.

Por outro lado, materiais cristalinos possuem pontos da rede que podem ser separados em células unitárias, cuja repetição periódica no espaço gera todo o sólido. Os cristais são átomos ou um grupo de átomos que ocupam um retículo espacial finito, chamado de célula unitária (KITTEL, 2004). Desta maneira, pode-se afirmar que um ponto é geometricamente equivalente ao outro por uma operação de translação de pontos dessa rede. Essa translação é dada em razão dos vetores da base e dos ângulos da célula unitária, denominados por parâmetros de rede (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

A localização dos pontos de uma rede pode ser obtida pelo vetor  $\vec{R}$ , tal que :

$$\vec{R} = a_1 \vec{v}_1 + a_2 \vec{v}_2 + a_3 \vec{v}_3 \quad (23)$$

onde,  $a_i$  são números inteiros, e  $\vec{v}_i$  são vetores não-coplanares entre si, chamados de vetores da rede primitiva.

Em um sistema periódico, uma rede primitiva não é alterada ao sofrer translações sobre distâncias que sejam múltiplos inteiros do período da rede. Além disso, os pontos de um cristal podem ser infinitos pontos regularmente arranjados em todo o espaço, criando uma estrutura denominada rede de Bravais. Para cálculo de energia eletrônica, deve-se considerar o problema de um elétron na presença de um potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  com a periodicidade da rede para todo R na rede de Bravais, ou seja:

$$\hat{V}_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \quad (24)$$

As funções de onda também podem ser escritas como um produto de uma onda plana multiplicada por uma função de periodicidade de rede. Assim o teorema de Bloch afirma que:

“Para um sólido periódico a função de onda do Hamiltoniano de um elétron, pode ser representada na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que tenha a mesma periodicidade da rede”, ou seja:

$$\phi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (25)$$

onde,  $\vec{k}$  é o vetor de onda e  $u_i(\vec{r})$  é uma função com a mesma periodicidade da rede e modula a onda plana, solução do elétron livre.

A expansão desta função pode ser descrita usando um conjunto de base discreta de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal,

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (26)$$

consequentemente, cada orbital de Kohn-Sham pode ser expresso como uma soma de ondas planas.

$$\phi_{i,k}^{KS}(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]} \quad (27)$$

onde,  $c_{k+G}$  são os coeficientes de expansão variacionais,  $\vec{r}$  é um vetor do espaço real e  $\vec{k}$  e  $\vec{G}$  são vetores da rede recíproca.

Inicialmente, faz-se necessário fornecer um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica por meio da equação 25. Porém, os coeficientes  $c_{i,k+G}$  para as ondas planas com energia cinética menores são mais importantes comparados aos relacionados com energias cinéticas mais elevadas. Escolher expandir a função de onda em base de ondas planas, significa transferir a solução do hamiltoniano de Kohn-Sham do espaço real para o espaço recíproco. Dessa forma, pode-se truncar o conjunto de base de ondas planas para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menores ou igual a uma energia escolhida, definida como “energia de corte”.

### 3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

Ao afirmar que as funções de onda eletrônicas podem ser expandidas usando um conjunto discreto de ondas planas, torna-se necessário um grande número dessas ondas para expandir os orbitais do núcleo. Isso implica em um aumento significativo no custo computacional ao calcular todos os elétrons, especialmente em sistemas maiores. Essa dificuldade se torna evidente ao descrever estados muito localizados, como os elétrons do núcleo. Para lidar com esse problema, utiliza-se a aproximação do pseudopotencial (PP), que permite a expansão das funções de onda eletrônicas usando um número muito menor de estados de base de onda plana (PAYNE et al., 1992).

Em um átomo, os elétrons são classificados de duas formas: elétrons de caroço e elétrons de valência. O caroço é constituído pelo núcleo e por elétrons mais internos, sob influência de um forte potencial gerado pelo núcleo, estes apresentam pouca participação nas ligações químicas. Os elétrons de valência são fracamente ligados ao núcleo, conseqüentemente são responsáveis pela maior parte das propriedades físicas de um sólido ou molécula (PAYNE et al., 1992). Quando se expande a função de onda eletrônica em um conjunto de base de ondas planas, os estados localizados não são descritos corretamente, como é o caso dos orbitais de caroço. Neste caso faz-se uso da PP que se baseia no fato de que os elétrons de caroço estão fortemente ligados e não participam na formação das ligações química e os elétrons de valência, por sua vez, são os responsáveis pelas ligações químicas (PAYNE et al., 1992).

Uma vez que os estados de caroço não são significativamente afetados pelo rearranjo eletrônico da valência em diferentes ambientes, eles podem, de maneira aproximada, permanecer inalterados. Com essa aproximação, o átomo, composto por todos os elétrons e o núcleo, pode ser substituído por um pseudo-átomo, formado pelos elétrons da valência e um caroço iônico. Este caroço iônico inclui o núcleo e os elétrons mais internos, que permanecem em seus estados atômicos.

Como as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas com as ligações químicas espera-se que o congelamento dos estados do caroço pouco ou não interfira nas propriedades obtidas usando essa aproximação. Assim, a substituição do forte potencial iônico e os elétrons de caroço por um pseudopotencial utilizando as ondas planas para descrever apenas a camada mais externa que contém os elétrons de valência (PAYNE, 1992) torna-se

uma alternativa adequada, além disso, é importante destacar que a maioria das propriedades físicas dos sólidos está ligada fortemente aos elétrons de valência que dos elétrons do núcleo.

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  $v_{ext}^{PS}[\rho(\vec{r})]$ . Então o potencial efetivo da equação de Kohn-Sham pode ser descrito como:

$$v_{ef}^{KS}(\vec{r})=v_H[\rho_v(\vec{r})]+v_{xc}[\rho_v(\vec{r})]+v_{ext}^{PS}[\rho_v(\vec{r})] \quad (28)$$

E  $v_{ext}^{PS}(\vec{r})$  é obtido a partir do cálculo de um  $v_{ef}^{PS}(\vec{r})$  para todos os elétrons. Assim, 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:

$$v_{ext}^{PS}(\vec{r})=v_{ef}^{at}[\rho(\vec{r})]-v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})]-v_H[\rho_v(\vec{r})] \quad (29)$$

Essa aproximação reduz a complexidade inerente ao cálculo da estrutura eletrônica dos materiais pois permite substituir o potencial nuclear e as interações entre os elétrons de caroço e de valência por um potencial que atua numa região definida ao redor do núcleo (PAYNE et al., 1992). Alguns exemplos de pseudopotenciais conhecidos são os de norma conservada e os pseudopotenciais Ultrasoft (VANDERBILT, 1990).

### 3.6 ANÁLISE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS:

Cálculos DFT nos permitem obter diversas propriedades eletrônicas de materiais otimizados, tais como energias de ligação, distribuições de cargas, posições energéticas de bandas valência e condução e *gap* de banda. Dentre elas, são descritas a seguir: energia de adsorção, densidade de carga, cargas de Bader e densidade de estados projetada (PDOS).

### 3.6.1 Energia de adsorção e análise de densidade de cargas

As energias de adsorção para uma sistema envolvendo uma espécie química em contato com uma superfície são calculadas pela equação a seguir:

$$E_{ads} = E_{sist} - (E_{sup} + E_{espécie}) \quad (30)$$

Em que a  $E_{sist}$  é a energia do sistema espécie + superfície,  $E_{sup}$  é a energia da superfície pura e  $E_{espécie}$  é a energia do composto químico no vácuo. A transferência de carga nos sistemas através do cálculo da diferença de densidade de carga,  $\Delta\rho_{(diff)}$  num ponto  $r$ , é definido como:

$$\Delta\rho_{(diff)} = \rho_{(sist)} - [\rho_{(sup)} + \rho_{(espécie)}] \quad (31)$$

onde  $\rho_{(sist)}$  é a densidade do sistema suportado e  $\rho_{(sup)}$ ,  $\rho_{(espécie)}$  são as densidades de carga eletrônicas das superfícies e da espécie química, respectivamente. Estudos de diferença de densidade de carga eletrônica são realizados a partir de pós processamento dos cálculos de otimização das espécies adsorvidas.

A distribuição de densidade eletrônica local é definida para cada ponto no espaço determinado pelo vetor  $\vec{r}$  e está relacionada com a função de onda. A função de onda não possui interpretação física como a densidade de cargas eletrônicas ( $\rho(\vec{r})$ ) possui.

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (32)$$

onde  $e$  é a carga do elétron ( $e = 1,6021733 \times 10^{-19}$  coulombs) e  $|\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|$  corresponde a função de onda da  $n$ -ésima banda.

A transferência de carga é uma boa descrição para as interações dos sistemas químicos, uma vez que as interações eletrostáticas podem induzir uma pequena modificação na distribuição eletrônica das espécies carregadas. Assim o cálculo da diferença de densidade de carga ligante permite inferir a respeito dos tipos de interações envolvidas nos sistemas.

Ao correlacionar a energia de adsorção do sistema com as distâncias interatômicas, é possível prever se os sistemas estudados envolvem fisissorção, caracterizada por interações

predominantemente eletrostáticas, ou quimissorção, que implica na formação de uma ligação química. Para uma melhor compreensão do processo de adsorção nas superfícies, é calculada a diferença na densidade de carga para cada sistema. O critério adotado para classificar o tipo de adsorção é puramente visual e qualitativo: se ocorrer uma grande modificação na densidade de carga eletrônica, indicando transferência de carga, então ocorre quimissorção. Por outro lado, se essa modificação não ocorrer, considera-se que há apenas interação de dipolo, caracterizando o processo de fisissorção.

### 3.6.2 Análise de Bader

A descrição de propriedades químicas pode ser realizada através da condição de fragmentação molecular ou obtenção de sistemas subatômicos. Com base nessa análise, um átomo pode ser fundamentado na densidade de carga eletrônica (BADER F. W., 1990). Com esse objetivo, Bader propôs um modelo de partição de cargas atômicas que oferece uma maneira auto-consistente de particionamento molecular em termos da densidade eletrônica  $\rho_{|\vec{r},x|}$  e do campo Laplaciano  $\nabla^2 \rho_{|\vec{r},x|}$  (BADER, 1990). Estes parâmetros são determinados a partir da análise da superfície de fluxo zero ou região espacial ligante que define o átomo em uma molécula em qualquer ponto da superfície de potencial (OLIVEIRA, 2007), conforme a equação 33:

$$\nabla \rho_{|\vec{r},x|} \cdot n_{|\vec{r}|} = 0 \quad (33)$$

em que  $n_{|\vec{r}|}$  é um vetor unitário normal à superfície molecular. Dessa forma, Bader utiliza superfícies de fluxo zero para definir o limite de cada átomo em uma estrutura. Desta maneira, a partir da descrição da densidade eletrônica pode-se calcular as cargas atômicas, de acordo com a Equação 34:

$$Q_B = Z_B - \int \rho_{|\vec{r},x|} d\tau \quad (34)$$

Esta partição de carga mostra que a análise eletrônica pode ser obtida através de uma integração numérica na densidade eletrônica total na região do espaço atribuída ao átomo.

Assim, as cargas atômicas dependem basicamente da densidade eletrônica total e do

método usado, neste caso, a DFT, fato que torna este método bastante eficiente no estudo da ligação química, especialmente na descrição de mecanismos de reações e na caracterização de ligações de hidrogênio intra e intermolecular (HENKELMAN, 2006; SANVILLE, 2007). O algoritmo nesse tipo de cálculo é baseado na teoria de Bader, e foi implementado por Henkelman, Arnaldsson e Jónsson (2006) para calcular a carga eletrônica de átomos individuais em moléculas ou cristais. Dessa forma, esse método se torna útil para obter uma melhor visualização de átomos em moléculas, uma vez que a carga contida no volume de Bader corresponde a uma aproximação razoável para a carga eletrônica total de um átomo.

### 3.6.3 Densidade de Estados Projetada

A densidade de estados (DOS, do inglês *density of states*) é uma função da energia interna que descreve o número de estados disponíveis em cada nível de energia para serem ocupados (KITTEL, 2006). Por definição, corresponde ao número de estados eletrônicos por unidade de volume e por unidade de energia. Matematicamente, a densidade de estados é expressa como:

$$g_{glm}(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - e_{i,k}) d\vec{k} \quad (35)$$

Onde,  $i$  é o índice da banda analisada,  $\delta$  é uma função gaussiana, e  $i, \vec{k}$  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 (Projected Density of States) separa a contribuição de acordo com o momento angular dos estados, e pode ser obtida pela equação:

$$g_{glm}(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - e_{n,k}) d\vec{k} |\langle \Psi_{ilm} | \Psi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (36)$$

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

Através dos cálculos da densidade de estados é possível analisar qualitativamente a basicidade e acidez de Lewis de um material. Ao comparar duas superfícies, o material mais

básico é aquele que apresenta maior densidade de estados na banda de valência próxima ao nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), aumentando assim a probabilidade de doação de elétrons. Em contrapartida, o material mais ácido possui uma densidade de estados na banda de condução mais próxima ao nível de Fermi, indicando a maior facilidade do material em aceitar elétrons.

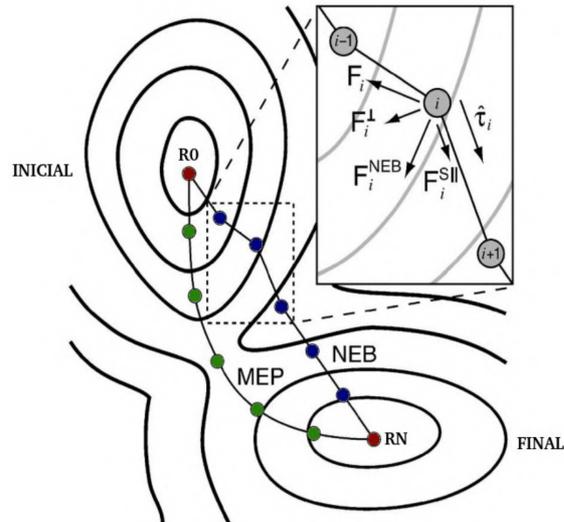
### 3.7 MÉTODO CI-NEB

O rearranjo estrutural dos átomos durante uma reação química pode ser descrito como uma trajetória na superfície de energia potencial (PES, do inglês *Potential Energy Surface*), começando nos reagentes aos produtos. O caminho de menor energia ao longo dessa superfície é chamado de MEP (do inglês *Minimum Energy Path*) (CASPERSEN, 2005). O MEP é determinado pela construção de um conjunto de imagens do sistema entre os estados inicial e final (reagente e produto), passando de um mínimo a outro e superando o ponto de sela (HENKELMAN; UBERUAGA; JÓNSSON, 2000).

Vários métodos computacionais foram desenvolvidos para encontrar o MEP e os estados de transição em reações envolvendo sólidos. Entre esses métodos, destacam-se: o método NEB (do inglês *Nudged Elastic Band method*), o CI-NEB (*Climbing Image-Nudged Elastic Band method*).

Este cálculo permite encontrar o MEP entre os estados inicial e final de uma reação química, onde uma sequência de imagens é criada e cada uma delas é conectada a sua vizinhança por uma “mola virtual”, com uma constante elástica de modo a formar uma representação do caminho da reação, ou seja, da configuração do reagente para ao produto. A interação entre essas “molas virtuais” que imitam uma fita elástica, são otimizadas, minimizando a força das imagens, construindo o caminho de menor energia (CASPERSEN; CARTER, 2005; SHEPPARD et al., 2012). A Figura 6 mostra uma representação deste método, onde tem-se uma superfície de energia potencial, em que os pontos na cor vermelha representam reagente e os pontos em azul, o produto.

Figura 6 - Forças que agem na imagem  $i$  no método NEB.



Fonte: Adaptada de SANTOS (2022).

Inicialmente, as imagens são geradas ao longo de uma reta por interpolação linear da forma:

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N}(R_N - R_0) \quad (37)$$

As imagens são geradas por interpolação linear (equação 37) através do algoritmo NEB, e a linha de interpolação dos pontos verdes representa o caminho de menor energia calculado. Existem duas forças agindo nas imagens: uma força natural que atua em cada imagem na direção de  $R_0$  e  $R_N$ , onde  $R_0$  e  $R_N$  são mínimos e os pontos entre eles não são considerados mínimos. Neste cálculo um vetor unitário  $\tau_i$  tangente ao caminho e orientado na direção da imagem de maior energia é definido. A força na imagem  $i$  contém duas componentes: a força real devido ao potencial do sistema e a força das bandas elásticas das imagens  $i$  e  $i - 1$ . Para encontrar o caminho onde a força perpendicular a ele seja zero, a força NEB, sobre a imagem  $i$  pode ser definida como:

$$F_i^{neb} = F_i^\perp F_i^\parallel \quad (38)$$

Onde  $F_i^\perp$  é a componente perpendicular da força devido ao potencial e  $F_i^\parallel$  é a força elástica paralela à banda, dada pela diferença entre as coordenadas das imagens  $i$ , com as imagens  $i - 1$  e  $i + 1$ . A força da banda elástica não interfere no processo de relaxação das imagens. As imagens são relaxadas normalmente pelo algoritmo até que a componente perpendicular ao caminho seja zero, momento em que a otimização é interrompida

(SHEPPARD et al., 2012; SANTOS, 2022).

Apesar do método NEB ser eficiente método para encontrar o MEP entre os estados inicial e final de uma reação e estimar a barreira energética, ele apresenta um problema em não localizar a imagem no ponto de maior energia, que corresponde a um ponto de sela na superfície de energia potencial, conhecido como estado de transição (TS). Esse problema pode ser resolvido com uma modificação do NEB, chamada CI-NEB. Nesse método, uma convergência rigorosa é aplicada à imagem de maior energia ( $i_{\max}$ ). Após algumas iterações do NEB regular, a imagem com maior energia é identificada (CASPERSEN; CARTER, 2005).

#### 4 METODOLOGIA TEÓRICA

Neste trabalho, todos os cálculos computacionais foram executados utilizando o pacote QUANTUM-ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2009), um software livre distribuído sobre a licença pública geral GPL (General Public Licence), baseado na Teoria do Funcional da Densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) com condições de contorno periódicas (MAKOV; PAYNE, 1995). Este software permite calcular energia total eletrônica, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos. O Funcional de troca e correlação utilizado foi do tipo GGA/PBE (PERDEW et al., 1996; PERDEW; ZUNGER, 1981), e os elétrons de caroço foram tratados por pseudopotenciais do tipo Vanderbilt Ultrasoft (VANDERBILT, 1990).

Por meio de critérios de convergência de energia eletrônica, os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em bases de ondas planas com energia cinética de corte de 55 Ry para todos os sistemas H-[Al]-magadiita. A amostragem de pontos k adotada para a Primeira Zona de Brillouin, segundo o critério de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976), foi 2x2x1. Todas as estruturas deste trabalho foram encontradas minimizando a energia e as forças nos átomos com um critério de convergência de  $10^{-6}$  Ry/Bohr. As imagens das estruturas otimizadas e das densidades de cargas foram obtidas usando o programa Xcrysden (KOKALJ, 1999).

As interações entre o *cluster* e a superfície foram computadas graficamente pela energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) e diferença de densidade de carga ( $\Delta\rho_{(\text{diff})}$ ), usando as seguintes equações:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sist.}} - (E_{\text{sup}} + E_{\text{cluster}}) \quad (39)$$

$$\Delta\rho_{(\text{diff})} = \rho_{(\text{sist.})} - [\rho_{(\text{sup})} + \rho_{(\text{cluster})}] \quad (40)$$

Em que  $E_{\text{sist.}}$  é a energia do sistema *cluster* + superfície,  $E_{\text{sup}}$  é a energia da superfície pura e  $E_{\text{cluster}}$  é a energia do metal no vácuo.  $\rho_{(\text{sist.})}$  corresponde a diferença de densidade de carga do sistema *cluster* + superfície,  $\rho_{(\text{sup})}$  é a densidade de carga da superfície e  $\rho_{(\text{cluster})}$  é a densidade de carga do *cluster*. A diferença de densidade eletrônica  $\Delta\rho_{(\text{diff})}$  pode ser calculada para um conjunto de pontos  $\vec{r}$  regularmente espaçados no espaço tridimensional da célula unitária. Todos os pontos onde  $\rho_{\text{dif}}(\vec{r}) \geq 0,003 \text{ eV}/\text{Å}^3$  são marcados com a cor vermelha e os pontos onde  $\rho_{\text{dif}}(\vec{r}) \leq -0,003 \text{ eV}/\text{Å}^3$  são marcados com a cor azul. Dessa forma, pode-se

avaliar as modificações sofridas pela densidade eletrônica devidas ao processo de interação.

Para o cálculo de pDOS, foi utilizada uma amostra k triplicada (malhas Monkhorst-Pack de 4x4x2) e uma quantidade de 20% de os estados de valência foram escolhidos para o cálculo dos estados de condução.

Os caminhos de reação e as barreiras energéticas foram calculadas com o método CI-NEB. Nove imagens foram usadas para encontrar o MEP. Foram computados os NEB's, para estudar cada etapa da reação de descarboxilação do ácido propanóico ( $C_2H_5COOH$ ) para propor o mecanismo, mantendo parte das posições atômicas das imagens iniciais e finais congeladas.

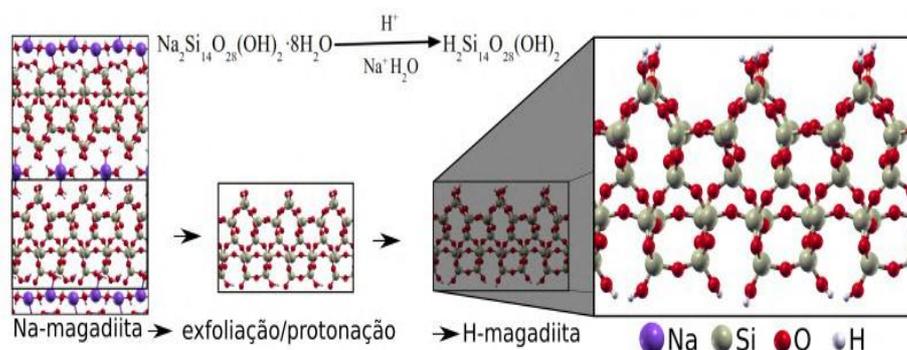
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme foi descrito nos objetivos, os resultados a seguir estão divididos em algumas etapas. A primeira parte está discute a estrutura eletrônica das simulações de magadiita com a inserção de átomos únicos (SACs) de metais nobres. Em seguida, há a discussão dos modelos dos *clusters* metálicos desenvolvidos. Por fim, após a escolha de um dos sistemas simulados é inserida a proposta de reação catalítica de DCX.

### 5.1 CONSTRUÇÃO DOS MODELOS M/H-[AL]-MAGADIITAS

A magadiita em sua forma ácida (H-magadiita,  $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ ) foi obtida a partir da estrutura da Na-magadiita (Figura 7), onde as lamelas foram separadas e o conteúdo da região interlamelar removido, seguida da desprotonação dos grupos silanolatos, promovendo a neutralização das cargas. Experimentalmente, a superfície de magadiita ácida pode ser obtida por técnicas de exfoliação, nas quais as lamelas são afastadas por processos físicos, ou por pilarização, método que utiliza agentes químicos para promover a separação das camadas (SANTOS, 2022). Logo, semelhante aos trabalhos de exfoliação de materiais lamelares desenvolvidos no GFQSI (FONSECA et al., 2019; SILVA et al., 2020; TAVARES et al., 2019; SANTOS, 2022), as superfícies de magadiita ácida foram simuladas a partir de uma lamela de H-magadiita, introduzindo uma camada de vácuo de 19 Å na direção do empilhamento das lamelas (eixo z) previamente testados por testes de convergência.

Figura 7 - Simulação da superfície de H-magadiita para SACs de Na-magadiita.



Fonte: SANTOS (2022).

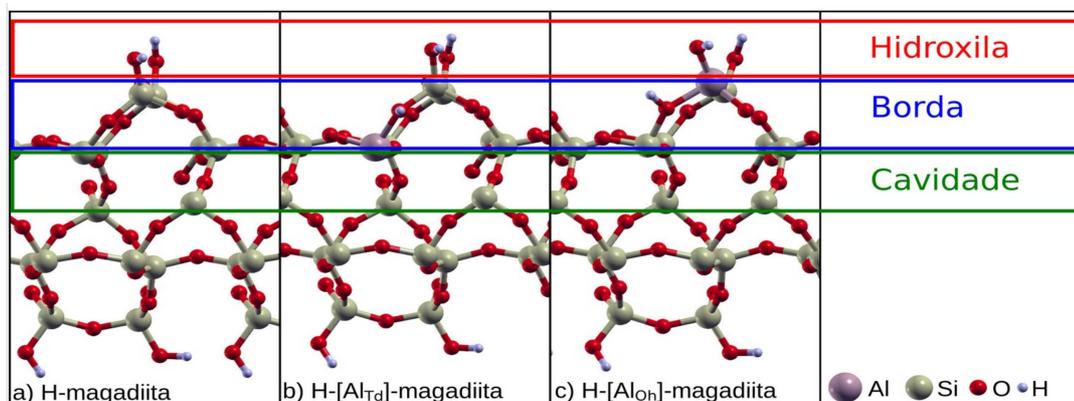
Quanto à estrutura da superfície de H-magadiita, é importante entender que a Na-magadiita é um sólido de alta simetria (grupo espacial  $F2dd$ ) com unidade assimétrica do tipo  $\text{NaSi}_7\text{O}_{15}\cdot\text{O}_4$  (sem átomos de hidrogênio) (KRYSIK et al. 2021; SILVA et al., 2022, SANTOS, 2022). Logo, a magadiita possui 15 átomos de oxigênio distintos, e simular uma superfície ácida a partir dela não altera a sua simetria vinda do material lamelar.

Para melhor visualização de sítios de oxigênio, todas as superfícies de H-[Al]-magadiitas aqui simuladas foram separadas em três regiões, semelhante à proposta de SANTOS (2022) para a H-magadiita: (a) hidroxilas de grupos silanol ( $\text{O}_3\text{SiOH}$ ), com dois sítios; (b) borda compreendendo os átomos de oxigênio dos grupos siloxano vizinhos aos silanóis ( $\text{SiO}_4$ ), com sete sítios; e (c) cavidade correspondente aos átomos de oxigênio dos grupos siloxanos internos, com seis sítios.

Quanto à inserção do Al na H-magadiita, devido à capacidade da magadiita de expandir o espaço interlamelar, é possível obter sólidos por substituição isomórfica de um átomo de silício por alumínio, descritos nesta tese como H-[Al]-magadiitas: H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita e H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita. As hidroxilas dos silanóis presentes nas superfícies desses materiais são reativas, e a substituição de Si por Al em diferentes razões Si/Al promove uma ativação ácida na estrutura, melhorando significativamente as propriedades físico-químicas desses catalisadores heterogêneos (SILVA, 2022).

Dessa forma, os mesmos 15 sítios mostrados para a estrutura da H-magadiita (Figura 8a) também foram observados e testados nas estruturas da H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita (Figura 8b) e da H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita, nesta última com hidroxilas dos grupos silanóis e aluminóis (Figura 8c), respectivamente. Quatro espécies metálicas ( $\text{Au}^0$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Pd}^0$ , e  $\text{Pt}^0$ ) foram escolhidas para este trabalho e cada átomo foi inicialmente posicionado 2,00 Å acima dos respectivos sítios.

Figura 8 - Identificação de sítios metálicos de adsorção relacionados às posições dos átomos de oxigênio nas superfícies de magadiita: a) H-magadiita, b) H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita e c) H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita.



Fonte: Adaptada de SANTOS (2022).

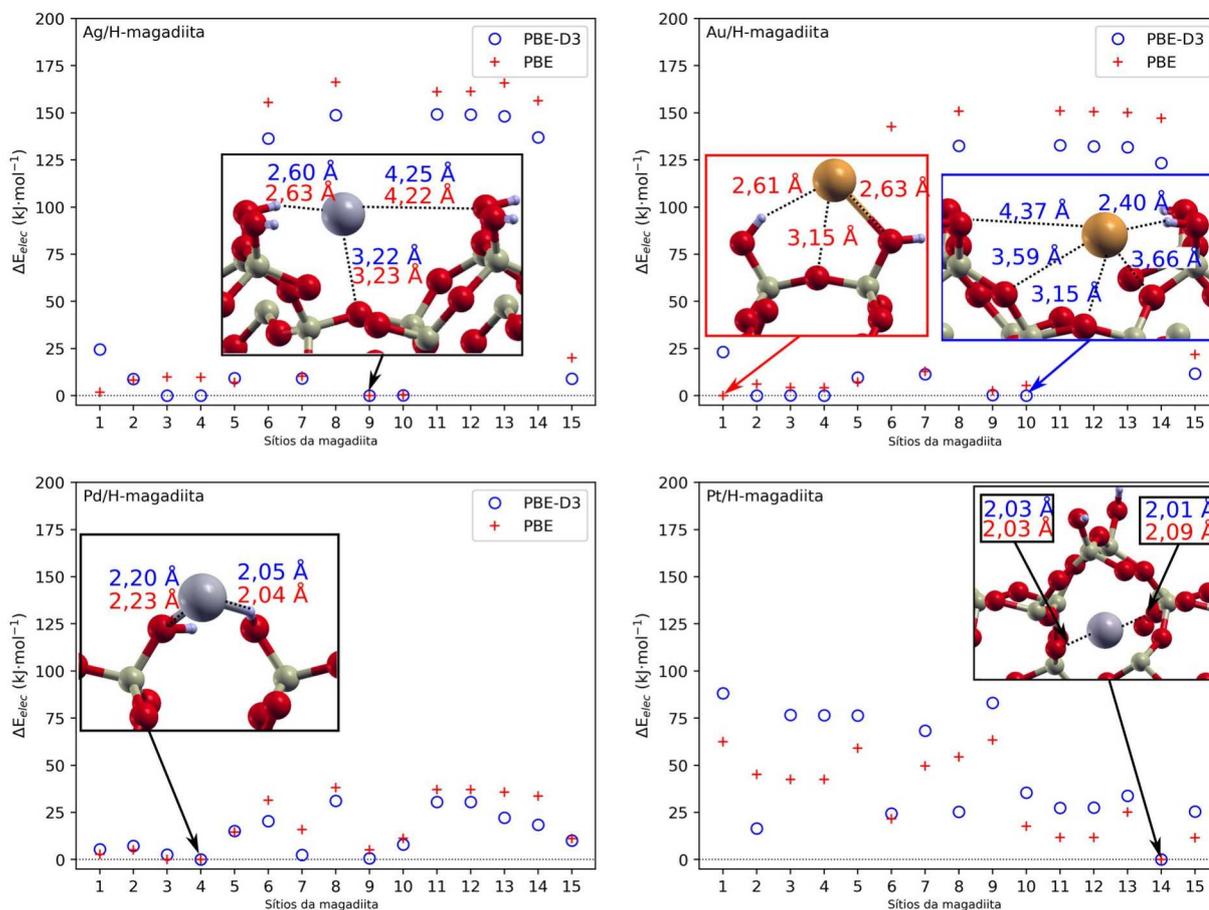
Os modelos foram otimizados com o funcional PBE e PBE com correção D3 e suas energias eletrônicas foram analisadas graficamente na Figura 9, conforme a equação:  $\Delta E_{\text{eletrônica}} = E_{M/\text{superfície}} - E_{M/\text{superfície}(SME)}$ , onde  $E_{M/\text{superfície}}$  são as energias eletrônicas de cada sítio e  $E_{M/\text{superfície}(SME)}$  está relacionado ao sítio de menor energia, respectivamente. Assim, para o sítio mais estável em cada sistema,  $\Delta E_{\text{eletrônica}} = 0,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Nos trabalhos de SANTOS (2022), os primeiros modelos de M/H-magadiita (M = Au, Ag, Pt, Pd) foram simulados e suas estruturas eletrônicas foram propostas utilizando o funcional do tipo PBE. No caso dos testes com superfície H-magadiita, os átomos únicos de Ag e Au testados nos sítios de borda moveram-se para interagir com os grupos hidroxila (Figuras 9a e 9b, respectivamente). No presente trabalho, foi proposto uma análise comparativa de funcionais repetindo os testes de sítios de Santos (2022) com a correção de Grimme-D3 (PBE-D3). Como pode ser observado, os testes com correção D3 mostraram que Ag/H-magadiita apresentou o mesmo sítio mais estável para ambos os funcionais com distâncias OH - Ag - OH de 2,6 Å e 4,2 Å, respectivamente. Por outro lado, o sistema Au/H-magadiita apresentou diferentes sítios estáveis para cada funcional. O átomo único de Au estabilizou-se entre dois grupos hidroxila na otimização PBE (sítio 1), com distâncias OH - Au - OH de aproximadamente 2,6 Å (SANTOS, 2022). No PBE-D3 (sítio 10), o átomo único estabilizou mais próximo dos átomos de oxigênio dos sítios de borda, e as distâncias da borda O - Au - HO estavam entre 3,1 Å e 2,4 Å, respectivamente.

Em relação aos sistemas de Pd/H-magadiitas (Figura 9c) e Pt/H-magadiitas (Figura 9d), não foram observados mudanças estruturais entre os funcionais testados. Conforme escrito por SANTOS, 2022, o sistema mais estável mostrou o átomo de Pd estabilizado no sítio hidroxila, com HO – Pd – HO com uma distância de 2,2 Å e 2,0 Å, respectivamente. No caso da platina, o sítio de menor energia para a Pt/H-magadiita continuou sendo o sistema com a adsorção do átomo único na cavidade. Comportamentos semelhantes também foram observados para átomos de Pt em alguns óxidos, onde a coordenação local desempenha papéis importantes tanto em sua atividade catalítica, seletividade quanto estabilidade (LI et al., 2020 ZHANG et al., 2022; DI LIBERTO et al., 2022; DI LIBERTO et al., 2023). Neste trabalho, o átomo de platina se estabilizou entre dois sítios internos de oxigênio localizados na cavidade, com distâncias Pt -O de 2,0 Å.

De acordo com esses resultados apresentados, é importante destacar que o uso de DFT-D3 não alterou significativamente, em termos de distâncias, os sítios mais estáveis dos sistemas Ag, Pd e Pt/H-magadiita. Somente para o modelo de Au/H-magadiita, o átomo único de ouro se acomodou de forma diferente dos demais átomos únicos próximos aos grupos hidroxila. No entanto, as distâncias mais curtas de Au-OH ainda mostraram-se muito próximas (2,6 Å para PBE e 2,4 Å para PBE-D3, respectivamente).

Figura 9 - Distribuição de energia e caracterização dos sítios mais estáveis para M/H-magadiita (funcionais PBE e PBE-D3): (a) Ag/H-magadiita (b) Au/H-magadiita (c) Pd/H-magadiita (d) Pt/H-magadiita.

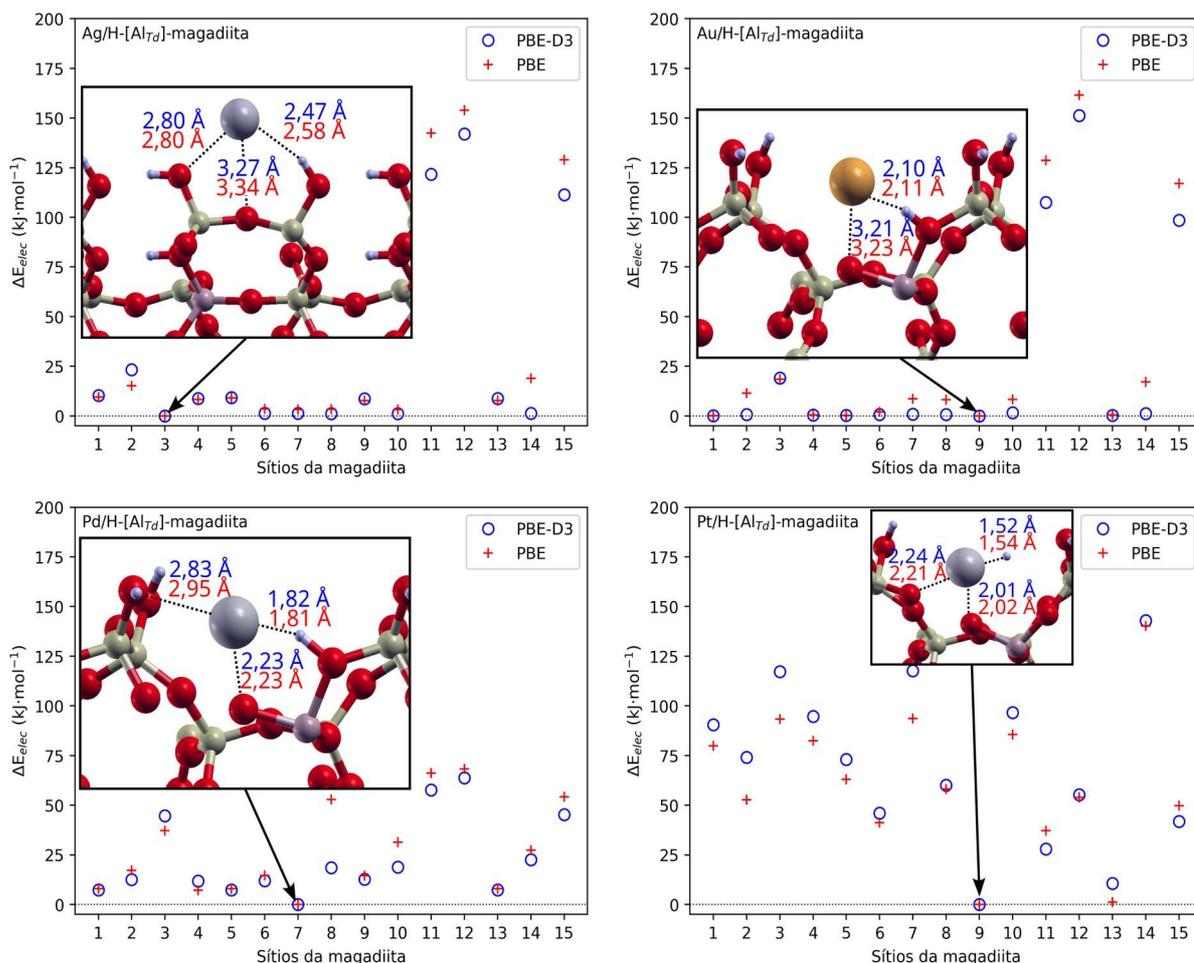


Fonte: Adaptada de SANTOS (2022).

Antes de aprofundar a análise dos resultados para os sistemas H-[Al]-magadiitas (H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita e H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita), é necessário esclarecer que, experimentalmente, a estrutura do átomo de Al<sup>+3</sup> apresenta geometria octaédrica quando se apresenta de forma hidratado. Isto é, além dos 4 oxigênios ligados relativos aos silanóis/siloxanos vizinhos (Al(OSi)<sub>4</sub>), sua interface permite mais duas moléculas de água coordenadas. A literatura teórico-experimental de Al-silicatos lamelares já esclarece que essa geometria só é possível graças a formação de aluminol, ou seja, Al substituído em sítios de silanol (SUPERTI, 2007; BÁFERO, 2023). Neste trabalho, as moléculas de água não são consideradas, então a diferença entre as superfícies de H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita e H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita é que somente H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita contém um grupo aluminol.

Uma análise energética também foi realizada na H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita (Figura 10). Em cada situação, o sítio mais estável foi o mesmo para ambos funcionais (PBE e PBE-D3). Os grupos hidroxila de Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita (Figura 10a) foram os sítios mais estáveis para os átomos de Ag, com distâncias HO – Ag – OH de 2,5 Å e 2,8 Å, respectivamente. Em contrapartida, os sistemas Au (Figura 10b), Pd (Figura 10c) e Pt (Figura 10d) mostraram que os átomos únicos permaneceram melhor estabilizados em torno do átomo de alumínio, próximo ao átomo de hidrogênio extra (H<sub>extra</sub>), que é o sítio ácido localizado na região da borda.

Figura 10 - Distribuição de energia e caracterização dos locais mais estáveis para M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas: (a) Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita (b) Au/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita (c) Pd/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita (d) Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

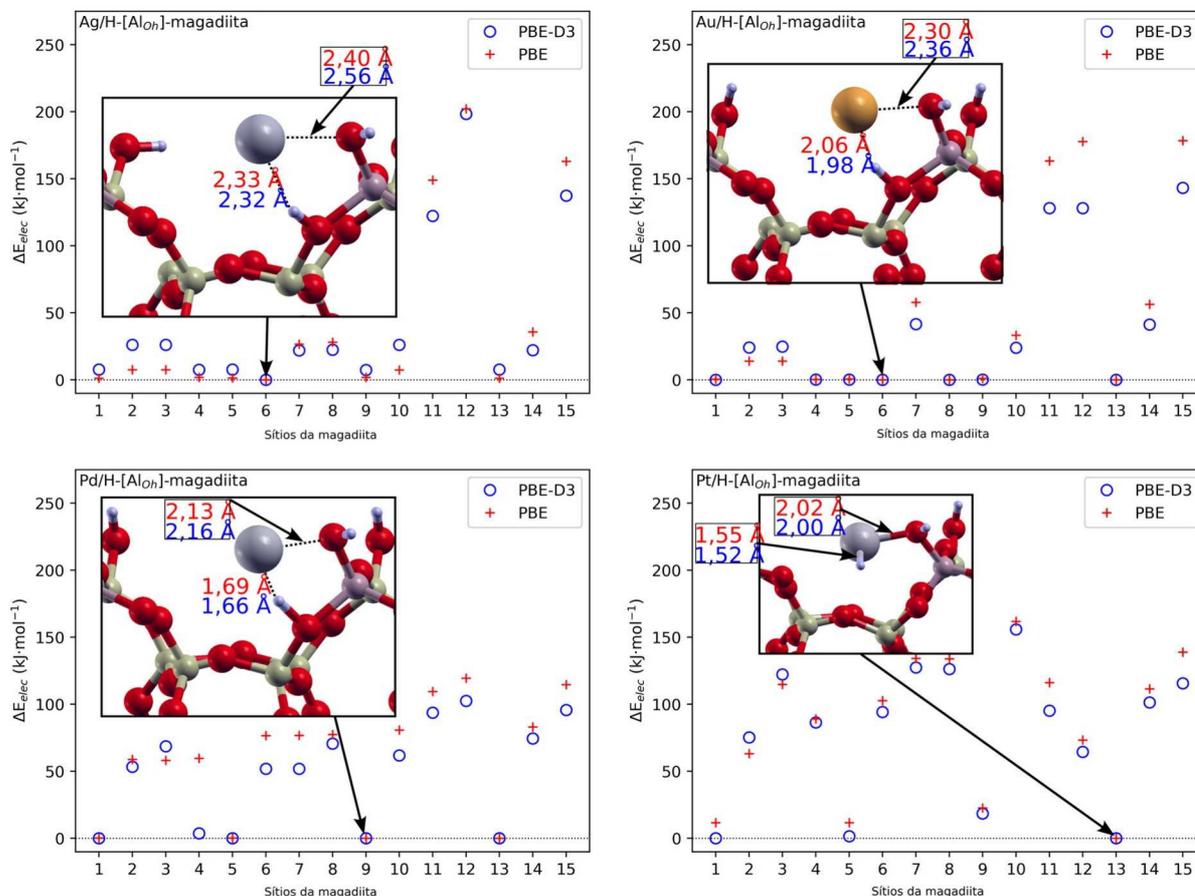
Nestes sistemas é importante notar que a  $\Delta E_{elec}$  diminui ao passar de Ag para Au, Pt e

Pd. A variação de energia foi de até  $190 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita;  $175 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Au/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita;  $125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita e  $75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Pd/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita. Além disso, observa-se que enquanto os átomos de Au e Pd foram fisissorvidos no sítio próximo à H<sub>extra</sub> (Pd – H<sub>extra</sub> = 1,8 Å e Au – H<sub>extra</sub> = 2,1 Å), o átomo de Pt está quimissorvido no mesmo sítio (Pt – H<sub>extra</sub> = 1,5 Å). Observa-se que para o sistema de Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita, H<sub>extra</sub> foi capturado pelo átomo de platina na Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita por ligação química. Nessa situação, a menor distância Pt – O foi de 2,0 Å, que corresponde à ligação química Pt – O, relatada também em sistemas de monóxido de platina (PARK et al., 1994).

Os demais materiais apresentaram distâncias M – O maiores que 2,0 Å, medida encontrada em seus respectivos óxidos de metais nobres (PARK et al., 1994; JONES et al., 1979). Como mencionado anteriormente, a coordenação local é importante para manter a estabilidade das SACs (LI et al., 2020; ZHANG et al., 2022; DI LIBERTO et al., 2022; DI LIBERTO et al., 2023). Dessa forma, os resultados encontrados neste trabalho para os sistemas M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas indicam que a presença do alumínio é mais importante para a sustentação dos átomos metálicos, em comparação ao silicato puro, corroborando a análise experimental que destaca a importância do alumínio nesses materiais (MOURA et al., 2011; RAMOS; PASTORE (2017); BÁFERO et al., 2023).

A mesma análise local também foi realizada para os sistemas de M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita, conforme ilustrado na Figura 11. Nesta superfície modificada, todos os átomos únicos permaneceram melhor ancorados entre os grupos H<sub>extra</sub> e hidroxila dos sítios aluminol (aqui denominados OH<sub>AlOH</sub>). As distâncias H<sub>extra</sub> – M – OH<sub>AlOH</sub> para Ag/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita (Figura 11a) foram um pouco maiores (2,3 Å e 2,5 Å, aproximadamente) do que no caso da Au/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita (2,0 Å e 2,3 Å, respectivamente), como ilustrado na Figura 11b. Para Pd/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita (Figura 11c), as distâncias Pd – H<sub>extra</sub> (1,70Å) e Pd – O<sub>AlOH</sub> (2,13Å) foram menores do que aquelas encontradas em Ag e Au, e também menores do que as apresentadas nas Pd/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas (Figura 11c). No entanto, em comparação com suas formas de óxido (PARK et al., 1994; JONES et al., 1979), esses valores de M – O<sub>AlOH</sub> ainda sugerem uma fisissorção. Porém, a posição otimizada do átomo de platina indicou que uma ligação química foi formada (Figura 11d). Semelhante ao sistema para a Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita (Figura 11d), o modelo Pt/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita com menor energia eletrônica apresentou Pt – H<sub>extra</sub> = 1,55 Å e Pt – O<sub>AlOH</sub> = 2,00 Å, respectivamente.

Figura 11 - Distribuição de energia e caracterização dos sítios mais estáveis para M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita: (a) Ag/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita (b) Au/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita (c) Pd/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita (d) Pt/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Nos sistemas anteriormente analisados as distribuições de  $\Delta E_{elec}$  para Ag, Au, Pt, e Pd nas diferentes H-[Al]-magadiitas foram semelhantes. No entanto, os modelos mais estáveis apresentaram diferenças estruturais interessantes. Embora a fisissorção tenha ocorrido em muitos casos, a presença dos átomos de alumínio forneceram melhores sítios de interação porque apresentaram menores distâncias O – M – H<sub>extra</sub> ou O<sub>hidroxila</sub> – M – H<sub>extra</sub>, quando comparados com as M/H-magadiitas. Isso confirma que o H<sub>extra</sub>, o átomo de hidrogênio ácido nas H-Al-magadiitas, melhora suas propriedades catalíticas (MOURA et al., 2011; RAMOS; PASTORE (2017); BÁFERO et al., 2023).

Em relação às H-Al-magadiitas, as distâncias entre os átomos únicos de Ag, Au e Pd e as superfícies de H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita foram consistentemente menores quando comparadas às respectivas estruturas para H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita. Estes resultados sugerem que além da

presença do alumínio ser promissora para acomodar espécies metálicas, a posição/coordenação desse átomo também influencia o processo de incorporação do metal. É preciso destacar que, ao comparar cada átomo único, a platina se destaca por sua capacidade de quimissorção na superfície de H-[Al]-magadiitas, confirmando que a presença do alumínio fornece condições estruturais para o átomo único se estabilizar próximo ao sítio ácido, em vez de ancorar-se em cavidades, como relatado no trabalho de SANTOS (2022).

Os parâmetros de rede otimizados de H-magadiita, H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita e H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita (Tabela 1) apresentaram valores semelhantes, confirmando que a presença do átomo de alumínio não afetou significativamente suas geometrias. Esses resultados eram esperados, pois os estudos experimentais de silicatos lamelares modificados com Al já indicavam o mesmo comportamento cristalino de suas formas iniciais (SUPERTI et al., 2007; MOURA et al., 2011; RAMOS; PASTORE (2017); BÁFERO et al., 2023).

Tabela 1 - Parâmetros de célula otimizados para H-magadiita, H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita, H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita.

<b>Parâmetros PBE/PBE-D3</b>	<b>H-maga.</b>	<b>H-[Al<sub>Td</sub>]-maga.</b>	<b>H-[Al<sub>Oh</sub>]-maga.</b>	<b>Erro relativo</b>
<i>a</i> (Å)	7,46* / 7,28	7,37 / 7,30	7,37 / 7,28	0,50%
<i>b</i> (Å)	7,41* / 7,27	7,36 / 7,27	7,36 / 7,26	0,90%
<i>α</i> (°)	108,06* / 108,05	108,08 / 108,07	108,08 / 108,07	-0,02 %
<i>β</i> (°)	60,31* / 60,30	60,20 / 60,31	60,20 / 60,31	0,18 %
<i>γ</i> (°)	92,15* / 92,15	92,16 / 92,17	92,16 / 92,18	-0,01 %

Fonte: \*Adaptado de SANTOS (2022).

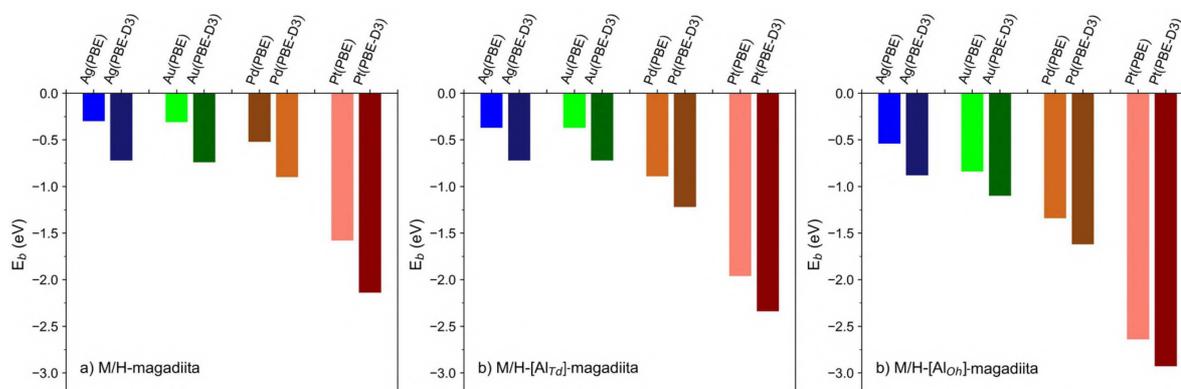
Nota-se também que a correção D3 não apresentou contribuição relevante nas posições otimizadas dos átomos únicos nas M/H-[Al]-magadiitas. A comparação PBE/PBE-D3 mostrou maior diferença nas Ag/H-[Al]-magadiitas (Figura 10a e 11a, respectivamente), onde M – superfície apresentou uma variação de até 0,2 Å. As demais estruturas apresentaram diferenças menores para ambos os funcionais. Assim, a análise qualitativa estrutural das M/H-[Al]-magadiita, em comparação com M/H-magadiita, independentemente de ter sido utilizada ou não a correção D3, permaneceu a mesma.

As energias de ligação ( $E_b$ ) para cada funcional foram mostradas graficamente na Figura 12. A Tabela 2 contém esses resultados (em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e eV), a diferença de energia entre PBE e PBE-D3 ( $\Delta E_b$ ), e o erro relativo ao funcional PBE, respectivamente. Foi possível observar que essas energias também diminuíram consideravelmente ao passar de M/H-magadiita para M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita, e para M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita, corroborando a análise das distâncias M – superfície descritas anteriormente.

Foi observada também uma diferença energética significativa ( $\Delta E_b$ ) em PBE e PBE-D3 para os sistemas de magadiitas Ag e Au/H, com erro relativo superior a 100%, pois nesses casos, os átomos únicos estavam mais distantes da superfície. Vale ressaltar que, com exceção da Au/H-magadiita, os funcionais levaram à uma mesma estrutura mais estável em cada sistema, e a correção D3 alterou muito pouco as distâncias M – superfícies. A inserção de platina na cavidade da H-magadiita produziu a energia de ligação mais baixa de todas as M/H-magadiita, com uma diferença relativa PBE/PBE-D3 de aproximadamente 35%.

Em relação aos materiais modificados com Al, cada  $\Delta E_b$  nas M/H-[Al]-magadiitas foi menor quando comparadas com os modelos de M/H-magadiitas. Nota-se que o átomo de Pt quimicamente adsorvido nas superfícies de H-[Al]-magadiitas gerou uma comparação PBE/PBE-D3 inferior a 20%. Como a análise estrutural dos sítios com a correção D3 não mostrou contribuição significativa para a ancoragem de cada átomo único, as energias de ligação sugerem que o funcional PBE-D3 pode superestimar as barreiras energéticas nos cálculos de migração metálica, como ilustrado na Figura 12 e na Tabela 2.

Figura 12 - Energias de ligação ( $E_b$ ) das superfícies de magadiitas: a) M/H-magadiitas, b) M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas c) M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 2 - Energias de ligação calculadas para M/H-magadiitas.

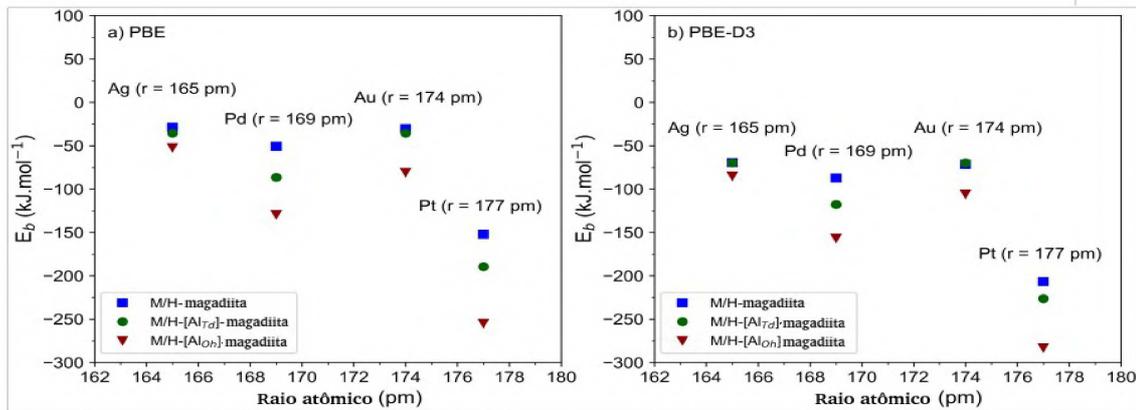
Sistema	$E_b$ PBE (kJ.mol <sup>-1</sup> / eV)	$E_b$ PBE-D3 (kJ.mol <sup>-1</sup> / eV)	$\Delta E_b$ (PBE-D3 – PBE) (kJ.mol <sup>-1</sup> / eV)	Erro Relativo ( $\Delta E_b$ /PBE)
Ag/H-mag.*	-28,77 / -0,30	-69,43 / -0,72	-40,65 / -0,42	141,29 %
Au/H-mag.*	-30,29 / -0,31	-71,16 / -0,74	-40,87 / -0,42	134,93%
Pd/H-mag.*	-50,64 / -0,52	-87,25 / -0,90	-36,61 / -0,38	72,30%
Pt/H-mag.*	-152,12 / -1,58	-206,57 / -2,14	-54,45 / -0,56	35,79%
Ag/H-[Al <sub>Td</sub> ]-mag.	-35,47 / -0,37	-69,72 / -0,72	-34,24 / -0,35	96,51%
Au/H-[Al <sub>Td</sub> ]-mag.	-35,55 / -0,37	-69,83 / -0,72	-34,28 / -0,36	96,42%
Pd/H-[Al <sub>Td</sub> ]-mag.	-86,28 / -0,89	-117,63 / -1,22	-31,35 / -0,32	36,34%
Pt/H-[Al <sub>Td</sub> ]-mag.	-189,52 / -1,96	-226,25 / -2,34	-36,73 / -0,38	19,38%
Ag/H-[Al <sub>Oh</sub> ]-mag.	-52,14 / -0,54	-85,08 / -0,88	-32,94 / -0,34	63,18%
Au/H-[Al <sub>Oh</sub> ]-mag.	-80,72 / -0,84	-105,81 / -1,10	-25,09 / -0,26	31,08%
Pd/H-[Al <sub>Oh</sub> ]-mag.	-129,27 / -1,34	-156,67 / -1,62	-27,40 / -0,28	21,20%
Pt/H-[Al <sub>Oh</sub> ]-mag.	-254,74 / -2,64	-282,87 / -2,93	-28,13 / -0,29	11,04%

Fonte: \* Adaptado de SANTOS (2022).

Uma correlação entre as energias de ligação ( $E_b$ ) e o raio atômico de todos os átomos individuais também pôde ser feita. Em geral, pode-se observar que quanto maior o raio atômico (por exemplo, de Ag a Pt), menor foia energia de ligação. A mesma tendência é observada para os funcionais PBE (Figura 13a) e PBE-D3 (Figura 13b), embora a correção D3 tenha evidenciado a diminuição dos valores de  $E_b$ . No caso dos modelos Au e Pt, embora os raios atômicos sejam muito próximos (174 pm e 177 pm, respectivamente), suas respectivas energias de ligação são muito diferentes entre si.

Assim, pode-se inferir que no caso da Pt/H-magadiita (Figura 9d), o tamanho do átomo metálico é grande o suficiente para que os anéis de silício da H-magadiita se comportem como um ligante multidentado, ou seja, o átomo único de platina interage com todos os oxigênios da cavidade simultaneamente, formando ligações do tipo quelato. Além disso, observa-se que o raio atômico do átomo de platina também favorece maior interação com sítios em superfícies aluminadas (Figuras 10d e 11d), formando as menores ligações químicas M – O nas estruturas mais estáveis, em comparação com outros sistemas.

Figura 13 - Correlação entre raio atômico e energia de ligação ( $E_b$ ) de magadiitas.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

### 5.1.1 Propriedades eletrônicas de M/H-[Al]-magadiita

Para uma melhor compreensão sobre o processo de estabilização dos metais na H-[Al]-magadiitas, calculou-se a diferença de densidade de cargas para cada um dos sistemas estudados. As imagens foram modeladas no software Xcrysden (KOKALJ, 1999), com *isovalue* igual a 0,003, adotando as cores verde e azul para indicar a aumento e diminuição na transferência de carga, respectivamente.

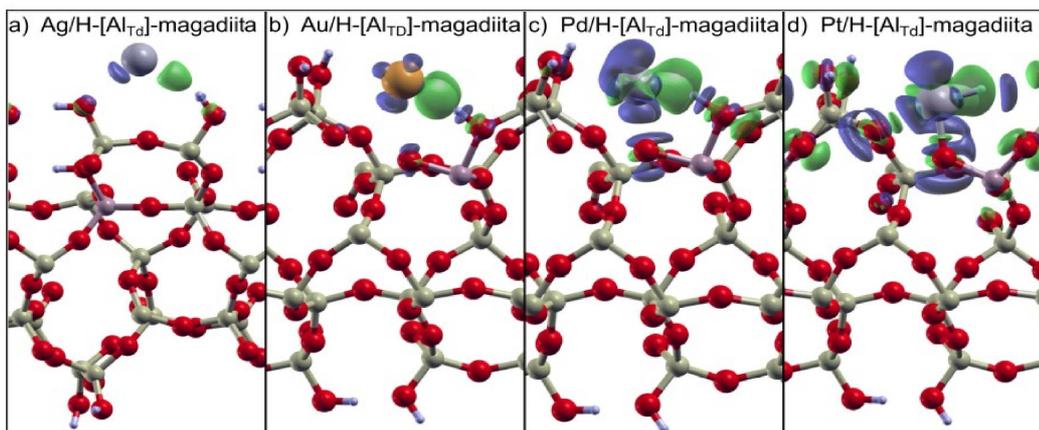
Quanto às interações de carga entre os átomos únicos (SACs) e a superfície de H-magadiita, SANTOS, 2022 reportou que, entre os modelos cujo os átomos estabilizaram próximo às hidroxilas do silanóis, quanto maior a distância M – OH menor será a transferência de carga e maior será a energia de ligação. Assim, a ordem crescente das distâncias M – OH foi: Ag < Au < Pd, as quais foram proporcionais ao tamanho da região de transferência de carga. A estrutura Pt/H-magadiita, por sua vez, se descreveu com a maior transferência de carga, relativo à sua posição coordenada nos sítios de cavidade.

No caso dos M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas (Figura 14), os tamanhos dos lóbulos foram maiores que aqueles observados nos modelos M/H-magadiitas (SANTOS, 2022). Novamente, as menores distâncias entre cada átomo e a superfície resultaram em uma maior transferência de carga nessas regiões, reforçando a observação de que o átomo de alumínio melhora a incorporação de cada espécie metálica. No entanto, a maior transferência de carga entre todas as estruturas foi observada nas M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas (Figura 15), devido à proximidade de cada átomo na superfície e do respectivo aumento na transferência de carga, dado pela

presença de um grupo aluminol.

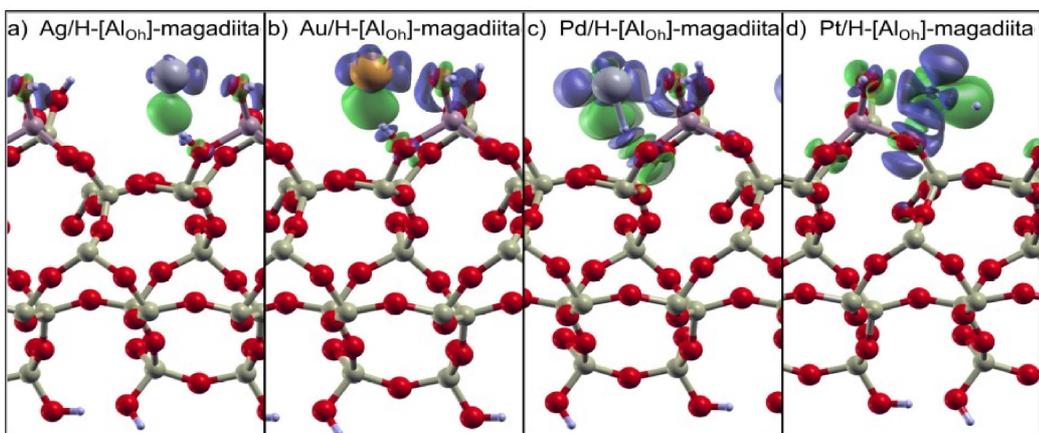
Comparando-se os modelos de M/H-magadiitas (SANTOS, 2022) e M/H-[Al]-magadiitas tem-se a seguinte ordem de transferência de densidade de carga: M/H-magadiita < M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas < M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas. Estes resultados também corroboraram a tendência observada nas energias de ligação (Tabela 2). Experimentalmente, a posição deste átomo de alumínio nos silicatos lamelares torna-o disponível para coordenar moléculas de água, formando sítios de geometrias octaédricas, quando o sólido é hidratado (BRINDLEY et al., 1969; LAGALY et al., 1975; SILVA et al., 2022). Para a dopagem metálica, o silicato é tratado na forma desidratada, portanto, um espaço ainda maior é encontrado ao redor do átomo de Al para acomodar os átomos únicos.

Figura 14 - Diferença de densidade de carga de M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas.



Fonte: Elaborada pela autora(2024).

Figura 15 - Diferença de densidade de carga de M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As cargas de Bader foram calculadas a fim de observar as mudanças decorrentes da presença átomo de Alumínio e dos sítios de interação com o metal. Inicialmente, foi realizado um estudo comparativo, entre todas as superfícies, das cargas de Bader de átomos que não interagiram com o átomo único, como átomos de Si, demais átomos de  $O_{(SiO_4 \text{ e } SiOH)}$ ,  $H_{(SiOH)}$  e Al (Tabela 3). Como era esperado, os valores permaneceram os mesmos para a maioria dos casos, e a carga do  $O_{SiOH}$  apresentou valores semelhantes em todas as estruturas: -1,95 (M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas), -1,96 (M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita) e -1,98 (M/H-magadiita), respectivamente.

Tabela 3 - Cargas de Bader calculadas em M/H-magadiita e M/H-[Al]magadiitas.

Átomo	M/H-mag.*	M/H-[Al <sub>Td</sub> ]-mag.	M/H-[Al <sub>Oh</sub> ]-mag.
Si	3,88	3,88	3,88
H <sub>SiOH</sub>	1,00	1,00	1,00
O <sub>SiO4</sub>	-1,94	-1,94	-1,94
O <sub>SiOH</sub>	-1,98	-1,96	-1,95
Al	-	3,00	3,00

FONTE: \*SANTOS (2022)

De acordo com Santos (2022), para os catalisadores M/H-magadiita houve mudança de carga nos átomos de oxigênio mais próximos das espécies metálicas ( $O_{O-M}$ ). Conforme analisado na diferença de densidade de carga, quanto mais forte for a interação O – M maior será a mudança na carga local desses átomos. As cargas  $O_{O-M}$  nos Ag/H-magadiitas e Au/H-magadiitas (-1,93) estão mais próximas da H-magadiita (-1,98), enquanto nos Pd e Pt/H-magadiitas, as cargas aumentaram para -1,79 e -1,78, respectivamente. As cargas Bader de Au, Ag e Pd estavam próximas de 0,0, mas Pt tinha uma carga de -0,32, causada pela interação de átomos de oxigênio na região da cavidade (Figura 9d).

No caso das M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas (Tabela 4), a carga do átomo  $H_{extra}$  foi de 1,00 para Ag e Au, com uma interação fraca (Figura 14a, b). Ao contrário, Pd/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita mostrou uma carga menor (0,44) no  $H_{extra}$  devido à transferência de carga mais forte (Figura 14c) e a respectiva carga nos catalisadores Pt (-0,11) foi indicada pelo processo de quimissorção (Figura 14d). As cargas de Bader calculadas nos átomos  $O_{O-M}$  também

reforçaram a ordem de interação O – M analisada anteriormente: de -2,06 (Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas) e -1,90 (Au/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas) para -1,86 (Pd/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas) e -1,65 (Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas). Conseqüentemente, os átomos únicos de Pd e Pt também mostraram que suas cargas foram afetadas pelo processo de dopagem (0,12 e 0,62, respectivamente).

Também foi realizada uma comparação das cargas de Bader entre os modelos de M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas e M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas (Tabela 5) e este resultado corroborou a interação preferencial de cada átomo único para os grupos aluminol. Como descrito anteriormente (Figuras 14 e 15), todas as espécies metálicas formaram a ponte extra O<sub>AlOH</sub> – M – H<sub>extra</sub>, levando a uma mudança nas cargas locais. Embora a carga no O<sub>AlOH</sub> no modelo Ag (-1,91) fosse semelhante à superfície pura (-1,95), ela aumentou para -1,81 (M = Au), -1,84 (M = Ag) e -1,86 (M = Pt). Contrariamente, as respectivas cargas para H<sub>extra</sub> diminuíram de 1,00 (M = Ag) a 0,61 (M = Au), 0,36 (M = Pd) e -0,15 (M = Pt), que é consequência da direção da transferência de carga em cada modelo.

Tabela 4 - Cargas de Bader nas M/H-[Al<sub>Td</sub>]magadiitas.

Atom	H-[Al <sub>Td</sub> ]-mag.	M = Ag	M = Au	M = Pd	M = Pt
H <sub>extra</sub>	1,00	1,00	1,00	0,44	-0,11
O <sub>O-Hextra</sub>	-2,00	-	-2,12	-1,69	-1,94
O <sub>O-M</sub>	-	-2,06	-1,90	-1,86	-1,87, -1,65
Metal	-	0,07	0,03	0,12	0,62

Tabela 5 - Cargas de Bader nas M/H-[Al<sub>Oh</sub>]magadiitas.

Atom	H-[Al <sub>Oh</sub> ]-mag.	M = Ag	M = Au	M = Pd	M = Pt
H <sub>extra</sub>	1,00	1,00	0,61	0,36	-0,15
O <sub>AlOH</sub>	-1,95	-1,91	-1,81	-1,84	-1,86
O <sub>OHextra</sub>	-2,00	-2,11	-1,76	-1,72	-1,94
O <sub>O-M</sub>	-	-1,91	-1,81	-1,84	-1,65
Metal	-	0,04	-0,06	0,17	0,62

Como análise adicional, as magnetizações totais (M<sub>Total</sub>) e os momentos magnéticos para cada sistema Ag e Au foram mostrados na Tabela 6. As magnetizações atômicas dos sólidos Pd e Pt foram iguais a zero. Como pode ser visto, embora o M<sub>total</sub> = 1,0 μ<sub>B</sub>, o momento magnético dos átomos individuais caiu de 0,179 μ<sub>B</sub> (M/H-magadiita) para 0,095 μ<sub>B</sub> (Ag/H-

[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita) e 0,098  $\mu_B$  (Au/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita), respectivamente. Além disso, as magnetizações atômicas dos átomos de oxigênio (O<sub>O-M</sub>) foram de 0,010  $\mu_B$  (M/H-magadiita) para 0,024  $\mu_B$  (Ag/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita) e 0,069 $\mu_B$  (Au/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita). Para H-[Al]-magadiitas, também foram observados pequenos valores de momentos magnéticos nos átomos de oxigênio ligados ao H<sub>extra</sub> (O<sub>OHextra</sub>). Portanto, os resultados mostraram que quanto maior a interação M - carga superficial, maior será a transferência de momento magnético de átomos individuais para átomos de oxigênio de H-magadiita e H-[Al]-magadiitas.

Tabela 6 - Momentos magnéticos totais de sistemas de Au- e Ag. (A unidade de todos os momentos magnéticos é  $\mu_B$ ).

Sistema	$M_{total}$	$M(Metal)$	$M(O_{O-M})$	$M(O_{OHextra})$
<b>Ag/H-mag.</b>	1,00	0,179	0,010	-
<b>Au/H-mag.</b>	1,00	0,179	0,010	-
<b>Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-mag.</b>	1,00	0,148	0,011	0,010
<b>Au/H-[Al<sub>Td</sub>]-mag.</b>	1,00	0,150	0,011	0,012
<b>Ag/H-[Al<sub>Oh</sub>]-mag.</b>	1,00	0,095	0,024	0,007
<b>Au/H-[Al<sub>Oh</sub>]-mag.</b>	1,00	0,098	0,069	0,006

A densidade de estados projetada (pDOS) foi calculada para identificar as contribuições de cada átomo na estrutura. Esta análise foi realizada para os funcionais PBE e PBE-D3 e, como esperado, comportamentos semelhantes foram observados em ambos os cálculos nos estados de valência e condução de cada sistema. Para este cálculo, quanto mais próximos os estados de valência estiverem da energia de Fermi, mais básico se torna o respectivo átomo/orbital.

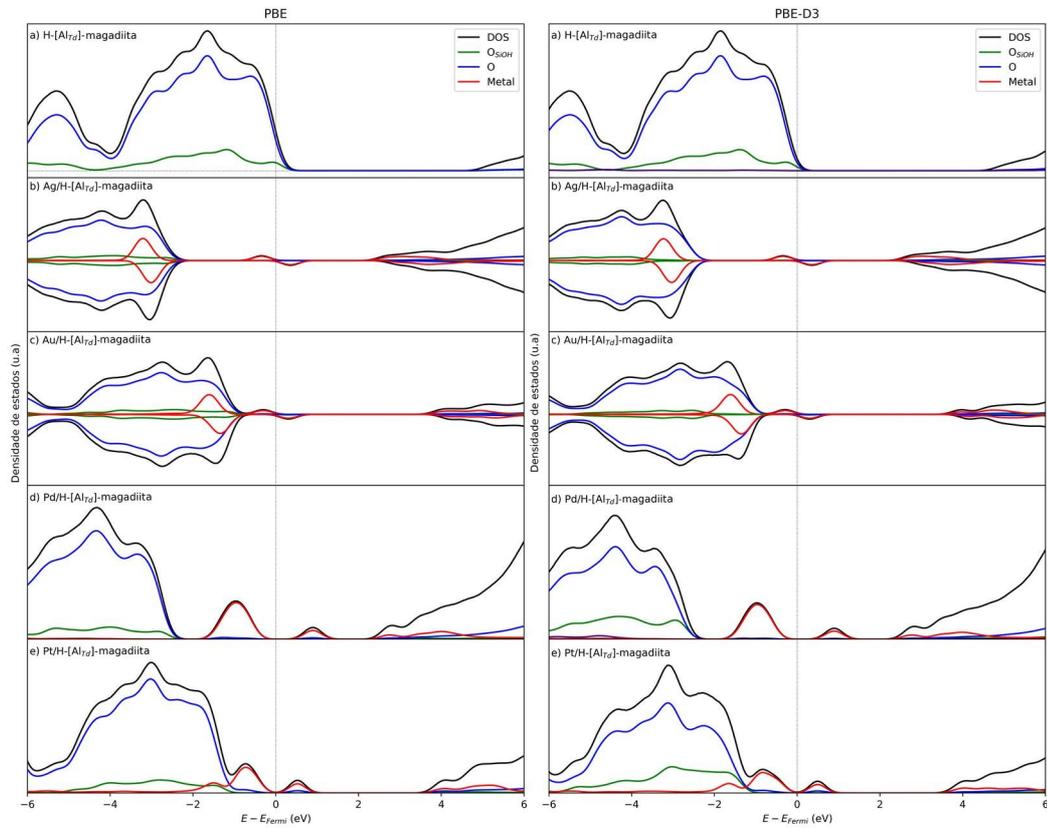
Conforme reportado por Santos (2022) para os sistemas M/H-magadiita, os átomos básicos de oxigênio da superfície foram atribuídos aos grupos hidroxila, semelhante ao que já foi relatado para Na-magadiita em camadas (KRYSIK et al., 2021; SILVA et al., 2023). Além disso, com a presença de átomos Au<sup>0</sup> e Ag<sup>0</sup>, alguns estados de valência foram incluídos à frente dos estados de valência da H-magadiita. Isso pode ser explicado devido às configurações  $s^1$ , onde o método de polarização de spin foi aplicado. No caso dos sistemas Pd e Pt (configurações  $d^{10}$  e  $d^9$ ), foi observado estados intermediários no mesmo nível energético dos estados de valência da superfície.

A partir desses resultados, uma análise comparativa foi realizada nos cálculos pDOS

para M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas (Figura 16) e M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas (Figura 17). Como já foi dito anteriormente, o alumínio oferece novos sítios para acomodar cada espécie metálica. Conseqüentemente, algumas interações na superfície aluminada minimizaram as energias dos estados de valência dos respectivos átomos únicos, mantendo-os mais próximos dos estados de valência dos átomos da superfície. Isto é perceptível, por exemplo, na dopagem em Au/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas (Figura 16c) e em Au/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas (Figura 17c). A mesma comparação nos modelos Pd e Pt leva a uma ligeira diferença entre H-magadiitas (SANTOS, 2022), H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas (Figura 16d e 16e) e H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas (Figura 17d e 17e), respectivamente.

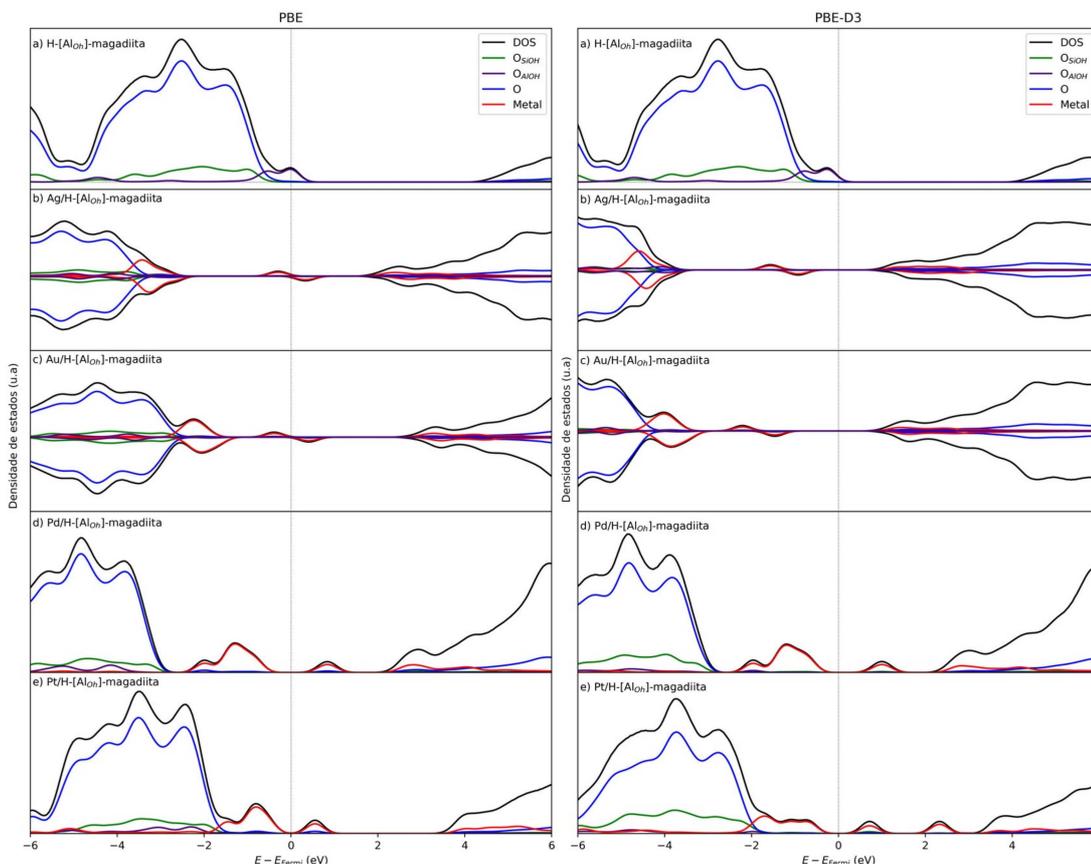
Além disso, é possível destacar no gráfico pDOS das H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas (Figura 17) que o átomo O<sub>AlOH</sub> é o sítio mais básico da superfície. Neste trabalho, este sítio é promissor e oferece o melhor modelo entre todos para acomodar os metais. Juntamente com as demais análises eletrônicas, os resultados sugerem que o sistema Pt/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita possui a melhor estabilidade metálica e esta estrutura pode ser útil para evitar o processo de sinterização.

Figura 16 - Densidade de estados projetada (pDOS) de sistemas M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita. A energia de Fermi foi definida como zero no eixo x.



Fonte: Elaborado pela autora(2024).

Figura 17 - Densidade de estados projetada (pDOS) de sistemas M/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita. A energia de Fermi foi definida como zero no eixo x.



Fonte: Elaborado pela autora(2024).

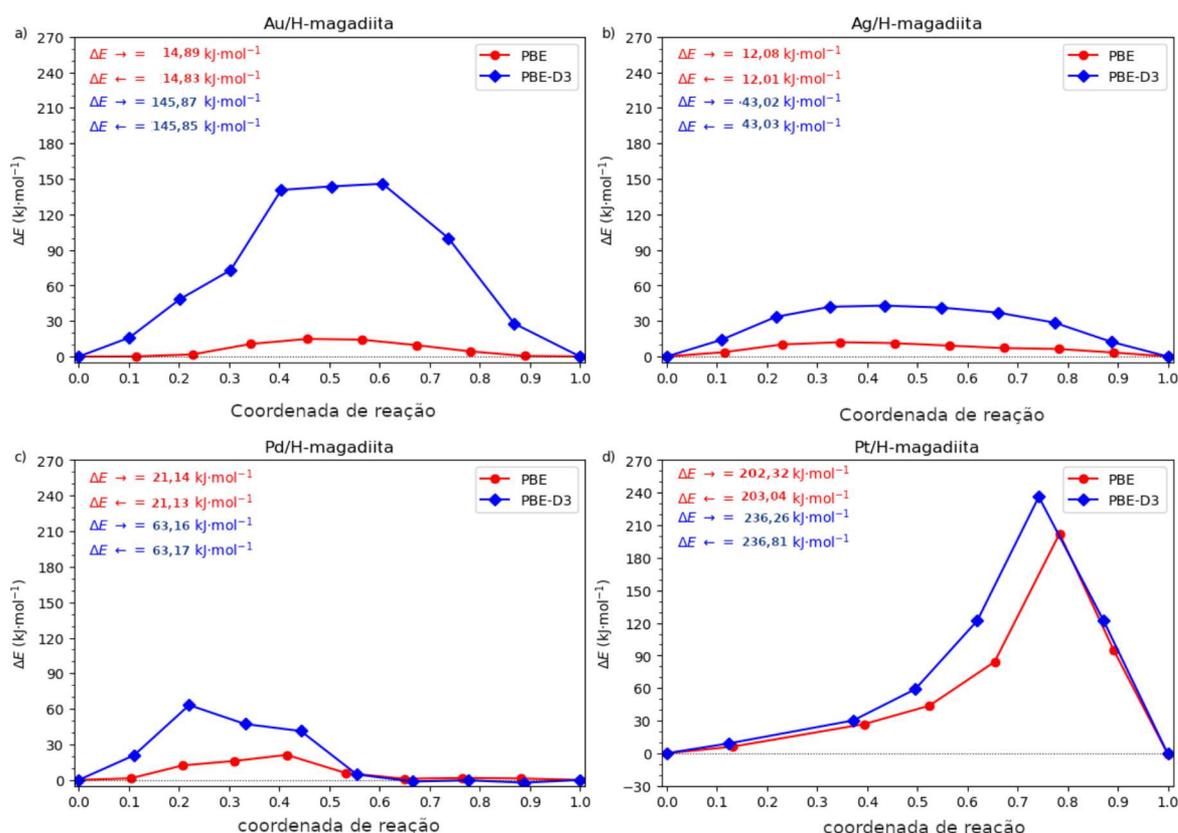
As barreiras energéticas de migração para todos os modelos de M/H-magadiita foram obtidas pelo cálculo CI-NEB afim de compreender a estabilidade metálica no sítio de interação, conforme mostrado na Figura 18. Para este cálculo, uma supercélula de  $2 \times 1 \times 1$  foi simulada para fornecer a migração dos sítios mais estáveis (reagentes) para seu respectivo outro sítio (produto), em sua célula unitária periódica ao longo do eixo x.

As estruturas dos reagentes, estados de transição e produtos são exibidas na Figura 19. Como pode ser visto, as barreiras energéticas dos materiais em Au/H-magadiita (Figura 18a), Ag/H-magadiita (Figura 18b) e Pd/H-magadiita (Figura 18c), foram próximas de  $14,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $12,00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $21,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, com o funcional PBE. Para estes modelos, o caminho de migração indicou uma barreira de pequeno valor, com probabilidade de sinterização, o que é indesejável para aplicações em catálise heterogênea. Além disso, o cálculo PBE-D3 sugeriu uma barreira energética muito maior para cada sistema ( $\Delta E \approx 145,0$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $43,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e  $63,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Ag, Au e Pd/H-magadiita, respectivamente).

Novamente, é importante destacar que as energias de ligação ( $E_b$ ) dos reagentes diminuíram consideravelmente com o DFT-D3, embora não tenha ocorrido alteração estrutural significativa. Assim, espera-se que quanto menor a energia de ligação, mais difícil será a remoção das espécies metálicas da superfície, ou seja, maior será a sua barreira de migração. No entanto, como a análise estrutural e eletrônica dos átomos únicos de Ag, Au e Pd sugeriu fisissorção com uma interação M – H-magadiita mais fraca, é questionável se a correção D3 é consistente com a reação de migração, uma vez que superestimou as energias.

Figura 18 - Energias de migração de sistemas M/H-magadiitas.

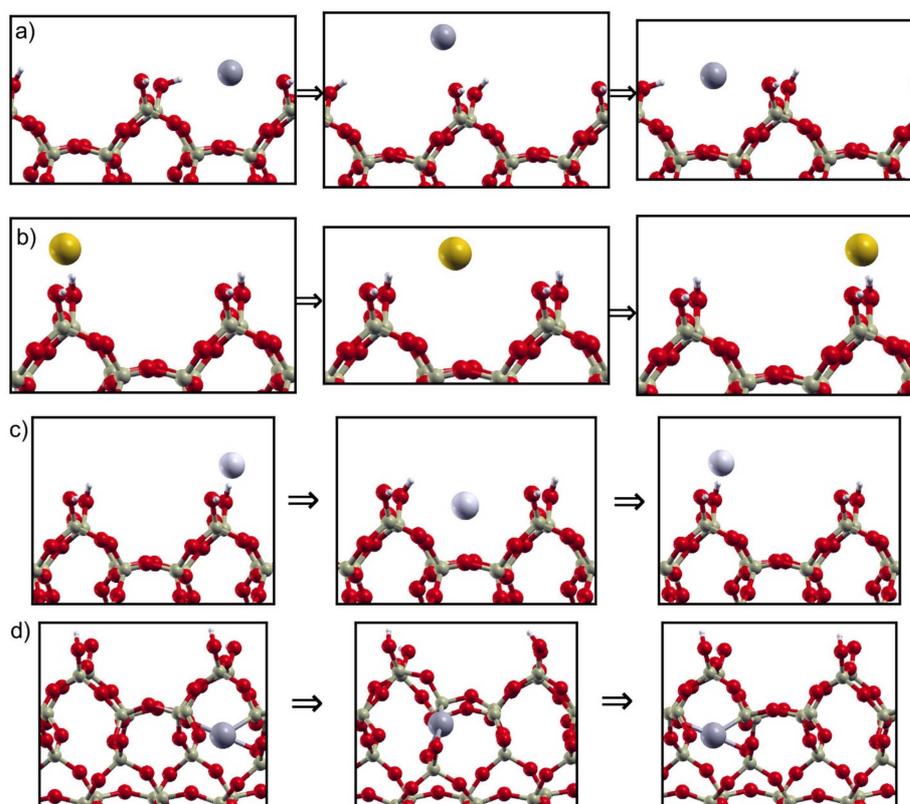


Fonte: SANTOS (2022).

O modelo de Pt/H-magadiita (Figura 18d), cujo sítio mais estável foi observado na cavidade, apresentou uma barreira de energia de aproximadamente  $203 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para PBE e  $236 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para PBE-D3. Como esperado, o átomo de platina foi o único capaz de se estabilizar na cavidade, e esta condição espacial impede a possibilidade de sinterização do metal na estrutura. O uso do PBE-D3 foi maior do que com o funcional PBE, mas as

diferenças foram menores (próximas a  $33,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), em comparação com os demais materiais. Estes resultados também corroboraram a diferença nas energias de ligação calculadas anteriormente ( $\Delta E_b$ ), uma vez que a Pt/H-magadiita é o sistema M/H-magadiita mais estável dentre os demais.

Figura 19 - Visão geral dos reagentes, estados de transição e produtos de reação de migração de M/H-magadiitas: a) Ag/H-magadiita, b) Au/H-mgadiita, c) Pd/H-magadiita, d) Pt/H-magadiita.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

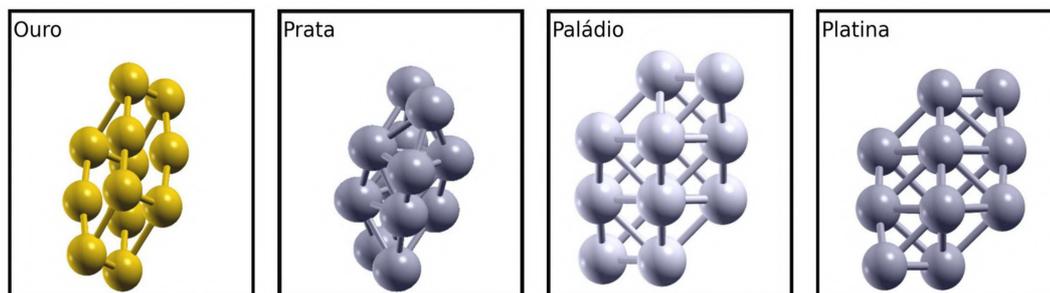
Assim, de acordo com os cálculos do CI-NEB, a maioria dos modelos M/H-magadiita, com exceção do Pt/H-magadiita (que permaneceu estável na cavidade), não conseguiu oferecer curvas energéticas que garantissem um posicionamento estável do metal de átomo único evitando a sinterização. Dessa forma, baseado no conjunto de análises estruturais apresentadas até aqui, torna-se preferencial a simulação de aglomerados metálicos em superfícies aluminadas de magadiita, que sugerem uma melhor acomodação do metal ao suporte. Todos os resultados apresentados até aqui foram publicados na revista *Surface Science* (DOI: 10.1016/j.susc.2024.122541 )

## 5.2 MODELOS DE $M_{12}/H-[Al]$ -MAGADIITA

A partir dos dois modelos estruturalmente diferentes, construídos e previamente analisados para as superfícies de  $M/H-[Al]$ -magadiitas ( $M/H-[AlTd]$ -magadiita e  $M/H-[Al_{Oh}]$ -magadiita), foram propostos modelos de *clusters* metálicos. A literatura destaca que, embora o cluster de  $Pt_{13}$  seja mais estável, a remoção de um único átomo, formando o cluster  $Pt_{12}$ , aumenta a atividade catalítica em aproximadamente 2,5 vezes. Essa variação no número de átomos provoca mudanças na geometria e/ou nas características dos sítios ativos do catalisador (IMAOKA et al., 2013). Dessa forma foram construídos modelos de *clusters* contendo 12 átomos metálicos ( $M_{12} = Ag, Au, Pd$  e  $Pt$ ) para as superfícies de  $H-[Al]$ -magadiitas.

O intuito é investigar um catalisador promissor para a reação de descarboxilação do ácido propanóico, visto que em trabalhos teórico-experimentais a presença de alumínio melhora significativamente as propriedades físico-químicas dos catalisadores de magadiita (LAGALY et al., 1975; MOURA, 2018). De acordo com os resultados apresentados anteriormente para os átomos únicos, é importante destacar que, como o uso de DFT-D3 não alterou significativamente, em termos de distâncias, os sítios mais estáveis dos sistemas  $Ag, Pd$  e  $Pt/H$ -magadiita, portanto os cálculos com DFT-D3 para os modelos  $M_{12}/H-[Al]$ -magadiita não foram realizados.

Inicialmente, os *clusters* ( $M_{12}$ ) foram modelados e otimizados (Figura 20) em uma caixa cúbica, a fim de estabilizar as ligações  $M-M$ . A Tabela 7 mostra as distâncias médias de ligação  $M-M$  de cada otimização. Os *clusters* de paládio e platina apresentaram menores distâncias de ligação  $M-M$  quando comparados aos de ouro e prata. Este resultado também está de acordo com a pesquisa de Nigam e colaboradores, os quais reportaram que as distâncias médias de ligação ( $M-M$ ) para os metais  $Pd$  e  $Pt$  são menores em comparação com os metais  $Ag$  e  $Au$  (NIGAM; MAJUMDER, 2021).

Figura 20 – Estruturas otimizadas dos *clusters* ( $M_{12}$ ).

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 7 - Comprimento médio de ligação (M-M) associado a otimização de geometria dos *clusters* (M = Au, Ag, Pd ou Pt).

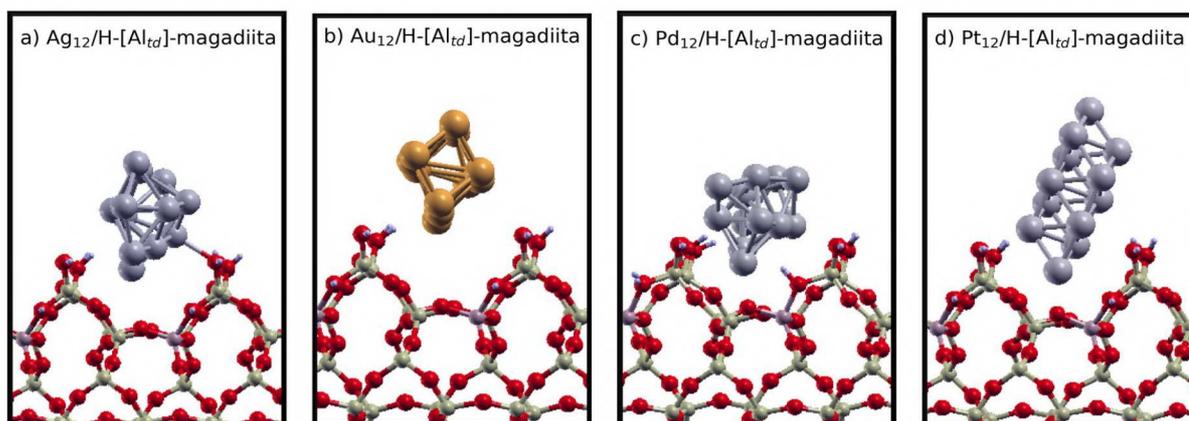
<i>cluster</i>	M-M/Å
Au <sub>12</sub>	2,54
Ag <sub>12</sub>	2,66
Pd <sub>12</sub>	2,45
Pt <sub>12</sub>	2,42

Em seguida, os *clusters* foram posicionados nas superfícies aluminadas a partir da posição dos átomos únicos dos modelos M/H-[Al]-magadiitas, formando agora os novos sistemas do tipo  $M_{12}/H-[Al_{Td}]$ -magadiita e  $M_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiita. Além disso, os *clusters* orientados em diferentes angulações (paralelo, perpendicular e inclinado para a superfície). Uma nova otimização se procedeu e, como era esperado, a geometria de cada *cluster* foi modificada após interagir com as superfícies. Essa característica demonstra a influência do suporte na geometria e estrutura eletrônica dos aglomerados metálicos (Ag, Au, Pd e Pt), comportamento esse também observado em aglomerados de metais nobres em suporte de alumina (NIGAM e MAJUMDER, 2021).

Como pode ser observado para o sistema  $M_{12}/H-[Al_{Td}]$ -magadiita (Figura 21), os *clusters* foram estabilizados próximos aos átomos de oxigênio de alumínio na superfície H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita. Isso já era esperado, pois foi previamente observado essa característica para os modelos de SACs M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas. No entanto, não foi observada a migração de proto para os *clusters* metálicos, algo que foi visto no modelo Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita (Figura 10). As menores distâncias do *cluster* e dos átomos da superfície estão mostradas na Tabela 8. Os catalisadores com Au e Ag mantiveram-se afastados, com distâncias de interação maiores

que 2,4 Å. Curiosamente, o sistema com paládio apresentou as menores distâncias  $M_{12}$ -Sup e  $M_{12}$ - $H_{\text{extra}}$ , ambas de 1,96 Å cada, sugerindo que este *cluster* apresenta uma maior interação com a superfície H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita.

Figura 21 - Modelos otimizados dos *clusters* metálicos nos sítios mais estáveis da superfície  $M_{12}$ /H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita ( $M_{12}$ = Au, Ag, Pd,Pt).



Fonte: elaborada pela autora (2024).

Tabela 8 - Parâmetros geométricos associados a otimização de geometria dos *clusters* metálicos nos sítios mais estáveis para o sistema  $M_{12}$ /H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita. A nomenclatura segue a Figura 21 (oxigênio ligado ao  $H_{\text{extra}}$ :  $M_{12}$ -O- $H_{\text{extra}}$ ; oxigênio em rede: O-Al; alumínio: Al; superfície: Sup; e próton extra na rede de silicato:  $H_{\text{extra}}$ ).

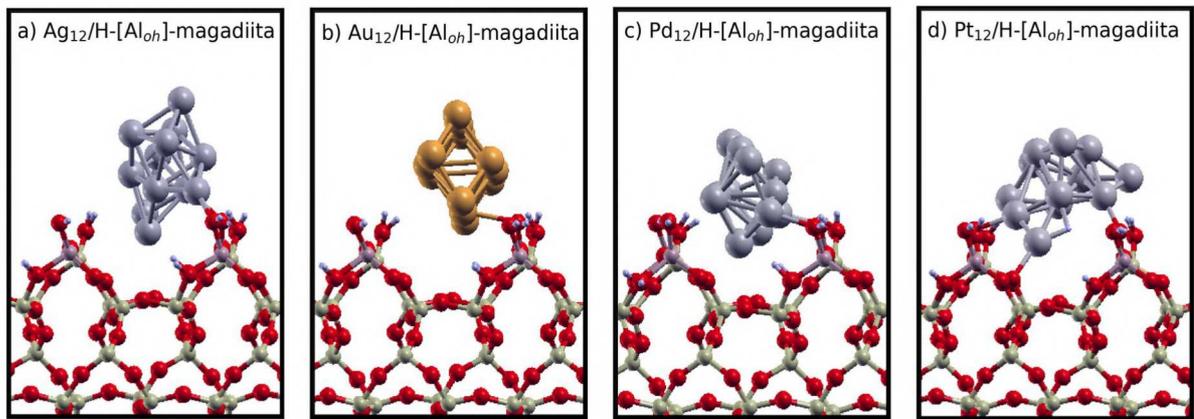
Estruturas	$M_{12}$ -O- $H_{\text{extra}}$ /Å	$M_{12}$ -O-Al/Å	$M_{12}$ -Al/Å	$M_{12}$ -Sup/Å	$M_{12}$ - $H_{\text{extra}}$ /Å
Au <sub>12</sub> /H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiita	4,39	4,60	5,40	2,45	2,91
Ag <sub>12</sub> / H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiita	3,70	3,19	4,27	2,57	3,80
Pd <sub>12</sub> / H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiita	2,87	2,24	3,32	1,96	1,96
Pt <sub>12</sub> / H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiita	3,27	2,25	3,33	2,25	3,86

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Quanto aos modelos de  $M_{12}$ /H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita, os átomos metálicos também se acomodaram próximos às hidroxilas ligadas ao átomo de alumínio, com as menores distâncias *cluster*-superfície escritas na Tabela 9. Comparando os sistemas M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita e

$M_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiiita, a platina se comportou de forma análoga aos dois casos. Um átomo de platina do *cluster* também capturou o próton de rede ( $H_{extra}$ ) e permaneceu a uma distância de 4,11 Å do oxigênio da superfície da  $H-[Al_{Oh}]$ -magadiiita (Figura 22d). Além disso, os *clusters* de Pd e Pt também apresentaram as menores distâncias com relação ao  $H_{extra}$ , sugerindo que estes *clusters* tiveram uma maior interação com a superfície  $H-[Al_{Oh}]$ -magadiiita, em comparação aos sistemas anteriores ( $M/H-[Al_{Td}]$ -magadiiita).

Figura 22 - Modelos otimizados dos *clusters* metálicos nos sítios mais estáveis da superfície  $M_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiiita ( $M_{12}= Au, Ag, Pd, Pt$ ).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 9 - Parâmetros geométricos associados a otimização de geometria dos *clusters* metálicos nos sítios mais estáveis para a superfície  $M_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiiita. A nomenclatura segue a Figura 22 (oxigênio da hidroxila do grupo aluminol: OH; oxigênio ligado ao  $H_{extra}$ : O- $H_c$ ; alumínio: Al; superfície: Sup e  $H_{extra}$ : próton extra (compensação) na rede de silicato).

Estruturas	$M_{12}-OH/\text{Å}$	$M_{12}-O-H_{extra}/\text{Å}$	$M_{12}-Al/\text{Å}$	$M_{12}-Sup/\text{Å}$	$M_{12}-H_{extra}/\text{Å}$
$Au_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiiita	2,24	3,58	5,27	2,24	2,91
$Ag_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiiita	2,36	4,08	3,77	2,36	2,49
$Pd_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiiita	2,15	3,30	3,34	2,15	2,46
$Pt_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiiita	2,05	4,11	3,43	2,05	1,65

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Entre os modelos estudados, as distâncias *cluster*-superfície para os *clusters* Pd<sub>12</sub> e Pt<sub>12</sub> foram menores em comparação com os *clusters* Ag<sub>12</sub> e Au<sub>12</sub> semelhante aos resultados mostrados por Nigam e Majumder (2021) para *clusters* de metais nobres. O Pd<sub>12</sub>/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita apresentou a menor distância com relação à superfície e ao próton de compensação (H<sub>extra</sub>) para o primeiro grupo de sistemas, diferindo da superfície de H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita em que Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita apresentou uma menor valor M<sub>12</sub> - H<sub>extra</sub>. Comparando os modelos de M<sub>12</sub>/H-[Al]-magadiitas, a protonação dos *clusters* metálicos pela superfície foi observada apenas na M<sub>12</sub>/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita. Assim, é possível dizer que a posição do átomo de alumínio em cada superfície influencia nas respectivas energias de adsorção e o comportamento de cada *cluster* em cada sítio mais estável.

Como análise adicional, a energia de adsorção dos *clusters* metálicos nas superfícies da H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiita e H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiita estão apresentadas na Tabela 10. Comparando as energias eletrônicas de adsorção dos sistemas observa-se que as energias dos sistemas contendo Pd e Pt são mais negativas em relação aos sistemas contendo Au e Ag, ou seja, a adsorção dos *clusters* contendo Pd e Pt são mais estáveis energeticamente. Essas observações corroboram os trabalhos teóricos reportados na literatura para *clusters* de metais nobres, como Au, Ag, Pd e Pt (NIGAM; MAJUMDER, 2021).

Deve-se destacar que os metais nobres apresentam configurações eletrônicas de valência diferentes. Consequentemente, a presença dos orbitais *d* disponíveis e a distribuição eletrônica para estes sistemas contribuem para a maior energia de adsorção observada para os *clusters* de Pd e Pt em comparação aos aglomerados de Au e Ag na superfície da H-[Al]-magadiitas.

Tabela 10 - Energia de adsorção (E<sub>ads</sub>, kJ.mol<sup>-1</sup>) dos sistemas M<sub>12</sub>/H-[Al]-magadiita.

<b>Superfície</b>	<b>E<sub>ads</sub> Au</b>	<b>E<sub>ads</sub> Ag</b>	<b>E<sub>ads</sub> Pd</b>	<b>E<sub>ads</sub> Pt</b>
H-[Al <sub>Td</sub> ]-magadiita	-45,59	-4,89	-127,78	-283,36
H-[Al <sub>Oh</sub> ]-magadiita	-85,31	-125,73	-225,30	-545,90

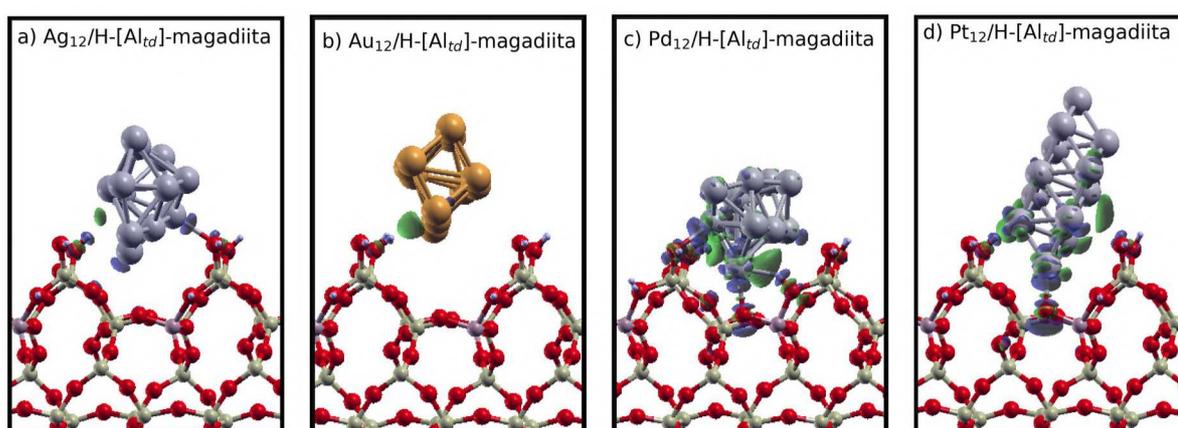
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.2.1 Propriedades eletrônicas de $M_{12}/H-[Al]$ -magadiitas

Os resultados da diferença de densidade de carga das  $M_{12}/H$ -magadiitas são ilustrados na Figura 23 e 24. As imagens foram modeladas no software xCrysden, com *isovalue* igual a 0,003, adotando as cores verde e azul para indicar a aumento e diminuição na transferência de carga, respectivamente. Este cálculo permite fazer inferências a respeito dos tipos de interações existentes entre *os clusters* metálicos e as superfícies. Ou seja, se as interações correspondem a uma quimissorção (presença de ligação química) ou uma fisissorção (interações eletrostáticas). Com base na análise estrutural anterior para os *clusters*, espera-se que quanto maior a distância  $M_{12} - OH$ , menor será a transferência de carga e maior será a energia de ligação.

Como pode ser visto na Figura 23, a ordem crescente das interações *cluster* – OH para a superfície  $M_{12}/H-[Al_{td}]$ -magadiita foi  $Ag_{12} < Au_{12} < Pd_{12} < Pt_{12}$ . Essa ordem também é proporcional ao tamanho dos lóbulos, assim como observado nos modelos de átomos únicos. A estrutura  $Pd_{12}/H-[Al_{td}]$ -magadiita apresentou o maior tamanho de lóbulo, e isso está relacionado à posição do *cluster* metálico próximo aos átomos de oxigênio, silício e alumínio simultaneamente.

Figura 23 - Diferença de densidade de carga de  $M_{12}/H-[Al_{td}]$ -magadiitas: a)  $Ag_{12}/H-[Al_{td}]$ -magadiita b)  $Au_{12}/H-[Al_{td}]$ -magadiita c)  $Pd_{12}/H-[Al_{td}]$ -magadiita d)  $Pt_{12}/H-[Al_{td}]$ -magadiita.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Conforme analisado anteriormente nos modelos de átomos únicos, as menores distâncias entre cada átomo do *cluster* e a superfície resultam em uma maior transferência de

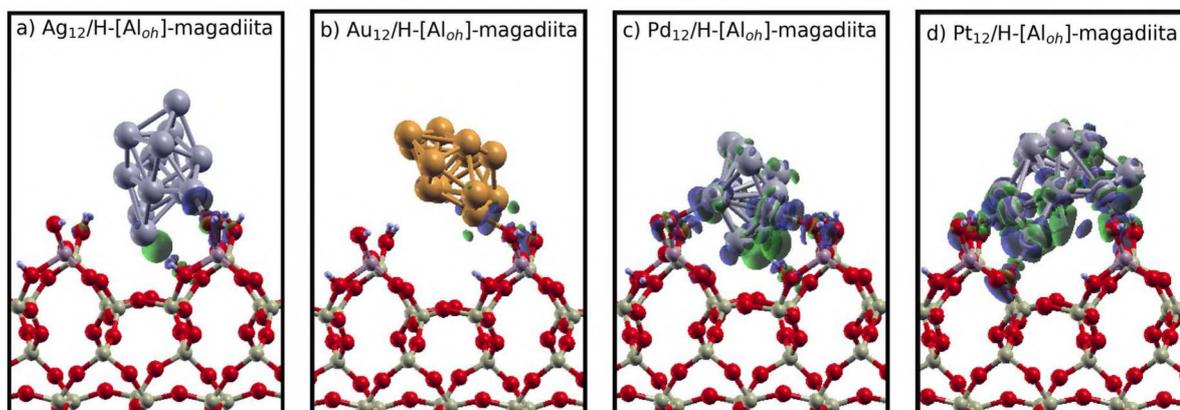
carga nessas regiões. Isso reforça a observação de que a presença do átomo de alumínio auxilia na incorporação de cada *cluster* metálico.

Nos modelos de  $M_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiitas (Figura 24), os tamanhos dos lóbulos foram maiores do que aqueles observados nos modelos de  $M_{12}/H-[Al_{Td}]$ -magadiitas (Figura 23). A interpretação geométrica dos sistemas  $H-[Al_{Oh}]$ -magadiitas foi complementada pelos cálculos eletrônicos de diferença de densidade de carga (Figura 24), que mostraram que os átomos dos *clusters* interagem fortemente com os átomos de oxigênio dos grupos aluminol/silanolato, como indicado pelo maior tamanho dos lóbulos. Quanto maior a distância  $M_{12}-OH$ ,  $M_{12}-O-H_{extra}$  e  $M_{12}-H_{extra}$  descritas na Tabela 9, menor a distribuição de carga observada. O tamanho dos lóbulos indicou que a ordem crescente de transferência de densidade eletrônica é a seguinte:  $Ag_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiita <  $Au_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiita <  $Pd_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiita <  $Pt_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiita. Este resultado foi confirmado pelas análises estruturais previamente discutidas, nas quais os *clusters* metálicos em  $M_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiita se estabilizam pelas hidroxilas do grupo aluminol.

Nota-se também que a transferência de densidade eletrônica observada para as superfícies da  $M_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiita (Figura 24) é maior quando comparada com as superfícies da  $M_{12}/H-[Al_{Td}]$ -magadiita (Figura 23). Os *clusters* de Pd e Pt apresentaram uma maior transferência de carga com grupos silanóis/silanolatos comparado aos *clusters* de Au e Ag. Esse resultado sugere a formação de uma ligação química entre os aglomerados e a superfície, indicando que os grupos aluminol/silanolato são os sítios mais reativos nas estruturas de  $H-[Al]$ -magadiitas. Entre os modelos apresentados neste trabalho, destaca-se o *cluster* de platina (Figure 22d), que, após a otimização da geometria, foi protonado pela superfície da  $H-[Al_{Oh}]$ -magadiita.

Essa observação também é consistente com os resultados de SANTOS (2022), que demonstraram que a transferência de carga entre a platina e os oxigênios circundantes foi mais intensa em comparação com outros sistemas de átomos únicos adsorvidos na superfície da  $H$ -magadiita. Nigam e Majumder (2021) também relataram que os *clusters* de  $Pd_{10}$  e  $Pt_{10}$  apresentaram ligações mais fortes com a superfície de alumina em comparação com os *clusters* de  $Au_{10}$  e  $Ag_{10}$ . Essas ligações resultaram em grandes transferências de elétrons, levando à polarização da densidade de carga superficial.

Figura 24 - Diferença de densidade de carga de Diferença de densidade de carga de  $M_{12}/H-[Al_{oh}]$ -magadiiitas: a)  $Ag_{12}/H-[Al_{oh}]$ -magadiiita b)  $Au_{12}/H-[Al_{oh}]$ -magadiiita c)  $Pd_{12}/H-[Al_{oh}]$ -magadiiita d)  $Pt_{12}/H-[Al_{oh}]$ -magadiiita



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os resultados dos cálculos de carga de Bader de  $M_{12}/H-[Al_{Td}]$ -magadiiita e  $M/H-[Al_{oh}]$ -magadiiita são encontrados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente. Foi mostrado na seção 5.2, que a maior contribuição para a estabilidade dos sistemas é proveniente da hidroxila do grupo aluminol (Figura 24). Dessa forma, estão mostradas nas tabelas a seguir apenas as cargas de Bader para os átomos de oxigênio e hidrogênio dos grupos aluminóis (AlOH) e silanóis (SiOH) mais próximos do *cluster*. Isto é, átomos de oxigênio e hidrogênio próximos da região de estabilização dos *clusters* na superfície.

Para descrever as cargas da Bader dos sistemas  $M_{12}/H-[Al_{Td}]$ -magadiiita foi usada a seguinte nomenclatura apresentada na Tabela 11: os átomos de oxigênio e hidrogênio que interagem com o átomo metálico do *cluster*, próximos do grupo silanol (SiOH) são descritos como ‘O-(HO-Si)’ e ‘H-(HO-Si)’; os átomos de oxigênio e hidrogênio próximos ao átomo de silício são também denominados como ‘O-(H<sub>extra</sub>-Al)’ e ‘H<sub>extra</sub>-(O-Al)’; o átomo de oxigênio ligado ao átomo de silício e alumínio (Si-O-Al-OH<sub>extra</sub>) é descrito como ‘O(Al-OH<sub>extra</sub>)’; e apenas um átomo metálico de cada *cluster* (Figura 23), interagindo com oxigênio da hidroxila do grupo silanol (SiOH) da superfície da  $H-[Al_{Td}]$ -magadiiita, foi denominado como ‘Metal’.

Tabela 11 - Cargas de Bader para a superfície da  $M_{12}/H-[Al_{td}]$ -magadiita.

Átomos	H-[Al <sub>td</sub> ]- magadiita	Ag <sub>12</sub> /H-[Al <sub>td</sub> ]- magadiita	Au <sub>12</sub> /H-[Al <sub>td</sub> ]- magadiita	Pd <sub>12</sub> /H-[Al <sub>td</sub> ]- magadiita	Pt <sub>12</sub> /H-[Al <sub>td</sub> ]- magadiita
Si	3,880	3,880	3,880	3,888	3,888
Al	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
H(HO-Si)	0,998	0,998	0,999	0,999	0,998
O(HO-Si)	-1,997	-1,987	-1,936	-1,967	-1,981
H <sub>extra</sub> (O-Al)	0,997	0,998	0,998	0,616	0,999
O(H <sub>extra</sub> -Al)	-2,037	-2,058	-2,060	-1,803	-2,074
O(Al-OH <sub>extra</sub> )	-1,929	-1,939	-1,940	-1,859	-1,831
Metal	-	0,008	-0,094	-0,003	0,065

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Os dados na Tabela 11 mostram que a presença dos metais não interfere nas cargas de Bader dos átomos de silício, alumínio, do hidrogênio ligado ao átomo de oxigênio e silício (H-O-Si) e do hidrogênio ligado ao alumínio. Nota-se que a presença do *cluster* influencia na mudança de carga do oxigênio próximo do átomo de silício (O-H-Si) e do átomo de oxigênio ligado ao alumínio, pois há alteração das cargas observadas para estes átomos. As cargas de Bader para o *cluster* de Ag<sub>12</sub> e Au<sub>12</sub>/H-[Al<sub>td</sub>]-magadiita foram mais próximas daquelas obtidas para a superfície da H-[Al<sub>td</sub>]-magadiita pura e as cargas nos modelos com Pd<sub>12</sub> e Pt<sub>12</sub> diminuíram significativamente. Este resultado também apresenta um acordo com os tamanhos dos lóbulos observados na Figura 23 (análise de diferença de densidade de carga) para estes sistemas.

Na Tabela 12 tem-se as cargas de Bader para o modelo  $M_{12}/H-[Al_{oh}]$ -magadiita. Os átomos de oxigênio e hidrogênio da hidroxila do grupo aluminol (AlOH) foram nomeados como '**O**(HO-Al) e '**H**(HO-Al)', respectivamente, e são átomos que interagem com o átomo metálico dos *clusters*. Os átomos de oxigênio e hidrogênio da hidroxila do silanol (SiOH) são também descritos como '**O**(HO-Si) e '**H**(HO-Si)', respectivamente. E por fim, a carga dos oxigênios (siloxanos) ligados aos átomos de silício (Si-O-Si) da superfície da H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita, mais próximos ao átomo metálico do *cluster*, denominados '**O**(Metal)'. As cargas de apenas um átomo metálico de cada *cluster* (Figura 24, que interage diretamente ao oxigênio da hidroxila próximo ao grupo aluminol) da superfície da H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita), foram

descritas como ‘**Metal**’.

Tabela 12 - Cargas de Bader para a superfície da  $M_{12}/H-[Al_{oh}]$ -magadiita.

Átomos	H-[Al <sub>oh</sub> ]- magadiita	Ag <sub>12</sub> /H-[Al <sub>oh</sub> ]- magadiita	Au <sub>12</sub> /H-[Al <sub>oh</sub> ]- magadiita	Pd <sub>12</sub> /H-[Al <sub>oh</sub> ]- magadiita	Pt <sub>12</sub> /H-[Al <sub>oh</sub> ]- magadiita
Si	3,880	3,880	3,880	3,879	3,879
Al	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
H(HO-Si)	0,996	0,998	0,997	0,999	0,996
O(HO-Si)	-1,940	-1,987	-1,936	-1,984	-1,932
H(HO -Al)	0,997	0,996	0,999	0,999	0,998
O(HO -Al)	-1,983	-1,929	-1,863	-1,878	-1,782
O(Metal)	-	-1,941	-1,936	-1,944	-1,889
Metal	-	0,225	0,125	0,105	0,370

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 12 para a H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita pode-se observar que a presença do *cluster* também não interfere nas cargas de Bader dos átomos de Si, Al e dos hidrogênios H-(HO-Si) e H-(HO-Al). Nota-se que a presença do *cluster* influencia apenas nas cargas dos oxigênios próximos ao átomo de silício O(OH-Si) e dos oxigênios próximos do aluminol O(OH-Al). As cargas de Bader para o *cluster* de Ag<sub>12</sub>/H-[Al]<sub>A</sub>-magadiita estão mais próximas das cargas obtidas para a superfície da H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita pura. Em contrapartida, observa-se que as cargas nos modelos com Au<sub>12</sub>, Pd<sub>12</sub> e Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita diminuíram. Este resultado está de acordo com os tamanhos dos lóbulos observados na Figura 24 (análise de diferença de densidade de carga) para este sistema e permite confirmar que houve uma transferência de carga capaz de alterar a carga local da valência desses átomos.

Logo, os resultados destas análises eletrônicas descritas, corroborado pela energia de adsorção e distâncias interatômicas, nos permite afirmar que nos sistemas Ag<sub>12</sub>/H-[Al]-magadiitas, Au<sub>12</sub>/H-[Al]-magadiitas e Pd<sub>12</sub>/H-[Al]-magadiitas tem-se um processo de interação de menor intensidade quando comparado com Pt<sub>12</sub>/H-[Al]-magadiitas, onde há indicação de quimissorção. Este resultado também mostrou que o alumínio forneceu condições estruturais para que os *clusters* se estabilizassem próximo ao sítio ácido, em vez de ancorar-se em

cavidades como no caso de Pt/H-magadiita. Além disso, ao comparar cada *cluster* metálico, a platina se destaca por sua capacidade de realizar quimissorção em Pt/H-[Al]-magadiitas (SANTOS, 2022).

A densidade de estados projetada (pDOS) foi calculada para identificar as contribuições de cada átomo na estrutura (Figura 25-26). É importante ressaltar que Au e Ag são metais de configuração de camada aberta ( $s^1$ ), o que torna necessário, cálculos com polarização de spin. No entanto, as magnetizações atômicas dos *clusters*  $Ag_{12}$ ,  $Au_{12}$ ,  $Pd_{12}$  e  $Pt_{12}$  são iguais a zero. Dessa forma, não houve diferença de configuração entre os spins *up* e *down* em cada caso.

Para as superfícies puras H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas (Figura 25) e H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas (Figura 26), foram observadas um caráter semicondutor devido à presença de um *gap* entre os estados ocupados e o nível de Fermi, com valores 4,8 e 4,0 eV, respectivamente. Nota-se que a presença do átomo de alumínio diminuiu o valor *gap* em comparação à H-magadita (5,5 eV, SANTOS, 2022). Além disso, sua posição foi capaz de alterar o *gap* em até 0,8 eV, comparando-se as superfícies aluminadas entre si.

De acordo com os cálculos de estrutura eletrônica discutidos acima, o alumínio oferece novos locais promissores para acomodar cada espécie de metal (átomo único e *cluster*). Consequentemente, as interações na superfície contendo Al minimizaram as energias dos estados de valência dos respectivos átomos metálicos, mantendo-os mais próximos dos estados de valência dos átomos da superfície.

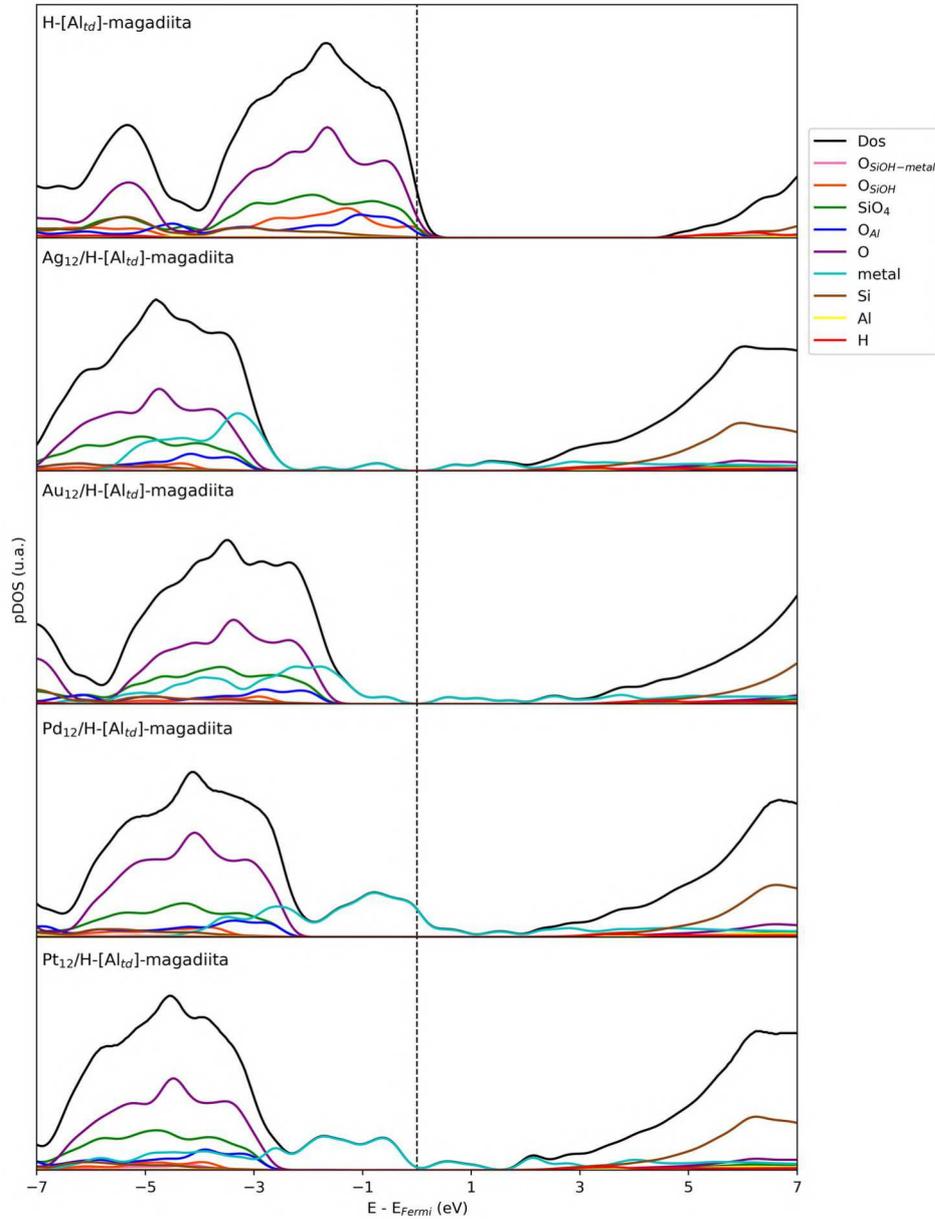
Comparando a distribuição dos estados entre os sistemas aluminados  $M_{12}/H-[Al_{Td}]$ -magadiita e  $M_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiita, não foi observada diferença significativa quanto à posição das bandas de valência e condução. De forma geral, ambos os modelos  $M_{12}/H-[Al_{Td}]$ -magadiitas (Figura 25) e  $M_{12}/H-[Al_{Oh}]$ -magadiitas (Figura 26) descrevem que, com a presença dos respectivos *clusters*, novas bandas de valência e condução são inseridas, relativo aos estados eletrônicos dos metais. Comparado com as análises dos átomos únicos (Figuras 16 e 17), essas bandas se encontram mais próximas da energia de Fermi e com maior intensidade.

Para os catalisadores de  $M_{12}/H-[Al_{Td}]$ -magadiita, *clusters* de  $Pd_{12}$  e  $Pt_{12}$  apresentaram maior intensidade nos estados de valência do metal e níveis energéticos mais afastados dos níveis das superfícies, quando comparados com os mesmos materiais contendo  $Ag_{12}$  e  $Au_{12}$ . Isso é resultado das maior interação *cluster*-superfície já observada nas análises eletrônicas anteriores de energia de adsorção e densidade de carga. Além disso, foi possível destacar no

gráfico pDOS para H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiitas (Figura 26), que o átomo O<sub>AlOH</sub> foi o sítio mais básico da superfície. Este sítio além de ser promissor, oferece o melhor modelo dentre os demais para acomodar metais. Juntamente com as demais análises eletrônicas, os resultados sugerem que o sistema Pt/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita possui a melhor estabilidade metálica .

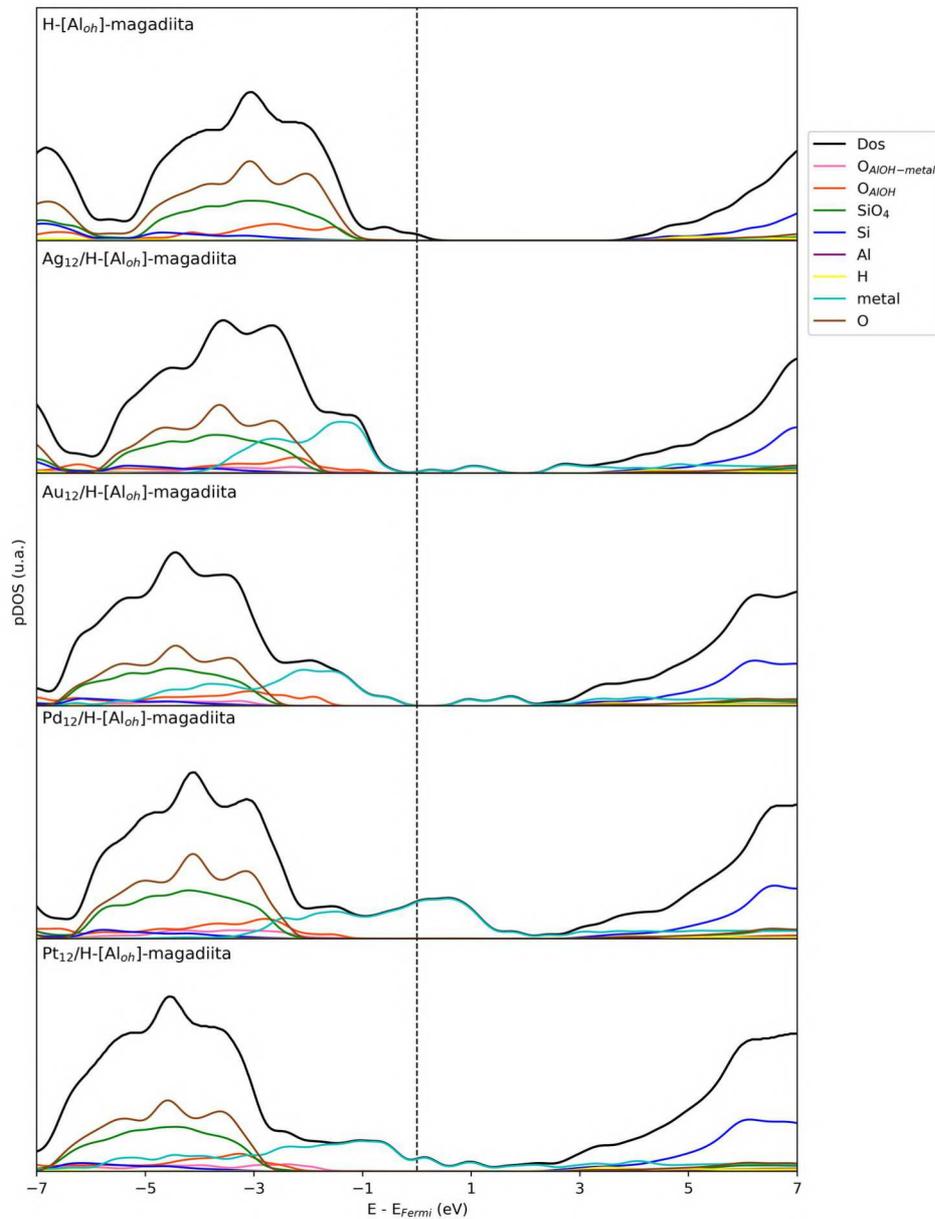
A proximidade entre os níveis de valência dos metais e os oxigênios caracteriza os sítios de adsorção nos sistemas M<sub>12</sub>/H-[Al]-magadiitas, confirmando os resultados de densidade de carga. Esses resultados mostraram que, quanto maior a proximidade entre os oxigênios e o metal, mais forte é a interação e a distribuição de cargas. O alumínio proporcionou uma melhoria estrutural significativa, especialmente para H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiitas, confirmando a melhor estabilidade e quimissorção observadas para Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita.

Figura 25 - Densidades de estados projetada para sistemas H-[Al<sub>td</sub>]-magadiiita: a) H-[Al<sub>td</sub>]-magadiiita b) Ag<sub>12</sub>/H-[Al<sub>td</sub>]-magadiiita c) Au<sub>12</sub>/H-[Al<sub>td</sub>]-magadiiita d) Pd<sub>12</sub>/H-[Al<sub>td</sub>]-magadiiita e) Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>td</sub>]-magadiiita.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 26 - Densidades de estados projetada para a) H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita b) Ag<sub>12</sub>/H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita c) Au<sub>12</sub>/H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita d) Pd<sub>12</sub>/H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita e) Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

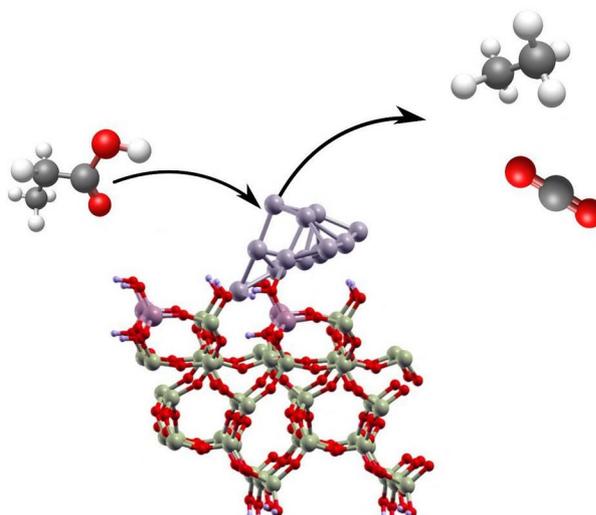
Diante das análises de sítios tanto nos modelos de átomos únicos quanto nos modelos de *clusters*, a simulação Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita ganhou maior notoriedade entre os demais. Ela se destacou ao combinar a posição do alumínio que oferece melhor acomodação dos metais (Al<sub>oh</sub>) com a espécie metálica de melhor acomodação à superfície (Pt<sub>12</sub>), resultando em menores energias de adsorção, maiores interações metal-superfície, maiores transferências de carga e maiores deslocamentos de níveis de valência dos sistemas. Assim, esse modelo foi

selecionado como o sólido mais promissor para realizar reações de descarboxilação, a qual é mostrada a seguir.

### 5.3 DESCARBOXILAÇÃO DO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH COM PT<sub>12</sub>/H-[AL]-MAGADIITA

Após as análises de todos os modelos de M/H-[Al]-magadiitas e M<sub>12</sub>/H-[Al] magadiitas descritos neste trabalho, a reação de descarboxilação foi simulada utilizando o sólido Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita, conforme a seguinte reação química global (Figura 27):  
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$$

Figura 27 - Descarboxilação ácido propanóico em etano e CO<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os estudos da estrutura geométrica e eletrônica (Bader, pDOS e densidade de cargas) para os sistemas de M/H-[Al]-magadiitas e M<sub>12</sub>/H-[Al]-magadiitas permitiram escolher o átomo de platina como um catalisador promissor para esta reação. Novamente, a literatura destaca que os catalisadores contendo *clusters* metálicos oferecem diversos sítios de superfície formados por combinações de múltiplos átomos metálicos e facilitam a adsorção e transformação de reagentes/intermediários específicos em reações catalíticas, como por exemplo, o catalisador de Pt<sub>13</sub>/TiO<sub>2</sub> em comparação a catalisadores de átomos únicos (PENG et al., 2021). Além disso, um dos fatores essenciais no estudo das aplicações catalíticas de *clusters* atômicos suportados é a forte interação entre os metais com o suporte, pois afeta a geometria e a estabilidade dos *clusters* atômicos suportados, devido à

transferência de carga entre suportes e *cluster*. Dessa forma, com base nos resultados apresentados neste trabalho, foi escolhido o modelo de *cluster* Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita para atuar como catalisador na descarboxilação do ácido propanóico.

A estrutura deste modelo foi mostrada na Figura 22d. Conforme anteriormente discutida, existe uma forte interação entre o *cluster* de platina com a superfície H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita (Figura 22d), em que foi observado que um átomo de platina do *cluster* captura o próton extra (H<sub>extra</sub>) e permanece a uma distância de 4,11Å do oxigênio da superfície da H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita. Além disso, entre todos os modelos, Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita apresentou a menor distância M<sub>12</sub>-OH/Å (Tabela 10) indicando uma maior interação com o oxigênio do grupo aluminol (AlOH).

O ácido propanóico é uma das moléculas de ácido graxo mais simples, contendo ligações C=O, O-H e C-C. Ele já foi selecionado na literatura como molécula protótipo para o estudo da descarboxilação de ácidos graxos em catalisadores suportados, com o objetivo de identificar os sítios ativos responsáveis pela descarboxilação deste ácido em catalisadores de platina (FU e MEI, 2021). O estudo da reação de descarboxilação de ácidos carboxílicos utilizando silicatos lamelares ainda não foi relatado na literatura. No entanto, inspirados em um trabalho experimental que demonstrou que catalisadores de Pt suportados apresentaram alto desempenho na descarboxilação de ácido esteárico em hidroxiapatita (HAP), com uma conversão de 64% e um rendimento de 61,3% para heptadecano, além de estudos teóricos que investigaram a descarboxilação do ácido propiônico em diferentes sítios de superfície, incluindo HAP(001), Pt(111), Pt(211), nanoaglomerado de Pt<sub>13</sub> suportado por HAP(001) e a interface Pt<sub>13</sub>/HAP(001) (FU e MEI, 2021), foi possível identificar as etapas do mecanismo de descarboxilação do ácido carboxílico em catalisadores de Pt suportados por magadiita.

Para simular a reação de descarboxilação do ácido propanóico com magadiitas, foi proposta uma sequência de reações, que foram investigadas pelos cálculos CI-NEB. O mecanismo sugerido para a reação global  $C_2H_5COOH_{(g)} \rightarrow CH_3CH_3_{(g)} + CO_{2(g)}$  bem como as etapas de (E 1-9) estão descritos a seguir. As geometrias otimizadas para cada etapa (E1-E9) e o perfil energético estão mostradas na Figuras 28, respectivamente.

Na primeira etapa (E1) da descarboxilação ocorre a adsorção da molécula de ácido propanóico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH) sobre a superfície da Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita. Nela, a molécula foi posicionada de maneira a permitir liberdade de movimento, possibilitando sua interação com qualquer átomo presente no *cluster*. É importante reforçar que na etapa de adsorção do *cluster*

de platina na superfície de H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita houve captura do próton extra (H<sub>extra</sub>) da superfície da magadiita pela espécie metálica. Quanto ao ácido, uma quimissorção também ocorre, formando a ligação O<sub>ácido</sub> – Pt<sub>12</sub>.

A etapa E2, por sua vez, parte-se da adsorção anterior para a clivagem da ligação O-H do ácido propanóico na superfície da Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita. Como produto têm-se o intermediário propionato (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO\*), o qual está adsorvido no *cluster* de platina juntamente com o hidrogênio proveniente da quebra da ligação O-H do ácido propanóico. Além disso, há formação da molécula de H<sub>2</sub>\*<sub>(g)</sub>, aqui representada como H<sub>2</sub>(baixo), proveniente do hidrogênio da molécula com o próton da superfície já capturado pela platina na etapa anterior. Essa nomenclatura foi definida porque ambos os átomos de hidrogênio se encontram ligados no mesmo átomo de platina, que está localizado na parte mais inferior do *cluster*. Assim, o produto formado será C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO-[H<sub>2</sub>(baixo)-Pt<sub>12</sub>]/sup, onde as distâncias de ligação H – Pt são iguais a 0,96Å.

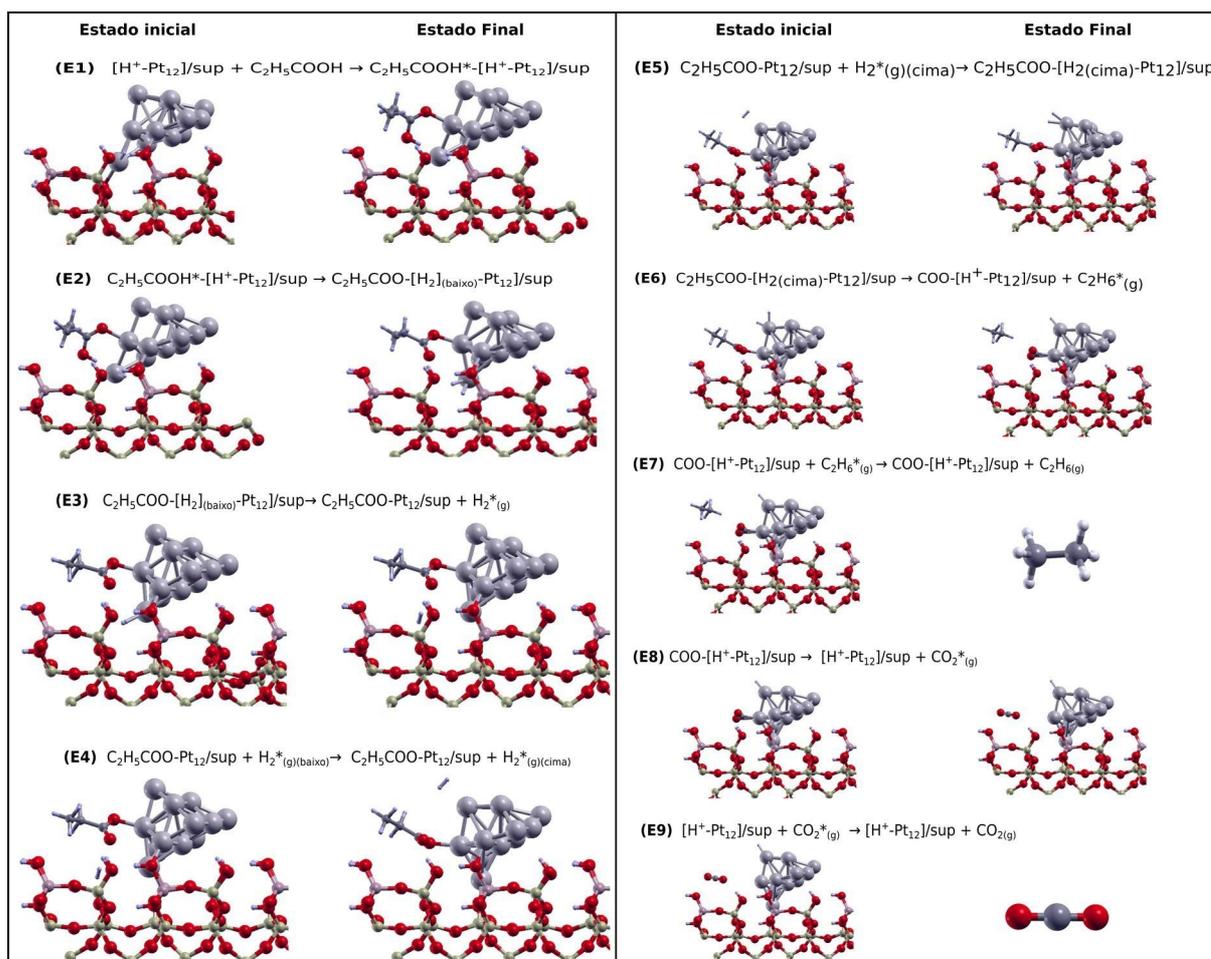
Na E3 ocorre a saída da molécula H<sub>2</sub>(baixo) que estava adsorvida na platina, formada na etapa E2. Nessa etapa, as energias da reação envolvem quebra de ligação H–Pt e o afastamento da molécula de hidrogênio do aglomerado metálico. Na quarta etapa (E4) ocorre a difusão do H<sub>2</sub>\*<sub>(g)</sub> (H<sub>2</sub>\*<sub>(baixo)</sub> → H<sub>2</sub>\*<sub>(cima)</sub>) sobre a superfície Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita, próximo a um átomo de platina localizado na parte superior do *cluster*. Essa migração é crucial pois, com a clivagem da molécula de H<sub>2</sub>\*<sub>(g)</sub> (E3), o hidrogênio se encontra disponível para se estabilizar em outros sítios de platina que favorecem especialmente a formação dos produtos das etapas seguintes. Importante ressaltar que o hidrogênio da superfície capturado pela platina foi exatamente o próton de rede (H<sub>extra</sub>), o qual é encontrado em superfícies aluminadas como neutralizador da carga total.

Na sequência, a etapa E5 descreve a dissociação do H<sub>2</sub>(g) sobre a superfície Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>oh</sub>]-magadiita, em um novo sítio de platina. De acordo com a literatura, em um estudo teórico de estruturas eletrônicas, verifica-se que é comum a adsorção e dissociação de moléculas de hidrogênio em aglomerados de platina, de forma que a adsorção é desencadeada por um único átomo de Pt do *cluster* que facilita a dissociação da molécula de H<sub>2</sub> (HUDA; KLEINMAN, 2006).

Com os hidrogênios das etapas anteriores estabilizados em novas posições, a reação em E6 mostra a clivagem da ligação C-C por um átomo de hidrogênio do H<sub>2</sub>\*<sub>(cima)</sub> formando o sistema COO-[H<sup>+</sup>-Pt<sub>12</sub>]/sup e a molécula de etano. A dessorção do etano é realizada na etapa

E7. Uma vez que o alcano foi eliminado, resta para o sistema  $\text{COO}^-[\text{H}^+-\text{Pt}_{12}]/\text{sup}$  formar a molécula de  $\text{CO}_2$  na reação (E8), que em seguida se desorve do aglomerado de platina como produto final da catálise (E9).

Figura 28 - Etapas da descarboxilação ácido propanóico: sup =  $\text{H}^-[\text{AlO}_h]$ -magadiita e (\*) = espécie adsorvida.

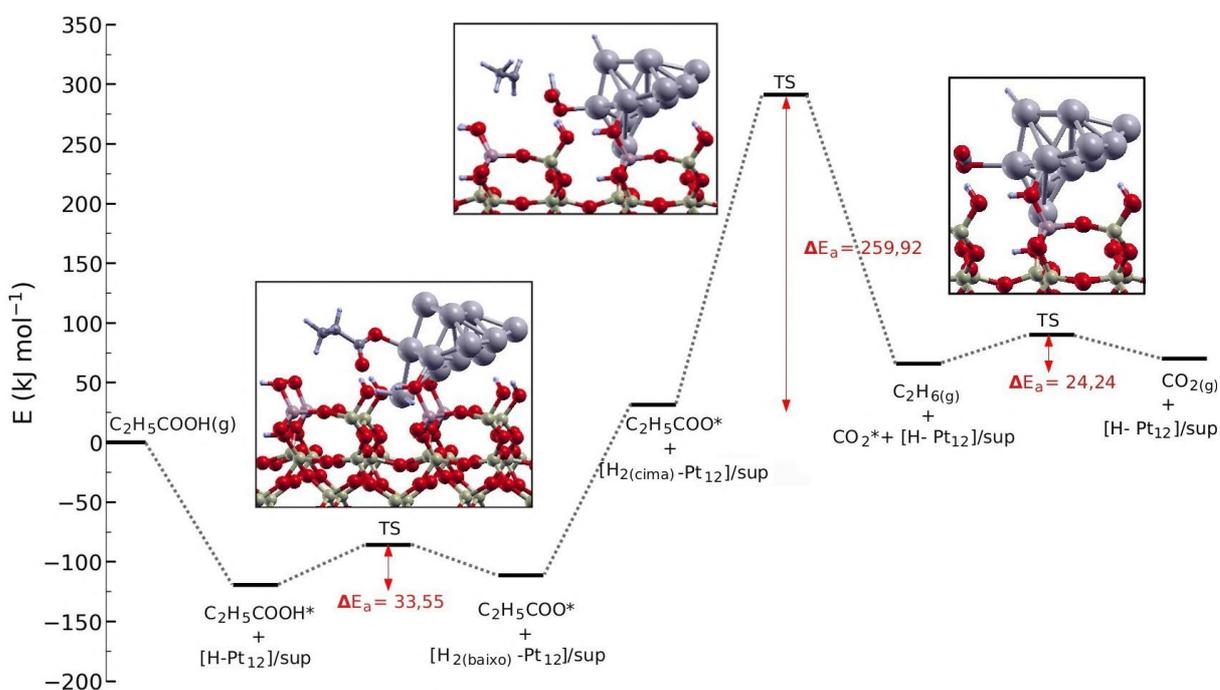


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O perfil energético da reação de descarboxilação de cada etapa descrita acima está representado na Figura 29. A energia de cada reação foi calculada como a diferença total de energia entre o estado final e o estado inicial. As barreiras de ativação de ida e volta foram definidas como a diferença energia entre o estado inicial (reagente) e o estado de transição (TS), e entre o estado final (produto) e o estado de transição (TS), respectivamente. Todos os cálculos foram realizados com o método CI-NEB com nove imagens intermediárias ao longo dos caminhos de reação entre os estados inicial e final. Para a reação global

( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3_{(g)} + \text{CO}_2_{(g)}$ ), o valor da energia de reação calculado por DFT foi de  $-27,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto que o valor obtido usando  $\Delta H^\circ_{\text{formação}}$  da literatura foi de  $-21,81 \text{ kJ mol}^{-1}$  (LIDE, 2009).

Figura 29 - Perfil de energético da reação de descarboxilação do ácido propanóico na superfície de  $\text{Pt}_{12}/\text{H}-[\text{AlO}_h]$ -magadiita calculado por DFT.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A figura 29 destaca que as primeiras etapas, referentes à adsorção do ácido (E1) e produção do  $\text{H}_2^*$  (baixo) (E2), abaixaram as energias do sistema, com uma clivagem da ligação OH do ácido propanóico (TS) de  $33,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Por outro lado, houve um aumento de energia para realizar a migração do  $\text{H}_2^*$  (baixo), o qual foi necessário para favorecer as etapas seguintes. Com isso, a formação do etano produziu uma barreira de  $259,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Isso pode ser justificado ao conjunto de mudanças químicas envolvidas, as quais necessitam de muita energia: 1) transferência de hidrogênio do  $\text{H}_2^*$  (cima) adsorvido na platina para o grupo alquila, 2) quebra de ligação C-C e 3) formação de uma nova ligação C=O. Portanto, a formação do etano a partir do catalisador  $\text{Pt}_{12}/\text{H}-[\text{AlO}_h]$ -magadiita ocorre de forma mais lenta em relação aos demais processos da catálise. Importante destacar que trabalhos semelhantes da literatura mostram que a formação de etano a partir de ácido propanóico envolve barreiras de alta energia ( $> 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), mas que a combinação *cluster*-superfície se torna mais efetiva para a catálise quando

comparado com o suporte puro ou com o aglomerado metálico isolado (FU e MEI, 2021). Como uma última etapa, a barreira para a formação de  $\text{CO}_2$  foi de  $24,24 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indicando que a reação é cineticamente mais rápida, uma vez que foi realizada somente a quebra da ligação  $\text{CO}_2\text{-Pt}$ .

Nota-se, portanto, que o catalisador bifuncional  $\text{Pt}_{12}/\text{H-}[\text{Al}_{\text{OH}}]\text{-magadiita}$ , é um material promissor para a reação de conversão do ácido propanóico em etano e  $\text{CO}_2$  por algumas razões. Primeiramente, a presença do alumínio melhora a capacidade de acomodação de átomos metálicos, quando comparado com H-magadiitas. Além disso, a posição do alumínio no aluminol (H- $[\text{Al}_{\text{OH}}]\text{-magadiita}$ ) foi o sítio que melhor estabilizou o *cluster* de platina, promovendo as menores as energias de adsorção. Por fim, a existência de um próton compensador de carga na rede ( $\text{H}_{\text{extra}}$ ), capturado pela platina, foi crucial para formação de  $\text{H}_2^*_{(\text{g})}$ , que se tornou um reagente importante na produção do etano e  $\text{CO}_2$ .

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Novos modelos de magadiita ácida, modificados com o átomo de alumínio, M/H-[Al]-magadiitas e  $M_{12}$ /H-[Al]-magadiitas foram propostos e construídos por cálculos DFT. Para os SACs, a distribuição de energia nos testes de sítios mostrou que, de forma geral, a inserção do átomo de alumínio nas superfícies aluminadas favoreceu a acomodação do metal, em comparação aos modelos M/H-magadiita. Os átomos de metálicos se mantiveram entre  $O_{SiOH}$  e  $H_{extra}$  para M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiitas, e entre  $O_{AlOH}$  e  $H_{extra}$  para M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas. As menores distâncias entre Metal-superfície foram observadas nas superfícies contendo a presença dos grupos aluminol, M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas.

Os cálculos de diferença de densidade de carga e as energias de ligação confirmaram que a ordem crescente da transferência de carga é  $Ag < Au < Pd < Pt$ . Sólidos com Ag e Au apresentaram maiores distâncias Metal-superfície e menores energias de ligação em comparação aos sistemas Pd e Pt. Por outro lado, a interação dos átomos metálicos de Pd e Pt nas superfícies aluminadas, em especial H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiitas, produziu uma quimissorção com o  $H_{extra}$ . Tais observações foram corroboradas nas descrições eletrônicas, tanto as mudanças nas carga de Bader e magnetização atômica (modelos Ag e Au), quanto as posições dos estados de valência e condução no pDOS.

Quanto à comparação de funcionais PBE e PBE-D3, os modelos mais estáveis não mostraram diferença estruturais significativas, embora a correção D3 superestimou os valores das energias de ligação em até  $55 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Por consequência, as barreiras de migrações metálicas em M/H-magadiitas também foram superestimadas com o PBE-D3, ao passo que o funcional PBE sugeriram possível sinterização nos SACs. Assim, é questionável o uso da correção D3 para os sistemas analisados aqui.

Em suma, entre os modelos de átomos únicos construídos, todos os cálculos estruturais e eletrônicos indicaram que a H-[Al]-magadiita tem as melhores condições para acomodar as espécies metálicas em comparação com a H-magadiita. Assim, ao analisar os modelos contendo *clusters* metálicos, os testes de ancoragem nos sistemas  $M_{12}$ /H-[Al]-magadiitas revelaram uma tendência de adsorção próxima ao átomo de oxigênio do sítio ácido, confirmando as condições estruturais favorecidas pelo alumínio.

Similar aos modelos de átomos únicos, a platina se destacou por sua capacidade de realizar quimissorção em  $Pt_{12}$ /H-[Al]-magadiitas. Além disso, a presença dos *clusters*

metálicos provocaram uma diminuição na carga de Bader dos oxigênios da hidroxila dos grupos aluminol na superfície de magadiita, confirmando as respectivas diferenças observadas no cálculo de densidade de carga. Foi observado que os sistemas  $\text{Ag}_{12}/\text{H}-[\text{Al}]$ -magadiitas,  $\text{Au}_{12}/\text{H}-[\text{Al}]$ -magadiitas e  $\text{Pd}_{12}/\text{H}-[\text{Al}]$ -magadiitas apresentaram menor interação *cluster*-superfície em comparação à  $\text{Pt}_{12}/\text{H}-[\text{Al}]$ -magadiitas, que obteve as maiores transferências de densidade eletrônica e de cargas de Bader.

Em relação à análise de pDOS, a inserção dos respectivos *clusters* gerou novas bandas de valência e condução mais próximas da energia de Fermi, caracterizadas por estados eletrônicos dos metais. Entre os modelos  $\text{M}_{12}/\text{H}-[\text{Al}_{\text{Td}}]$ -magadiita e  $\text{M}_{12}/\text{H}-[\text{Al}_{\text{Oh}}]$ -magadiita não foi observada diferença significativa quanto à distribuição das bandas de valência e condução. O átomo de oxigênio ( $\text{O}_{\text{AlOH}}$ ) foi o sítio mais básico da superfície, ou seja, corresponde ao melhor sítio dentre os demais para acomodar metais, logo, a proximidade entre os níveis de valência dos metais e os respectivos oxigênios caracterizou os melhores sítios de adsorção nos sistemas  $\text{M}_{12}/\text{H}-[\text{Al}]$ -magadiitas.

A superfície  $\text{H}-[\text{Al}_{\text{Oh}}]$ -magadiita comparada com a  $\text{H}-[\text{Al}_{\text{Td}}]$ -magadiita favoreceu a uma maior transferência de densidade eletrônica para os *clusters* devido à presença da hidroxila do grupo aluminol nas superfícies. Por todas as análises dos modelos dos átomos únicos e *clusters* metálicos, conclui-se que o modelo de  $\text{Pt}_{12}/\text{H}-[\text{Al}_{\text{Oh}}]$ -magadiita foi o modelo escolhido como mais promissor para a reação de descarboxilação. Através de um conjunto de nove reações elementares, foi possível estudar os seguintes processos: adsorção de ácido propanóico na  $\text{Pt}_{12}/\text{H}-[\text{Al}_{\text{Oh}}]$ -magadiita, formação e difusão de hidrogênio, clivagem do propionato ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^*$ ) e formação de etano e  $\text{CO}_2$ .

Na adsorção do ácido propanóico sobre a superfície de  $\text{Pt}_{12}/\text{H}-[\text{Al}_{\text{Oh}}]$ -magadiita, foi verificada uma maior interação entre a molécula de ácido e o *cluster* num átomo de platina vizinho àquele que continha o próton de rede capturado. Na dissociação da molécula, o intermediário propionato foi formado pela clivagem da ligação O-H do ácido, produzindo uma barreira de  $33,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Além disso, a dissociação do ácido favoreceu a formação de  $\text{H}_{2(\text{g})}$  por meio da presença do  $\text{H}_{\text{extra}}$  da superfície da magadiita. Na etapa de difusão da molécula de hidrogênio para o catalisador  $\text{Pt}_{12}/\text{H}-[\text{Al}_{\text{Oh}}]$ -magadiita foi observado um aumento de energia durante a migração. Essa migração e nova dissociação do  $\text{H}_2$  para o átomo de Pt do *cluster* acima facilitou a clivagem da ligação C-C formando a molécula de etano, que é desorvida da superfície com uma barreira de  $259,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Por fim a produção e desorção da molécula

de CO<sub>2</sub> ofereceu uma curva energética de 24,24 kJ mol<sup>-1</sup>. O valor da diferença de energia da reação global foi de -27,13 kJ mol<sup>-1</sup>, mostrando que a reação global é espontânea.

A comparação entre as barreiras mostraram que a clivagem da ligação C-C para formação do etano a partir do catalisador Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita ocorre de forma mais lenta em relação à clivagem da ligação OH na molécula de ácido propanóico na primeira etapa e que a formação de CO<sub>2</sub>. Entre todas as energias de ativação calculadas, a barreira para a formação de CO<sub>2</sub> indica que a reação é cineticamente mais favorecida.

Em suma, o estudo teórico obtido por cálculos DFT para a descarboxilação usando o modelo de Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita demonstrou que este material é promissor para esta reação. Os resultados indicam claramente que silicatos lamelares podem ser usados como suportes para metais, como os átomos únicos ou *clusters* para obter catalisadores bifuncionais. Com as simulações computacionais deste trabalho, foi possível prever as etapas da reação a partir do comportamento dos metais obtidos pela análise estrutural e eletrônica das estruturas otimizadas.

Dessa forma esta tese contribuiu para a comunidade científica no campo dos materiais lamelares. Foram fornecidos novos modelos teóricos de catalisadores metálicos que são promissores para reações químicas. Embora existam diversos estudos sobre a aplicação de silicatos lamelares em catálise heterogênea, na literatura, nenhum deles aborda a adsorção de átomos/*clusters* metálicos nesses materiais para catalisar reações de descarboxilação de ácidos carboxílicos.

O estudo das superfícies de H-[Al]-magadiitas foi publicado recentemente na revista *Surface Science* e o estudo dos *clusters* metálicos e da reação de descarboxilação do ácido propanóico sobre Pt<sub>12</sub>/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiita estão em processo para a finalização do segundo manuscrito. Outros mecanismos também estão em fase de finalização dos cálculos teóricos.

Como perspectivas, as simulações apresentadas nesta tese poderão servir de base para a criação de novos materiais, como superfícies, materiais bifuncionais e estruturas modificadas, que aprimoram as propriedades de acidez da magadiita para aplicações em adsorção e catálise heterogênea. Conclui-se que o estudo computacional contribuiu para a compreensão dos fenômenos físico-químicos observados em magadiitas modificadas, com o objetivo de ampliar as possibilidades de aplicações tecnológicas mencionadas na literatura. Os resultados demonstraram o potencial e a versatilidade dessa metodologia para abordar de forma significativa reações de moléculas em silicatos lamelares, como a magadiita.

## REFERÊNCIAS

- ABO EL-KHAIR, M. A. et al. Boosted Bio-Jet production: Unveiling the potential of a one-stage concurrent process of deoxygenation/upgrading versus two-stage sequential processes using Pt/Cl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Ni/ZSM-5 catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 490, p. 151716, jun. 2024.
- ALMEIDA, J. R. de. et al. Properties of layered [Al]- and [V,Al]-magadiite catalysts as revealed by ethanol dehydration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 284, p. 1–9, 2019.
- ALONSO, David Martin; BOND, Jesse Q.; DUMESIC, James A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Chemical Society Reviews*, [s.l.], mar. 2010.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Níveis eletrônicos em um potencial periódico: propriedades gerais. In: **FÍSICA do Estado Sólido**. [S.l.]: cengage learning, p. 141–163, 2011.
- BADER F. W., R. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Oxford, New York: Oxford University Press, 1990. ISBN 978-0-19-855865-1.
- BAETZOLD, R. C. **Estrutura eletrônica de aglomerados metálicos**. In: DAVENAS, J.; RABETTE, P. M. (Eds.). Contribuição da física de aglomerados para a ciência e tecnologia de materiais. Série NATO ASI, v. 104. Dordrecht: Springer, 1986. p. 115-126.
- BÁFERO, G. B. et al. The behavior of aluminum sites in H-[Al]-RUB-18 catalysts: A theoretical-experimental investigation. **Molecular Catalysis**, v. 535, 2023.
- BAKARE, I. A. et al. Synthesis of zeolite–magadiite composites: Effects of co-solvent and aluminum source. **Particuology**, v. 27, p. 34-39, ago. 2016.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur. Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- BRAGA, M.; FERREIRA, P. M.; OLIVEIRA, C. R.; ALMEIDA, J. R. M. **Estudo bibliométrico e análise de patentes acerca da produção de ácidos carboxílicos e álcoois a partir de açúcares. Série Documentos Parte 2: álcoois**. Brasília: Embrapa, 2021. v. 37, p. 1-61.
- BRINDLEY, G.W. Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions. **American Mineralogist**, v. 54, n. 11–12, p. 1583–1591, 1969.
- CAMPOS, G. P. et al. Continuous Cellobiose Hydrolysis over Lamellar Aluminosilicates Unveiling [Al]-magadiite Water-Tolerant Acid Sites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 13, p. 4794–4805, 7 abr. 2021.
- CARREÑO, N. L. V. et al. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. **Cerâmica**, v. 48, p. 163–171, set. 2002.

CASPERSEN, K. J.; CARTER, E. A. Finding transition states for crystalline solid–solid phase transformations. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.**, n. 19, p. 6738–6743, mai. 2005.

CHENG, N. et al. Single-Atom Catalysts: From Design to Application. en. **Electrochem. Energ. Rev.**, v. 2, n. 4, p. 539–573, dez. 2019.

CHENG, S. From layer compounds to catalytic materials. **Catalysis Today**, v. 49, n. 1-3, p. 303-312, 1999.

CHUKWU, K. C.; ARNADOTTIR, L. Density functional theory study of decarboxylation and decarbonylation of acetic acid on Pd (111). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, p.13082-13093, 2020.

COSTA, D. G. et al. Ab initio simulation of changes in geometry, electronic structure, and Gibbs free energy caused by dehydration of hydrotalcites containing  $\text{Cl}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  counteranions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 13, p. 3531–3537, 2011.

DI LIBERTO, G.; CIPRIANO, L. A.; PACCHIONI, G. Single atom catalysts: what matters most, the active site or the surrounding? **ChemCatChem**, v. 14, n. 19, e202200611, 2022.

DI LIBERTO, L. G.; GIORDANO, L.; PACCHIONI, G. Predicting the stability of single-atom catalysts in electrochemical reactions. **ACS Catalysis**, v. 14, n. 1, p. 45–55, 2023.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. An Overview of the Different Types of Catalysts in Organic Synthesis. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, 2012.

DENG, F. et al. On the mechanism of catalytic decarboxylation of carboxylic acids on carbon-supported palladium hydride. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 23, p. 14625-14634, 2021.

DOS SANTOS, T. G. et al. Progress in development of magadiite to produce multifunctional lamellar materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, n. 37, p. 43234-43250, 2023.

DUPONT, J. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Quím.Nova**, v. 25, p. 12–13, mai. 2002.

EUGSTER, H. P. Hydrous sodium silicates from lake magadi, kenya: precursors of bedded chert. **Science (New York, N.Y.)**, v. 157, n. 3793, p. 1177–1180, 8 set. 1967.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. d. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Quím. Nova**, v. 32, p. 1860–1870, 2009.

FIOLHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M. **A Primer in Density Functional Theory**; Springer Lecture Notes in Physics, v. 620, 2003.

FONSECA, C. G. et al. DFT simulations of dissociative chemisorption of sulfur-, nitrogen- and oxygen-containing molecules on mixed oxides with Mg, Al and Zn. **Applied Surface Science**, v. 484, p. 524–533, ago. 2019.

FU, J.; MEI, D. A theoretical study of propionic acid decarboxylation over hydroxyapatite

supported platinum catalysts. **Catalysis Today**, v. 365, p. 181-192, 2021.

GABRIEL, C. B. et al. Aviation biofuel range cycloalkane from renewables: Liquid-phase catalytic conversion of menthol on niobia-supported catalysts. **Fuel**, v. 277, 1 out. 2020.

GAGGIOLI, C. A. et al. Beyond Density Functional Theory: The Multiconfigurational Approach To Model Heterogeneous Catalysis. **ACS Catal.**, v. 9, n. 9, p. 8481–8502, set. 2019.

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

GOH, B.H.H. et al. Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bioresources. **Energy Conversion and Management**, v. 251, p. 114974, 2022.

GONZALEZ, A. C. da S. **Desenvolvimento de catalisadores para a conversão de CO<sub>2</sub> em produto**. 2020. Dissertação de Mestrado em Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

GUSMÃO, K. B.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. d. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Quím. Nova**, v. 40, p. 650–655, jul. 2017.

GYURANOVÁ, D. et al. Elimination of biodiesel contaminants by recombinant glucoside hydrolase produced from crude glycerol. **Fuel**, v. 330, p. 125550, dez. 2022.

HEARD, C. J. et al. Pd<sub>n</sub>Ag<sub>(4-n)</sub> and Pd<sub>n</sub>Pt<sub>(4-n)</sub> clusters on MgO (100): a density functional surface genetic algorithm investigation. **Nanoscale**, v.6, 20ed, p.11777–11788, 2014.

HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B. P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 22, p. 9901–9904, dez. 2000.

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

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, 3B, b864–b871, nov. 1964.

HU, X.; YIP, A. C. K. Heterogeneous Catalysis: Enabling a Sustainable Future. **Front. Catal.**, v. 1, p. 667675, mar. 2021.

IMAOKA, T. et al. Magic number Pt<sub>13</sub> and misshapen Pt<sub>12</sub> clusters: Which one is the better catalyst? **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 35, p. 13089-13095, 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global Energy Review 2021**. Relatório técnico. Paris: IEA, 2021. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/c3086240-732b-4f6a-89d7-db01be018f5e/GlobalEnergyReviewCO2Emissionsin2021.pdf>. Acesso em março de 2024.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Global Energy Review 2023**. Relatório técnico. Paris: IEA, 2023. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/33e2badc-b839-4c18-84ce-f6387b3c008f/CO2Emissionsin2023.pdf>. Acesso em Acesso em: 10 maio. 2024.

**IUPAC**. Biomass. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 3rd ed. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2006. Versão online 3.0.1, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/goldbook.B00660>. Acesso em: 19 de setembro de 2024.

JOHNSON, J. W. Handbook of Layered Materials. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, n. 32, p.11530–11531, ago. 2005.

JONES, P. G. et al. Gold (III) oxide. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, v. 35, n. 6, p. 1435–1437, 1979.

KIM, S. J. et al. Vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over tantalum pillared magadiite. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 135, p. 234, 2001.

KIM, J. et al. Global Carbon Budget 2021. **Earth System Science Data**, v. 14, p. 1917-1993, 2022.

KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3-4, p. 176–179, jun. 1999.

KOK B. T. et al. Rational design of bifunctional catalysts with proper integration manners for CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation into value-added products: A review, **Chemical Engineering Journal**, v. 463, p.142262, 2023.

KUHLMANN, A. et al. New bifunctional catalyst based on Pt containing layered silicate Na-illerite. **Catalysis Today**, v. 97, n. 4, p. 303-306, 3 nov. 2004.

KUMAR, P. P.; KALINICHEVA, A. G.; KIRKPATRICK, R. J. Molecular dynamics simulation of the energetics and structure of layered double hydroxides intercalated with carboxylic acids. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 36, p. 13517–13523, 2007.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, 8 a Edição, Editora John Wiley, 704 p., 2004.

KITTEL, C. **Introdução à Física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 1.ed. [s.l.].Wiley, 2001.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, v. 140, 4A, a1133–a1138, nov. 1965.

KRYSIAK, Y. et al. The elusive structure of magadiite, solved by 3D electron diffraction and model building. *Chemistry of Materials*, v. 33, n. 9, p. 3207–3219, 2021.

LAGALY, G.; BENEKE, K.; WEISS, A. Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. *American Mineralogist*, v. 60, n. 7–8, p. 642–649, 1975.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 90. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009-2010.

LI, T. et al. Review on recent advances in supported metal catalysts for synthesis of high energy density fuels. *Fuel*, v. 373, p. 132329, 1 out. 2024.

LI, X. et al. Modulating the local coordination environment of single-atom catalysts for enhanced catalytic performance. *Nano Research*, v. 13, p. 1842–1855, 2020.

LIU, L.; CORMA, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.*, v. 118, n. 10, p. 4981–5079, mai. 2018.

LOPEZ-RUIZ, J., et al. Reactivity and stability of supported Pd nanoparticles during the liquid-phase and gas-phase decarbonylation of heptanoic acid. *Applied Catalysis A: General*, v. 504, p. 295-307, 2015.

LOU, Y. et al. Metal-support interaction for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to single atoms. *Materials Today Nano*, v. 12, p. 100093, 2020.

MACÊDO, M. L. G. de. **Produção de hidrocarbonetos renováveis a partir da desoxigenação catalítica de óleos vegetais utilizando catalisadores bifuncionais de Mo/HBETA**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

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

MATHEW, G. M. et al. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of The Total Environment*, v. 794, p. 148751, nov. 2021.

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

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

MORGAN, T.; GRUBB, D.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; CROCKER, M. Conversion of triglycerides to hydrocarbons over supported metal catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 53, p.

820-829, 2010.

MOURA, A. O. **Síntese e aplicação de magadiita na liberação controlada de herbicidas**. 2008. Dissertação Mestrado – Universidade de Brasília.

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

MOURA, M, H. **Catalisadores de geometria restrita (cgcs) incorporados às peneiras moleculares 2d e 3d**. 2018. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas.

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

NIGAM, S., MAJUMDER, C. Atomically precise noble metal *clusters* (Ag<sub>10</sub>, Au<sub>10</sub>, Pd<sub>10</sub> and Pt<sub>10</sub>) on alumina support: A comprehensive DFT study for oxidative catalysis. **Applied Surface Science**, v. 547, mai. 2021.

OLIVEIRA B. G.; ARAÚJO R. C. M. U. Relação entre transferência de carga e as interações intermoleculares em complexos de hidrogênio heterocíclicos. **Quím. Nova**, 30, 4, 2007.

PARK, K.W. et al. Mesoporous silica-pillared kenyaite and magadiite as catalytic support for partial oxidation of methane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 121, n. 1, p. 219–225, 2009.

PARK, K. T. et al. Electronic structure of noble-metal monoxides: PdO, PtO, and AgO. **Physical Review B**, v. 49, n. 7, p. 4425, 1994.

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

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

PENG, M. et al. Fully Exposed *Cluster* Catalyst (FECC): Toward Rich Surface Sites and Full Atom Utilization Efficiency. **ACS Central Science**, v. 7, p. 262-273, 2021.

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

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996.

PIRES, C. T. G. V. M. T. **Síntese e pilarização de ácidos silícicos lamelares**. Ago. 2010. Doutorado em Ciências – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

POORNIMA, S. et al. Biofuel and biochemical production through biomass transformation using advanced thermochemical and biochemical processes – A review. *Fuel*, v. 372, p. 132204, 2024.

QIAO, B. et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>. *Nat Chem*, v. 3, n. 8, p. 634–641, jul. 2011.

RAMOS, F. S. O. **Estruturas 3d a partir de estruturas 2d: Transformações hidrotérmica e topotática**. 2012. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas.

RAMOS, F. S. O E PASTORE, H. 2D-to-disguised 3D materials with built-in acid sites: H<sup>+</sup>-[Al]- RUB-18. *Dalton Trans*, V.46, n.35, p. 11728-117373, 2017.

RIO, C. D; MALHERBE, R. Heterogeneous Catalysis in Zeolites and Related Materials. *Inglomayor*, v. 16, p. 51–71, dez. 2019.

RODRÍGUEZ-KESSLER, P.L. et al. Structural, electronic and catalytic properties of bimetallic Pt<sub>n</sub>Ag<sub>n</sub> (n=1–7) clusters. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 845, p. 155897, 10 dez. 2020.

RONG, H. et al. Synthetic strategies of supported atomic clusters for heterogeneous catalysis. *Nat Commun*, v.11, p.5884, 2020.

SANTOS, A. C. dos et al. Layered Silicates: A New Class of Catalysts for Chemical Transformations. *Catalysis Reviews*, v. 62, n. 3, p. 309-335, 2020.

SANTOS, E. M. da S. **A relação do Homem com o processamento de energia e seu consumo**. *Inclusão Social*, [S. l.], v. 12, n. 1, 2018. Disponível em:<https://revista.ibict.br/inclusao/article/view/4395>. Acesso em: 9 maio. 2024.

SANTOS, M. F. **Estabilização e migração de elementos metálicos suportados em magadiita**. 2022. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Juiz de Fora.

SANVILLE, E.; KENNY, S. D.; SMITH R.; HENKELMAN, G. An improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *J. Comp. Chem*; 28, 899-908, 2007.

SERNA, P. Cooperativity between atoms in supported “Single-Atom Catalysts” and metal clusters. *Chemical Engineering Journal*, v. 496, p. 153840, 2024.

SHEPPARD, D. et al. A generalized solid-state nudged elastic band method. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 7, p. 074103, fev. 2012.

SILVA, B. N. N.; TAVARES, S. R.; LEITÃO, A. A. Exfoliation of zirconium aminophosphonates: investigation into their electronic structures by ab initio calculations. *New Journal of Chemistry*, 2020.

SILVA, B. N. N. **Investigação estrutural e aplicações de silicatos lamelares do tipo magadiita a partir de cálculos ab initio baseados na DFT**. 2022. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Juiz de Fora.

SILVA, B.N.N.; PASTORE, H.O.; LEITÃO, A.A. The steps of thermal treatment of Na-magadiite: a computational study using ab initio DFT calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 24, p. 14416–14423, 2022.

SILVA, B.N.N.; PASTORE, H.O.; LEITÃO, A.A. The role of hydration water in inorganic  $M^+$ -magadiites ( $M^+ = K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ ): advances in structural and electronic analysis by DFT calculations. *Applied Clay Science*, v. 231, p. 106749, 2023.

SILVA, D. C. D. d.; ZOTIN, F. M. Z. et al. *Quím. Nova*, v. 35, p. 291–296, 2012.

SILVA, E. A. R.; SOUSA, M. E.; JOVI, G. C. Layered double hydroxides: A new class of catalysts for selective hydrogenation reactions. *Catalysis Today*, v. 256, p. 99-104, 2015.

SILVA, F. S. et al. Structural modifications of layered silicates: Implications for catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 15, p. 7431-7445, 2020.

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

TAVARES, S. R. et al. Novel 2D materials from exfoliation of layered hydroxide salts: A theoretical study. *Applied Surface Science*, v. 483, p. 762-771, 2019.

TÔRRES, et al. Theoretical evaluation of M/H-magadiite and Al modified M/H-[Al]-magadiites single-atom catalysts ( $M = Ag, Au, Pd, \text{ and } Pt$ ). *Surface Science*, v. 748, p. 122541, out. 2024.

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

VIANA, Patricia Barros. Produção anaeróbia de ácidos carboxílicos a partir de glicerol residual oriundo de biodiesel. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Ciências Ambientais) – Curso de Graduação em Ciências Ambientais, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

VIEIRA, R. B.; PASTORE, H. O. Polyethylenimine-Magadiite Layered Silicate Sorbent for  $CO_2$  Capture. *Environmental Science & Technology*, v. 48, n. 4, p. 2472–2480, 18 fev. 2014.

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

WANG, Z. et al. Single Ru atoms with precise coordination on a monolayer layered double hydroxide for efficient electrooxidation catalysis. *Chem. Sci.*, v. 10, n. 2, p. 378–384, jan. 2019.

WANG, S. et al. Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production. *Biomass and Bioenergy*, v. 45, p. 138-143, 2012.

YAN, B. et al. Application of optical diagnosis technology in biomass combustion, *Biomass and Bioenergy*, v. 184, p. 107198, 2024.

YANG, X.F. et al. Electronic metal–support interaction of single-atom catalysts and applications in electrocatalysis. *Advanced Materials*, v. 32, e2003300, 2020.

ZHAO, T. et al. Bifunctional Catalyst MoS<sub>x</sub>@H-Beta for Highly Selective Conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>2-6</sub> Hydrocarbons *Electronic Supplementary Material (ESI) for Catalysis Science & Technology*. **The Royal Society of Chemistry**, 2024.

ZHANG, L. et al. Single-atom catalyst: a rising star for green synthesis of fine chemicals. *National Science Review*, v. 5, n. 5, p. 653–672, set. 2018.

ZHANG, Y. et al. The effect of coordination environment on the activity and selectivity of single-atom catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 461, p. 214493, 2022.

## ANEXOS - ATIVIDADES COMPLEMENTARES

**CERTIFICADO**

Certificamos que o trabalho "**Estabilização e migração de átomos únicos de metais nobres suportados em magadiita**" de autoria de **Monize Torres, Márcio Santos, Bruna Nádia Neves Da Silva, Florence Novais, Alexandre Leitão**, foi apresentado no forma de Apresentação Pôster no **XXII Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT)**, que foi realizado no período de 23 a 26 de outubro de 2023 em Niterói - RJ.

*José Walkimar de Mesquita Carneiro*  
José Walkimar de Mesquita Carneiro  
Presidente da Comissão Organizadora

  
XXII SIMPÓSIO  
BRASILEIRO DE  
QUÍMICA TEÓRICA

Certification by Galoá  




Certifico que

**Monize Feijó Torres**

participou do Mini-curso **CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) NO ESTADO SÓLIDO** nos dias 15 a 17 de julho de 2020 com carga horária de 10:30 horas.

*Alexandre Barros Gaspar*  
Alexandre Barros Gaspar  
Supervisor da Regional 2 da SBCAT



# Theoretical evaluation of M/H-magadiite and Al modified M/H-[Al]-magadiites single-atom catalysts (M = Ag, Au, Pd, and Pt)

Monize F. Tôrres<sup>a</sup>, Márcio F. Santos<sup>a</sup>, Bruna Nádia N. Silva<sup>a,b,\*</sup>, Muhammad Adnan Saqlain<sup>a</sup>, Florence P.N. Antunes<sup>a</sup>, Heloise O. Pastore<sup>b</sup>, Alexandre A. Leitão<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Group of Physical Chemistry of Solids and Interfaces, Department of Chemistry, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG CEP-36036-900, Brazil

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

## ARTICLE INFO

### Keywords:

DFT  
Electronic barriers  
H-magadiite  
Single-atom

## ABSTRACT

This work intends to simulate the interaction of metal single-atom(s) supported on surfaces of H-magadiite ( $H_4Si_{14}O_{30}$ ) and Al substituted H-[Al]-magadiites ( $H_5AlSi_{13}O_{30}$ ), hereafter called M/H-magadiite and M/H-[Al]-magadiite (M = Ag, Au, Pt, Pd), using DFT calculations (PBE and PBE-D3 functionals). Three distinct positions were defined in all surfaces to optimize each simulated model: “hydroxyl”, “edge” and “cavity”. The Au/H-magadiite and Ag/H-magadiite models were more stable at the “hydroxyl” sites. Meanwhile, in the aluminated surfaces, the presence of an extra hydrogen atom (here called  $H_{extra}$ , located in the “edge” region) was responsible for a more stable situation of these metal atoms. On the other hand, the Pd and Pt single-atoms present in H-magadiite and H-[Al]-magadiites showed greater interaction with all the sites, compared to the Au- and Ag- models. Based on the binding energies and other electronic calculations, the aluminol site at H-[Al]-magadiites has the best capacity to support metal species. For example, the Pt/H-[Al]-magadiite showed the lowest binding energy (-2.64 eV for PBE and -2.93 eV for PBE-D3), the strongest charge interaction and the smallest Pt -  $H_{extra}$  distance (1.55 Å). The migration barriers (PBE) in Ag/H-magadiite, Au/H-magadiite, and Pd/H-magadiite were lower than  $21.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , suggesting the high possibility of metal sintering. For all the cases, the PBE-D3 overestimated the barriers. Contrarily, the Pt/H-magadiite structures stabilized in the “cavity” region, inside the silicon rings of the silicate, and presented a migration barrier greater than  $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . These calculations offered the first indications of the behavior of single-atoms, which will serve as the basis for a broader description, in future works, of the migration of metal species in the Al-models simulated here, as well as for modeling single-atom catalysts that can be used in stable conditions.

## 1. Introduction

Single-atom catalysts (SACs) are a class of materials in which isolated metal atoms are anchored to supports and kept catalytically active and isolated during and after the reaction. Experimentally, the possibility of isolating catalytically active atoms is heavily based on adequate synthesis procedures, be they impregnation, co-precipitation, galvanic replacement etc., that will guarantee that the atoms are dispersed on the surface of the support material. In that way, there is an ideal utilization of metal, with all individual atoms exposed to reactants for catalytic reactions [1–3].

In SACs, many desired characteristics of catalysts can be found, such as high activity and selectivity, combined with reproducibility, stability,

use in energy-saving processes, short synthetic routes, and easy regeneration. Furthermore, some aspects must be considered in the production of SACs, such as local coordination and stabilization sites on the support [4–7]. Noble metals such as Au, Ag, and platinum group metals (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) may present little or no activity in the bulk form, but as clusters or supported single-atoms, they show appreciable catalytic activity. As the particle size is reduced surface energy changes and new electronic states emerge [1–7].

Magadiite has been actively investigated in recent years for its application in heterogeneous catalysis. The solid is a member of the hydrous layered silicates family and can be produced with the substitution of Si by Al atoms which makes it a promising material for applications in heterogeneous catalysis both as a catalyst and as a support.

\* Corresponding authors at: Group of Physical Chemistry of Solids and Interfaces, Department of Chemistry, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG CEP-36036-900, Brazil.

E-mail addresses: [bnnsilva@unicamp.br](mailto:bnnsilva@unicamp.br) (B.N.N. Silva), [alexandre.leitao@ufjf.edu.br](mailto:alexandre.leitao@ufjf.edu.br) (A.A. Leitão).

<https://doi.org/10.1016/j.susc.2024.122541>

Received 1 April 2024; Received in revised form 6 June 2024; Accepted 22 June 2024

Available online 27 June 2024

0039-6028/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

The structure of these solids is composed of  $\text{SiO}_4$  and  $\text{O}_3\text{SiOH}$  tetrahedra, which can adopt several stable structures [8–10]. In the case of Na-magadiite ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), the interlayer cations counterbalance the  $\text{SiO}^-$  groups on the silicate layers. Crystalline magadiite has defects and small crystals that have prevented the resolution of the crystalline structure of the layers. Only recently it's the structure of the layers was solved using electron diffraction/diffraction tomography (ADT) and *ab initio* DFT calculations [10–12]. Under acidic conditions, Na-magadiite can be converted to H-magadiites by replacing sodium ions ( $\text{Na}^+$ ) with protons ( $\text{H}^+$ ), and the material displays the composition  $\text{H}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{30}\cdot 4\text{--}12\text{H}_2\text{O}$  [13,14]. While H-magadiites are known for their low acidity, many experimental works show that the use of Al atoms to substitute in the layers leads to H-[Al]-magadiites and H-[Al]-RUB-18 with promising improvements in physicochemical and, particularly, catalytic properties [9,15–17].

Wang et al. [18] have reported the synthesis mechanisms and possible applications of these materials from the perspective of SACs. However, the authors highlighted that their preparation with precise metal location on the support material is still a challenge. Based on these arguments, it is interesting to carry out *ab initio* studies using magadiite's surface as a support for single-atom models to provide the theoretical data that can be used to support experimental work.

In this context, Density Functional Theory plays an important role in the search for promising combinations of metals and support for SACs. DFT-based calculations allow us to predict experimental results with reasonable accuracy and are becoming a very useful tool in the search for new models of catalysts [1,10–12,19]. Therefore, the aim of this work is to obtain models of noble metals supported on the surface of H-magadiite and H-[Al]-magadiites, to evaluate the adsorption capacity of these metals at different sites and the potential for applications in single-atom heterogeneous catalysis, using *ab initio* DFT computational technique.

### 1.1. Theoretical methodology

The simulations presented here were performed through the computational codes available in the QUANTUM ESPRESSO package [20,21], which are based on the Density-Functional theory (DFT) [22, 23]. The calculations of each structure were processed under periodic boundary conditions [24], using the GGA-PBE functional [25] and Ultrasoft Pseudopotentials (USPP) [26]. The D3 dispersion correction [27, 28] was also applied for electronic comparison. Kohn-Sham orbitals were expanded in a plane wave basis set up to a kinetic energy cutoff of 55 Ry. Monkhorst-Pack method was used to sample its reciprocal space with  $2 \times 2 \times 1$  k-point samplings in the first Brillouin zone [29].

### 1.2. Simulation of M/H-magadiites systems

The surfaces of H-magadiites and H-[Al]-magadiites ( $\text{H}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{30}$  and  $\text{H}_5\text{AlSi}_{13}\text{O}_{30}$ , respectively) were simulated based on the primitive unit cell of lamellar Na-magadiite [10–12]. Experimentally, H-magadiites can be obtained through the acidic titration [30–32]. For the Al-modified magadiites, the isomorphous replacement of a tetravalent silicon atom by a trivalent aluminum atom occurs with the presence of an extra hydrogen atom ( $\text{H}_{\text{extra}}$ ) to neutralize the total charge. The aluminum atom can form the tetrahedral site ( $\text{Al}_{\text{Td}}$ ) in the framework silicate as well as the octahedral sites where it is bound to the structure by three O-Si bonds, to two water molecules and it displays one Al-OH group, called here the aluminol group, this site is known as  $\text{Al}_{\text{Oh}}$ . Both aluminum sites are known in the experimental works of many silicates, such as magadiites and RUB-18, where the presence of framework aluminum and the extra H improves the acidic properties in these solids [9,15–17].

Therefore, a single-layer model was chosen and a vacuum of 19 Å was inserted along the c parameter, in the stacking direction of the layers. The initial parameters were  $a = b = 7.34$  Å and angles  $\alpha =$

$108.06^\circ$ ,  $\beta = 60.30^\circ$ ,  $\gamma = 92.15^\circ$ . All the surfaces were optimized in their geometries, relaxing the cell parameters (except c) and the atomic positions. The metal single-atoms were tested on each surface to identify the most stable adsorption site in the M/H-magadiite and M/H-[Al( $\text{Td}/\text{Oh}$ )]-magadiites (M = Au, Ag, Pd, and Pt) systems, respectively. The models were relaxed in their atomic positions and the all the electronic energies were graphically computed in terms of electronic difference ( $\Delta E_{\text{elec}}$ ), according to the following equation:

$$\Delta E_{\text{elec}} = E_{M/\text{surface}} - E_{M/\text{surface}(\text{min})} \quad (1)$$

where  $E_{M/\text{surface}}$  is the electronic energies of each site and  $E_{M/\text{surface}(\text{min})}$  is related to the lowest energy site, respectively. Thus, for the most stable site in each system,  $\Delta E_{\text{elec}} = 0.0$  kJ·mol<sup>-1</sup> and their optimized structures were chosen for electronic analysis.

### 1.3. Electronic properties

After the selection of the most stable structures, the binding energies ( $E_b$ ) were calculated using the following equation:

$$E_b = E_{M/\text{surface}(\text{min})} - (E_M + E_{\text{surface}}) \quad (2)$$

where  $E_{M/\text{surface}(\text{min})}$ ,  $E_M$ , and  $E_{\text{surface}}$  are the electronic energy of the system, the energy of the metal single-atom (in a vacuum), and of the magadiite surfaces, respectively. In addition, the existence of interactions between the metal species and surface were analyzed by charge density difference plots, according to this equation:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{|M/\text{surface}|}(\vec{r}) - \rho_{|M|}(\vec{r}) - \rho_{|\text{surface}|}(\vec{r}) \quad (3)$$

where  $\rho_{M/\text{surface}}$ ,  $\rho_M$ , and  $\rho_{\text{surface}}$  are the charge density of M/H-magadiite system, of the M single-atom, and the magadiite surfaces, respectively. For pDOS calculations, a k-points sampling of  $6 \times 6 \times 3$  and 20 of the valence states were chosen to compute the conduction states. The electronic band gaps were calculated through their band structures, whose sampling path of k-points in the Brillouin zone was chosen according to the symmetry conditions of H-magadiite [33].

The transition states along the minimum energy barriers of migration of metal atoms were performed through the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method [34,35], where 10 images along the potential energy surface were selected by the algorithm itself. Two types of CI-NEBs were computed: 1) To know the possibility of sintering and 2) To understand the mechanism of insertion of the metal in the surface cavity of H-magadiite.

## 2. Results and discussion

### 2.1. Structural analysis of M/H-Magadiite systems

As previously described, the H-magadiite surface was simulated based on the single-layer of Na-magadiite (Fig. S1). The optimized cell parameters of H-magadiite, H-[Al $\text{Td}$ ]-magadiite, and H-[Al $\text{Oh}$ ]-magadiite (Table S1) showed similar values, confirming that the presence of aluminum atom did not significantly affect their geometries. These results were expected, as the experimental studies of lamellar Al-modified silicates already indicated the same crystalline behavior as their initial forms [9,15–17].

For the simulations of M/H-magadiite systems, some initial considerations were necessary. Na-magadiite is known by the chemical formula  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and space group  $F2dd$  while its asymmetric unit is represented by  $\text{NaSi}_7\text{O}_{15}\cdot\text{O}_{(\text{water})4}$  (without hydrogen atoms). Acid single-layer preserves the symmetry of the lamellar material, and 15 different oxygen atoms can be identified as insertion sites for the metal single-atoms. The metal species  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Pd}^0$ , and  $\text{Pt}^0$  were chosen for this work and each single-atom was initially placed 2.00 Å above the respective site. In the H-magadiite surface, three regions

namely, (a) hydroxyl of (O<sub>3</sub>SiOH) silanol groups (two sites), (b) edge sites comprising the oxygen atoms from the siloxane groups neighboring the silanols (SiO<sub>4</sub>) (seven sites) and (c) cavity sites (six sites), corresponding to oxygen atoms of the internal siloxanes groups; were identified to test the adsorption sites for supported metal atoms (Fig. 1a). Similarly, the same 15 sites were also observed in the structures of H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite (Fig. 1b) and of H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite, in the latter with hydroxyls from the silanols and aluminols groups (Fig. 1c), respectively.

The models were optimized in both functional (PBE and PBE-D3) and their electronic energies were analyzed graphically in Fig. 2, according to the Eq. (1). In many DFT calculations of SACs, the use of hybrid functionals and Grimme-D3 corrections are considered important in structure parameterizations and single-atom stability in the support [36–39]. In this work, we performed a comparative analysis of the PBE and PBE-D3 functionals.

In the case of Ag/H-magadiites (Fig. 2a), all the Ag single-atom tested in the edge sites moved to interact with hydroxyl groups, forming the models with the lower  $\Delta E_{elec}$  (between 0.0 kJ·mol<sup>-1</sup> and 25 kJ·mol<sup>-1</sup>). Plots with the  $\Delta E_{elec} > 125$  kJ·mol<sup>-1</sup> were related to the Ag atom optimized in the cavity sites. Similar graphical features for those sites ( $\Delta E_{elec} > 120$  kJ·mol<sup>-1</sup>) were also observed in the Au/H-magadiite (Fig. 2b). Moreover, Ag/H-magadiite presented the same most stable site for both functional, with an Ag ··· O distance equals to 3.2 Å and OH ··· Ag ··· OH distances of 2.6 Å and 4.2 Å, respectively. Contrary, Au/H-magadiite showed different stable sites for each functional. The Au single-atom stabilized between two hydroxyl groups in PBE optimization (site 1), with OH ··· Au ··· OH distances of approximately 2.6 Å. In the PBE-D3 (site 10), the single-atom stabilized closer to the oxygen atoms from the edge sites, and the O<sub>edge</sub> ··· Au ··· HO distances were between 3.1 Å and 2.4 Å, respectively.

The tests performed on the Pd/H-magadiites (Fig. 2c) indicated that all the optimized structures presented the  $\Delta E_{elec} < 50$  kJ·mol<sup>-1</sup>, considerably smaller than that found in the Ag- and Au- systems. In addition, palladium is also better stabilized on the hydroxyl site with HO ··· Pd ··· HO distance of 2.2 Å and 2.0 Å. In the Pt/H-magadiites (Fig. 2d), the platinum single-atom anchored in sites with an  $\Delta E_{elec} < 100$  kJ·mol<sup>-1</sup>. However, contrary to the behavior of Au, Ag, and Pd models, the lowest energy site for the Pt/H-magadiite is adsorption in the cavity. Similar behaviors were also reported in the literature for Pt atoms in some oxides, where surrounding coordination plays important roles in their catalytic activity, selectivity, and stability [4–7]. In this work, the cavity was the local coordination where the platinum atom stabilized between two internal oxygen sites, with Pt ··· O distances of 2.0 Å.

Following these results, it is important to highlight that the use of DFT-D3 did not significantly change, in terms of distances, the most stable sites of the Ag-, Pd- and Pt/H-magadiite systems. Au was the only single-atom that accommodated differently from the other single-atoms near the hydroxyl groups. However, the shorter Au ··· OH distances still proved to be very close (2.6 Å for PBE and 2.4 Å for PBE-D3, respectively).

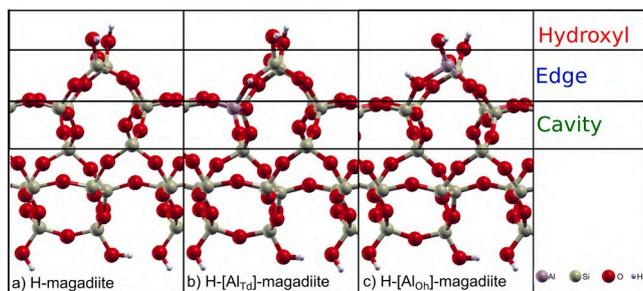


Fig. 1. Identification of metal adsorption sites related to positions of oxygen atoms in the a) H-magadiite, b) H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite, and c) H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite.

The energetic analysis was also performed in the H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite (Fig. 3). Here, we noticed that, in each cases, the most stable site was the same for both functional (PBE and PBE-D3). First, the Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite (Fig. 3a), hydroxyl groups were the most stable sites for Ag atoms, with HO ··· Ag ··· OH distances of about 2.5 Å and 2.8 Å. In contrast, Au- (Fig. 3b), Pd- (Fig. 3c), and Pt- (Fig. 3d) systems showed that these species were better stabilized around the aluminum atom, spatially close to the extra hydrogen atom (H<sub>extra</sub>), the acid site located in the edge region.

It is important to notice that the  $\Delta E_{elec}$  diminishes in going from Ag to Au, Pt, and Pd. The energy variation was up to 190 kJ·mol<sup>-1</sup> for Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite; 175 kJ·mol<sup>-1</sup> for Au/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite; 125 kJ·mol<sup>-1</sup> for Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite and 75 kJ·mol<sup>-1</sup> for Pd/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite. Moreover, while Au and Pd physisorbed onto H<sub>extra</sub> (Pd ··· H<sub>extra</sub> = 1.8 Å and Au ··· H<sub>extra</sub> = 2.1 Å), Pt chemisorbed at the same atom (Pt ··· H<sub>extra</sub> = 1.5 Å). Here, the extra hydrogen atom was captured by the platinum atom in the Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite by chemical bond. For that, the shorter Pt ··· O<sub>edge</sub> distance was 2.0 Å, which correspond to the Pt – O chemical bond known in the platinum monoxide [40]. All the other materials presented M ··· O greater than 2.0 Å, the measure found in their respective noble-metal oxides [40,41]. As previously mentioned, local coordination and the surrounding environment matter for maintaining the stability of SACs [4–7]. In this work, the results indicated that the presence of aluminum is more important for supporting metal atoms, compared to pure silicate, corroborating the experimental analysis that highlights the importance of aluminum in these materials [15–17].

The site analysis of M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite systems are plotted in Fig. 4. Before delving into the analysis of the results, it is necessary to clear that the structure Al ion is octahedral only on the hydrated sample, in the case under study here, the water molecules are not considered, then the difference between [Al<sub>Oh</sub>]-magadiite and [Al<sub>Td</sub>]-magadiite is that the first contain an Al-OH group on the hydroxyl region.

In this modified surface, all single-atoms were better anchored between H<sub>extra</sub> and hydroxyl groups of aluminol sites (here named OH<sub>Al-IOH</sub>). The H<sub>extra</sub> ··· M ··· OH<sub>AlIOH</sub> distances for Ag/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite (Fig. 4a) were a little higher (2.3 Å and 2.5 Å, approximately) than Au/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite (Fig. 4b, 2.0 Å and 2.3 Å, respectively). For Pd/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite (Fig. 4c), the Pd ··· H<sub>extra</sub> (1.70 Å) and Pd ··· O<sub>AlIOH</sub> (2.13 Å) distances were smaller than these found in Ag- and Au- ones, and they were also smaller than presented in the Pd/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites (Fig. 3c). However, compared to their oxide forms [40,41], these M ··· O<sub>AlIOH</sub> values still suggested a physisorption. Contrary, the optimized position of platinum atom indicated that a chemical bond was formed (Fig. 4d). Similar to the Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite (Fig. 3d), the model with the lowest electronic energy presented the Pt ··· H<sub>extra</sub> = 1.55 Å and Pt ··· O<sub>AlIOH</sub> = 2.00 Å, respectively.

In general, the  $\Delta E_{elec}$  distributions of Ag, Au, Pt, and Pd on the different H-[Al]-magadiites were similar. However, the most stable models showed interesting structural differences. Although physisorption occurred in many cases, the aluminum atoms provided the best interaction site because they presented smaller O<sub>edge</sub> ··· M ··· H<sub>extra</sub> or O<sub>hydroxyl</sub> ··· M ··· H<sub>extra</sub> distances when compared to those M/H-magadiites. As already discussed in the introduction section, H<sub>extra</sub> is known as an acidic hydrogen atom for H-Al-magadiites, which improves its catalytic properties [15–17].

In relation to H-Al-magadiites, the distances between the Ag-, Au-, and Pd- single-atoms and the H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite surfaces were consistently smaller when compared to their respective H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite solids. These data may indicate that not only the presence of Al is promising to accommodate metal species, but the position/coordination of aluminum also influences the metal incorporation process. Furthermore, when comparing each single-atom, platinum stands out for its ability to perform chemisorption in Pt/H-[Al]-magadiites. This result also showed that aluminum provided structural conditions for the single-atom to stabilize close to the acidic site, instead of anchoring in

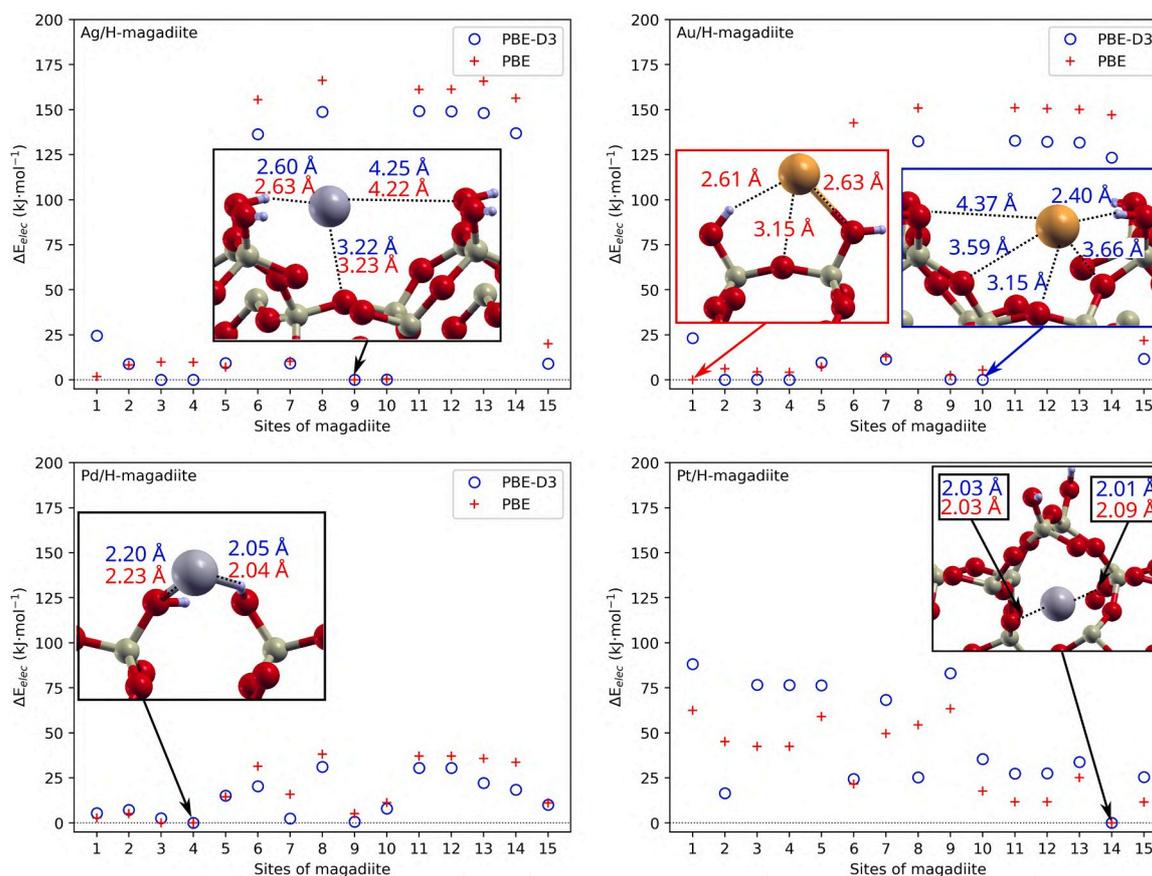


Fig. 2. Energy distribution and characterization of the most stable sites for (a) Au/H-Magadiite (b) Ag/H-Magadiite (c) Pd/H-Magadiite (d) Pt/H-Magadiite.

the cavities like Pt/H-magadiite.

Moreover, the D3 correction also did not present a relevant contribution in the optimized positions of the single-atoms in M/H-[Al]-magadiites. The PBE/PBE-D3 comparison showed that the highest difference was in the Ag/H-[Al]-magadiites (Figs. 3a and 4a, respectively), where  $M \cdots$  surface varied in ranges of up to 0.2 Å. The other solids had smaller differences for both functionals. Thus, the structural qualitative analysis of the M/H-[Al]-magadiite solids, compared to M/H-magadiites, remained the same, regardless of whether or not the D3 correction was used.

The binding energies ( $E_b$ ) of each functional are plotted graphically in Fig. 5. Table S2 contains these results (written in kJ·mol<sup>-1</sup> and eV), the energy difference between PBE and PBE-D3 ( $\Delta E_b$ ), and the relative error to the PBE functional, respectively. Firstly, these energies also decreased considerably in going from M/H-magadiite to M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites, and to H/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites, corroborating the analysis of the distances  $M$ –surface described previously. Furthermore, there was a significant energetic difference ( $\Delta E_b$ ) in PBE and PBE-D3 for the Ag- and Au/H-magadiites, with more than 100 % relative error. In these cases, the single-atoms were further away from the surface. It is worth highlighting that, except for Au/H-magadiite, the functionals led to the same more stable structure in each system, and the D3 correction changed the  $M \cdots$  surface distances very little. The platinum insertion of the H-magadiite cavity produced the lowest binding energy of all M/H-magadiite solids, with a relative PBE/PBE-D3 difference of approximately 35 %.

Concerning the Al-modified materials, each  $\Delta E_b$  in the M/H-[Al]-magadiite was smaller when compared to those M/H-magadiite ones. The chemisorbed Pt atom on the H-[Al]-maga surfaces produced a PBE/PBE-D3 comparison lower than 20 %. Therefore, if the structural analysis of sites, for the D3 correction did not show a relevant contribution to

the anchoring of each single-atom, the binding energies suggested that the PBE-D3 functional may overestimate the energetic barriers in metal migration calculations, similar to the data presented in Fig. 5 and Table S2.

A correlation between the binding energies ( $E_b$ ) and the atomic radius of all single-atoms was plotted in Figure S2. In general, we can observe that the higher the atomic radius (for example, from Ag to Pt), the lower the binding energy. The same trend is observed for PBE (Figure S2a) and PBE-D3 (Figure S2b) functionals, even though the D3 correction decreased the  $E_b$  values. In the case of Au- and Pt- models, although atomic radii are very close (174pm and 177pm, respectively), their respective binding energies are very different from each other. Thus, we can infer that in the particular case of Pt/H-magadiite (Fig. 2d), the metallic atom is large enough for silicon rings of H-magadiite to behave like a multidentate ligand. That is, the platinum single-atom offers interactions with all oxygens in the cavity simultaneously, forming chelate-type bonds. Furthermore, the atomic radius of the platinum atom also favors greater interaction with sites on aluminated surfaces (Figs. 3d and 4d), forming the smallest  $M \cdots O$  chemical bonds in the most stable structures compared to other systems.

## 2.2. Electronic analysis

The results of the charge density difference of M/H-magadiites are displayed in Fig. 6. The images were modeled using the Xcrysden software [42], with an isovalue equal to 0.003, adopting the green and blue colors to indicate the increase and the decrease in charge transfer, respectively. Based on the previous structural analysis, it is expected that the longer the  $M \cdots OH$  distance, the smaller the charge transfer and the higher the binding energy. As can be seen in Fig. 5, the increasing order of  $M \cdots OH$  interactions is Ag < Au < Pd and is

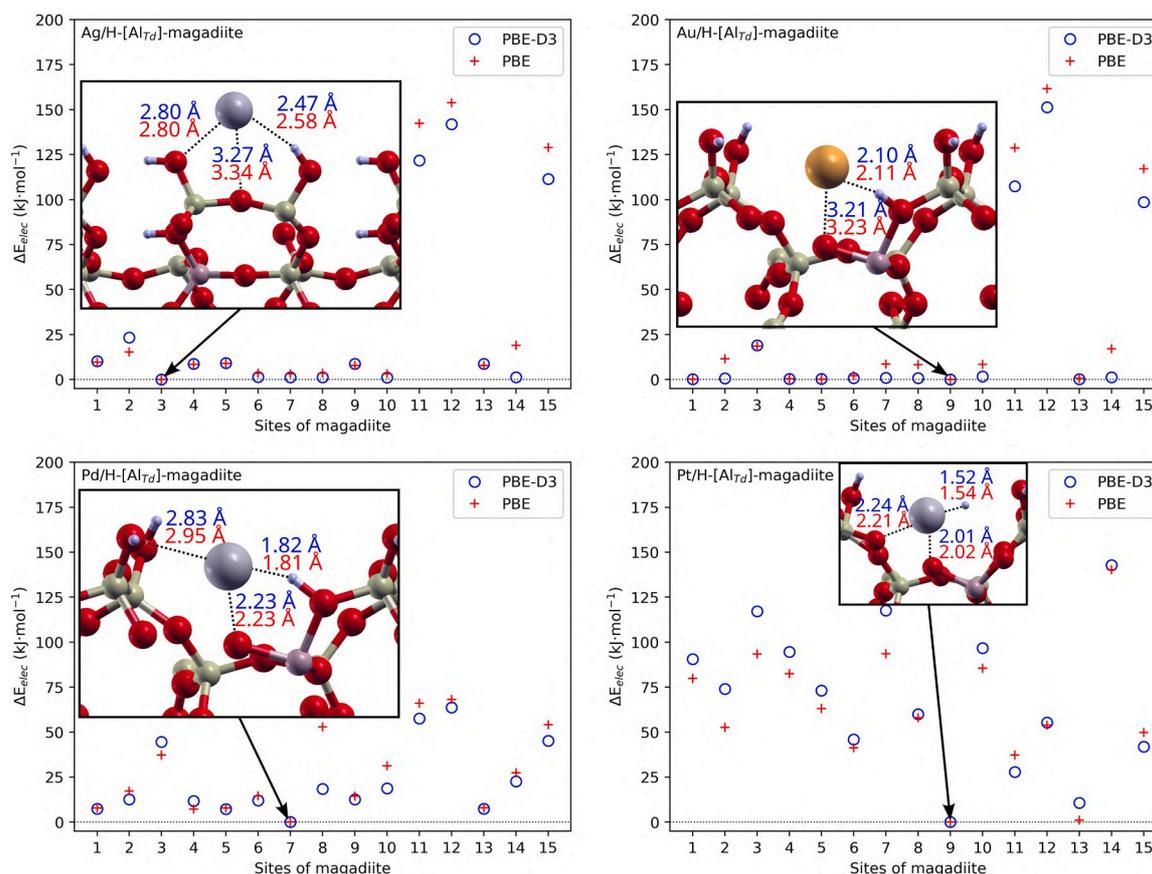


Fig. 3. Energy distribution and characterization of the most stable sites for (a) Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite (b) Au/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite (c) Pd/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite (d) Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite.

proportional to the lobe sizes. Meanwhile, the Pt/H-magadiite structure showed the highest lobe size, and this is related to the position of the respective metal single-atom in the cavity sites, close to many oxygen and silicon atoms simultaneously.

In the case of M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites (Fig. 7), the lobe sizes were bigger than those observed in the M/H-magadiite models (Fig. 6). As previously analyzed, the smaller distances between each single-atom and the surface led to a greater charge transfer in these regions, reinforcing the previous observation that the aluminum atom improves the incorporation of each metal species. However, the highest charge transfer among all structures was noted in the M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites (Fig. 8). These values are a consequence of the proximity of each single-atom on the surface and the respective increase in charge transfer, given by the presence of an aluminol group. Furthermore, these charge transfer comparisons (M/H-magadiite < M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites < M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites) also corroborated the observed trend in binding energies (Table S2). Experimentally, the position of this aluminum atom in lamellar silicates makes it available to coordinate water molecules, forming sites of octahedral geometries, when the solid is hydrated [12–14]. For metal doping, the silicate is treated in the dehydrated form, therefore, an even larger space is found around the Al atom to accommodate the single-atoms.

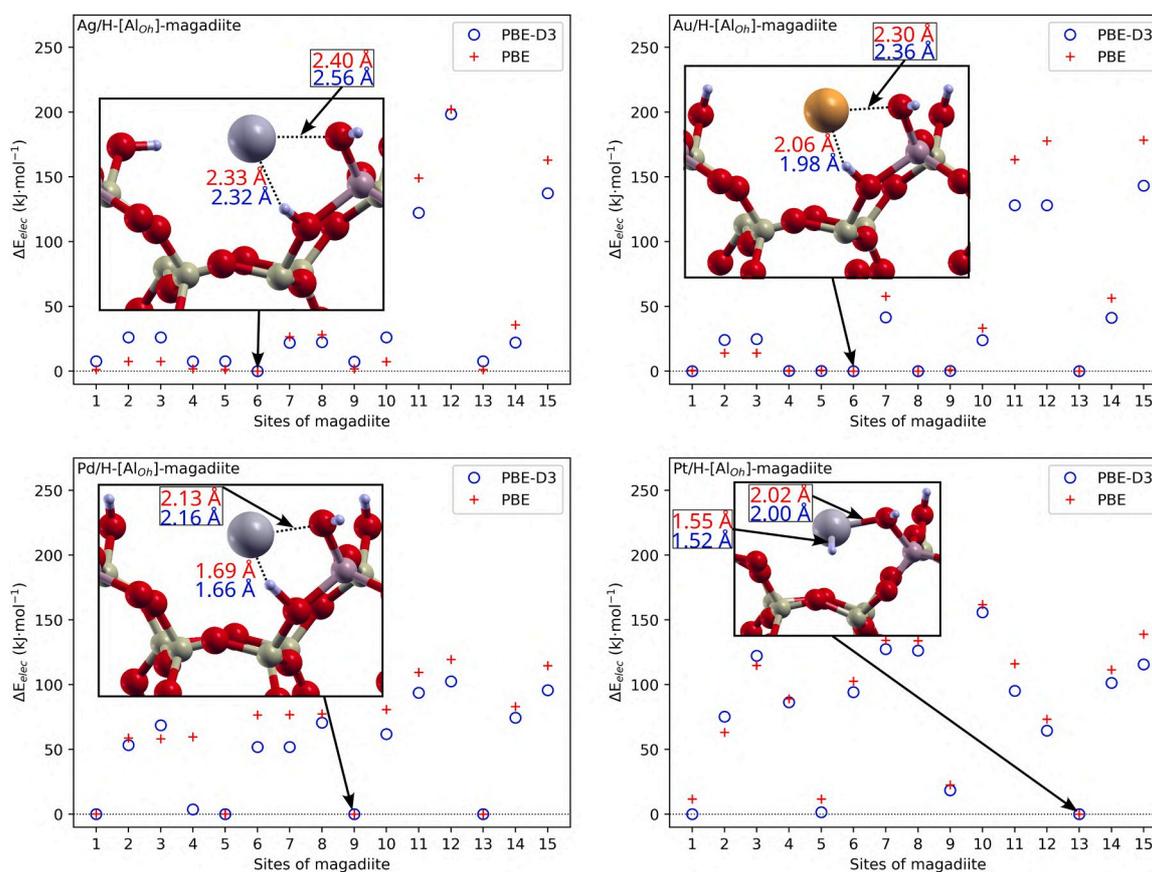
The results of the Bader charge calculations of M/H-magadiites, M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite, and M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite are found in Tables 1–3, respectively. For all surfaces, the Bader charges related to the atoms that did not interact with the single-atom were written in Table S3, because they remained the same values as their respective initial surfaces for Si (3.88), H<sub>SiOH</sub> (1.00), O<sub>SiO4</sub> (1.94), and Al (3.00) atoms. Moreover, the O<sub>SiOH</sub> charge showed similar values in all structures: –1.95 (M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites), –1.96 (M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite), and –1.98 (M/H-

magadiite), respectively.

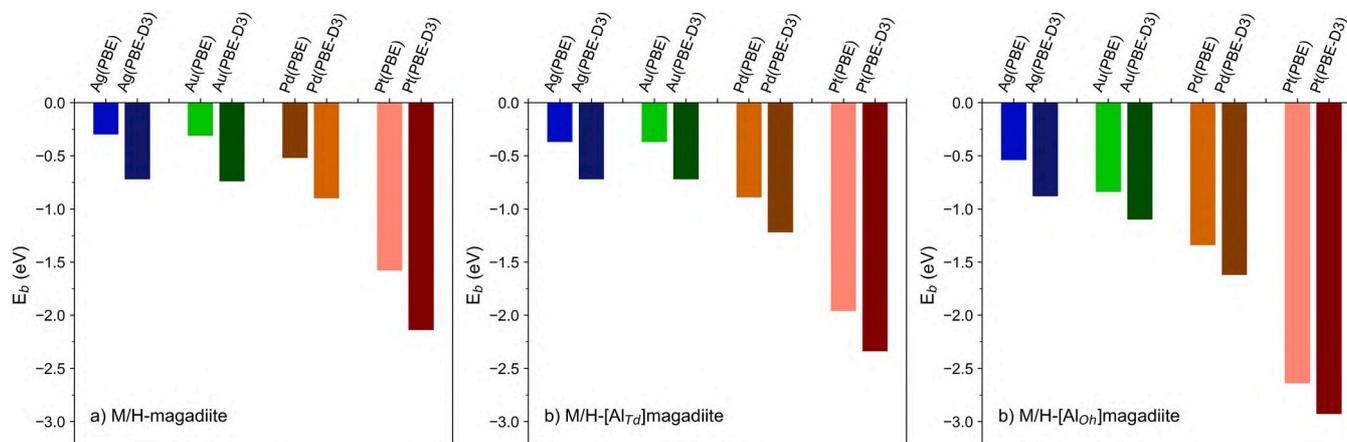
For the M/H-magadiite structures, some charge change is noted in the oxygen atoms closer to the metal species (O<sub>O-M</sub>). As analyzed in charge density difference, the stronger the O · · · M interaction, the greater the change in the local charge of these atoms. The O<sub>O-M</sub> charges in the Ag/H-magadiite and Au/H-magadiites (–1.93) are closer to the H-magadiite (–1.98), while in the Pd- and Pt/H-magadiites, the charges increased to –1.79 and –1.78, respectively. The Bader charges of Au, Ag, and Pd were close to 0.0, but Pt had a charge of –0.32, caused by interacting oxygen atoms in the cavity region (Fig. 2d).

In the case of M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites (Table 2), the charge of H<sub>extra</sub> atom was 1.00 for Ag- and Au- solids, with a weak interaction (Fig. 6a, b). Contrary to this, Pd/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite showed a smaller charge (0.44) on H<sub>extra</sub> due to the stronger charge transfer (Fig. 6c) and the respective charge in the Pt-catalysts (–0.11) was indicated by the chemisorption process (Fig. 6d). The calculated Bader charges in the O<sub>O-M</sub> atoms also reinforced the O · · · M interaction order analyzed previously: from –2.06 (Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites) and –1.90 (Au/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites) to –1.86 (Pd/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites) and –1.65 (Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites). Consequently, the Pd and Pt single-atoms also showed that their charges were affected by the doping process (0.12 and 0.62, respectively).

A comparison of Bader charges between M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites and M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites (Table 3) corroborated the preferential interaction of the each single-atom for aluminol groups. As previously described (Figs. 4 and 7), all the metal species formed the O<sub>AlOH</sub> · · · M · · · H<sub>extra</sub> bridge, leading to a change in the local charges. Although the charge on O<sub>AlOH</sub> in Ag model (–1.91) were similar to the pure surface (–1.95), it increased to –1.81 in (M = Au), –1.84 (M = Ag) and –1.86 (M = Pt) materials. Contrarily, the respective H<sub>extra</sub> charges decreased



**Fig. 4.** Energy distribution and characterization of the most stable sites for (a) Ag/H-[AlOH]-magadiite (b) Au/H-[AlOH]-magadiite (c) Pd/H-[AlOH]-magadiite (d) Pt/H-[AlOH]-magadiite.



**Fig. 5.** Binding energies of (a) M/H-magadiites, (b) M/H-[AlTd]-magadiites and (c) M/H-[AlOH]-magadiites.

from 1.00 in ( $M = \text{Ag}$ ) to 0.61 ( $M = \text{Au}$ ), 0.36 ( $M = \text{Pd}$ ) and  $-0.15$  ( $M = \text{Pt}$ ), which is a consequence of the direction of charge transfer in each model.

As an additional analysis, the total magnetizations ( $M_{\text{Total}}$ ) and magnetic moments of each Ag and Au system were shown in Table S4. Atomic magnetizations of the Pd- and Pt- solids were equal to zero. As can be seen, although the  $M_{\text{Total}} = 1.0 \mu_B$ , the magnetic moment of the single-atoms dropped from  $0.179 \mu_B$  (Ag/H-magadiite and Au/H-magadiite) to  $0.095 \mu_B$  (Ag/H-[AlOH]-magadiite) and  $0.098 \mu_B$  (Au/H-[AlOH]-magadiite), respectively. Moreover, the atomic magnetizations of the oxygen atoms ( $O_{O-M}$ ) were from  $0.010 \mu_B$  (M/H-magadiite) to  $0.024$

$\mu_B$  (Ag/H-[AlOH]-magadiite) and  $0.069 \mu_B$  (Au/H-[AlOH]-magadiite). For H-[Al]-magadiites, slight values of magnetic moments were also observed in the oxygen atoms bonded to  $H_{\text{extra}}$  ( $O_{H_{\text{extra}}}$ ). Therefore, the results showed that the greater the M – surface charge interaction, the greater the magnetic moment transference from single-atoms to oxygen atoms of H-magadiite and H-[Al]-magadiites.

The band structure calculation of H-magadiite and M/H-magadiites can be seen in Figure S3. The electronic gap of undoped surface (Figure S3a) is approximately 5.5 eV. In the Ag- and Au- solids, each single-atom added new valence and conduction bands closer to the Fermi energy. The presence of these intermediate bands above the

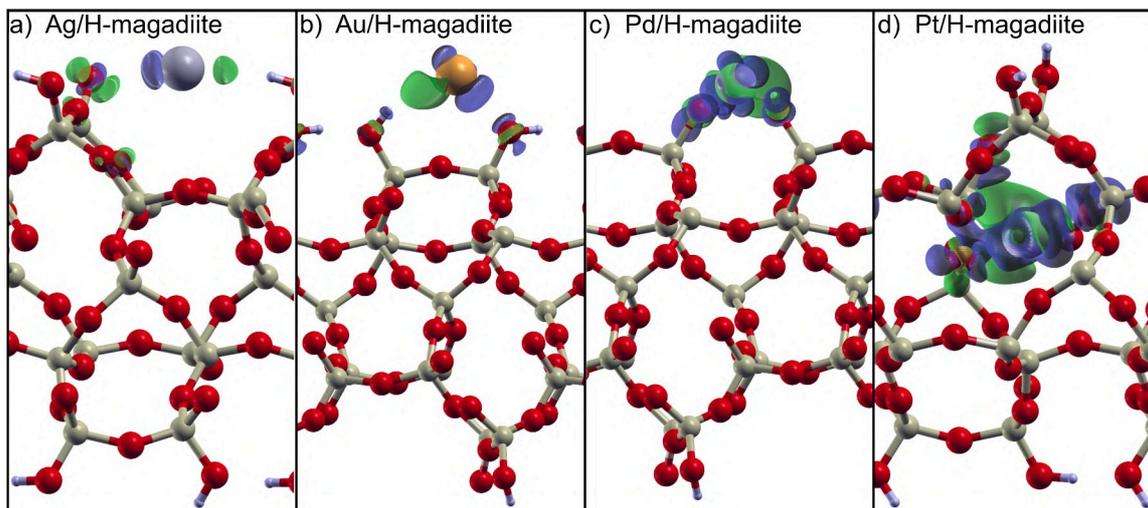


Fig. 6. Charge density difference of (a) Ag/H-magadiite (b) Au/H-magadiite (c) Pd/H-magadiite (d) Pt/H-magadiite.

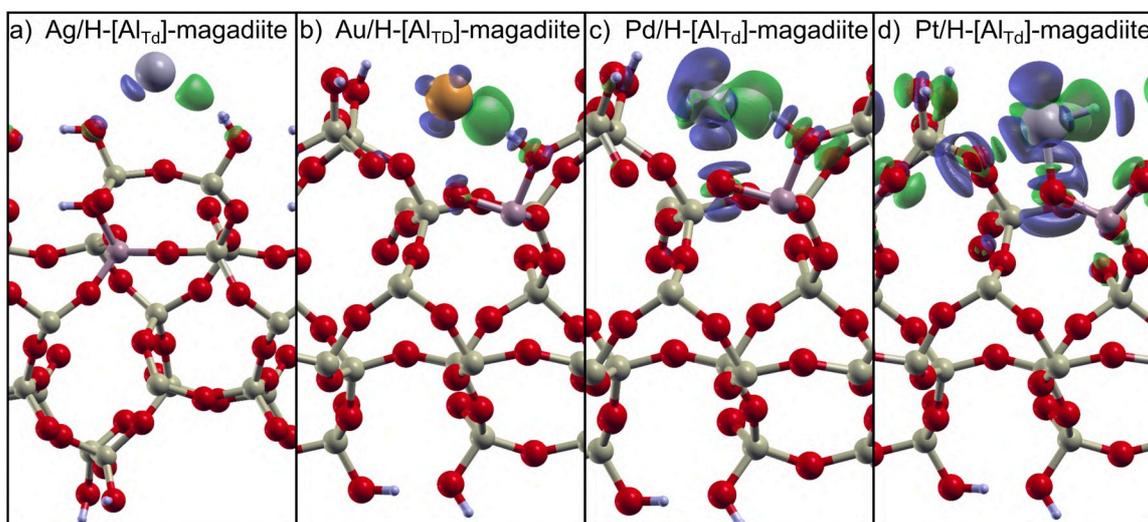


Fig. 7. Charge density difference of (a) Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite (b) Au/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite (c) Pd/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite (d) Pt/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite.

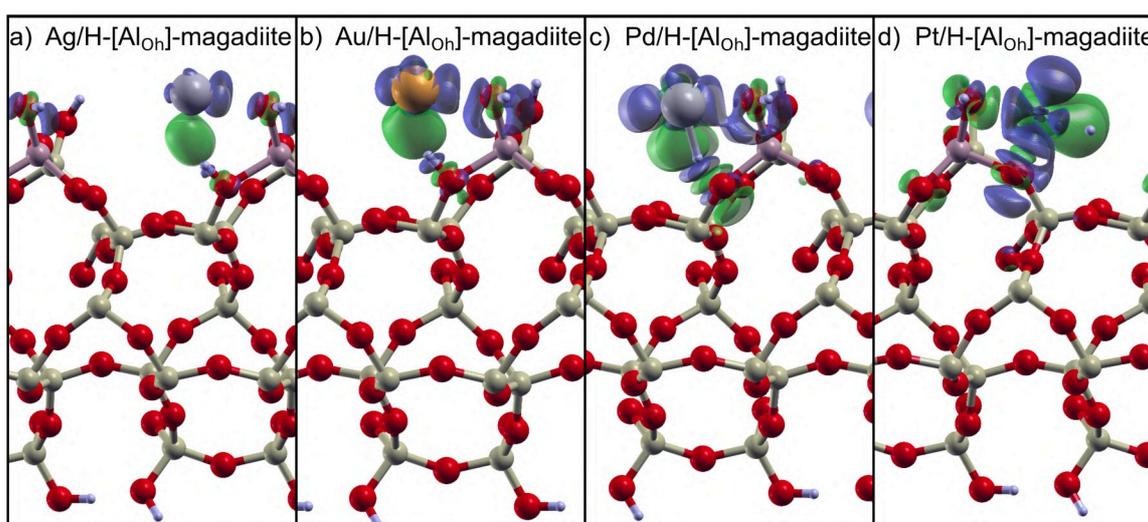


Fig. 8. Charge density difference of (a) Ag/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite (b) Au/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite (c) Pd/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite (d) Pt/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite.

**Table 1**

Calculated bader charges in the M/H-magadiites.

Atom	H-mag.	M = Ag	M = Au	M = Pd	M = Pt
O <sub>O-M</sub>	-	-1.93	-1.93	-1.79	-1.78
Metal	-	0.01	0.07	0.07	-0.32

**Table 2**Calculated bader charges in the M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites.

Atom	H-[Al <sub>Td</sub> ]-mag.	M = Ag	M = Au	M = Pd	M = Pt
H <sub>extra</sub>	1.00	1.00	1.00	0.44	-0.11
O <sub>OHextra</sub>	-2.00	-	-2.12	-1.69	-1.94
O <sub>O-M</sub>	-	-2.06	-1.90	-1.86	-1.87, -1.65
Metal	-	0.07	0.03	0.12	0.62

**Table 3**Calculated Bader charges in the M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites.

Atom	H-[Al <sub>Oh</sub> ]-mag.	M = Ag	M = Au	M = Pd	M = Pt
H <sub>extra</sub>	1.00	1.00	0.61	0.36	-0.15
O <sub>AlOH</sub>	-1.95	-1.91	-1.81	-1.84	-1.86
O <sub>OHextra</sub>	-2.00	-2.11	-1.76	-1.72	-1.94
O <sub>O-M</sub>	-	-1.91	-1.81	-1.84	-1.65
Metal	-	0.04	-0.06	0.17	0.62

surface bands was originated by electronic states of the metals. Here, it is important to highlight that Au<sup>0</sup> and Ag<sup>0</sup> are metal atoms with *s*<sup>1</sup> configurations, and the highest occupied level in these atoms is given by the half-filled atomic orbital. Such electronic configuration was not observed in the valence levels of Pd/H-magadiite and Pt/H-magadiite, where the respective Pd<sup>0</sup> and Pt<sup>0</sup> atoms had only *d*<sup>10</sup> electrons. Thus, the behavior of the last occupied electronic levels also contributes to the difference in interactions between the metals and H-magadiite surface.

The projected density of states (pDOS) was calculated to identify the contributions of each atom in the structure. This analysis was performed for PBE and PBE-D3 functionals and, as expected, similar behaviors were observed in both calculations in the valence and conduction states of each system. For this calculation, the closer the valence states are to the Fermi energy, the more basic the respective atom/orbital becomes. For H-magadiite (Figure S4a), the basic surface oxygen atoms were attributed to the hydroxyl groups, similar to what has already been reported for layered Na-magadiite [10,11]. In the Ag- and Au- structures (Figure S4b and S4c, respectively), the inclusion of valence states of each single-atom led to a displacement of the valence states of H-magadiite from the Fermi level, as observed in the band structure. Moreover, these states were plotted with the spin up and down electrons, due to the *s*<sup>1</sup> configurations. Here, it is important to highlight the treatment with spin polarization method in metal species like Au<sup>0</sup> and Ag<sup>0</sup>. Some works of electronic structure calculations in layered materials with half-filled valence states, have reported them as a semiconductor character in DOS and pDOS [43,44]. However, this is not observed in this work, where the spin down configurations crosses the Fermi energy level.

In the case of Pd (Figure S4d) and Pt (Figure S4e) systems, a semiconductor character was observed due to the presence of a gap between the occupied states and the Fermi level along with the presence of intermediate states. However, Pt/H-magadiite also showed that their intermediate state is composed of metal species and oxygen atoms, while these states in Pd/H-magadiite presented only the contribution of the Pd single-atom. As expected, the difference is caused by the structural configuration of the Pt single-atom in the cavity sites, where the distances from oxygen atoms were smaller than in the other materials (Fig. 2d).

An interesting analysis can be performed in the pDOS calculations for M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites (Figure S5) and M/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites (Figure S6). According to the DFT calculations discussed above, the aluminum

atoms offered new promising sites to accommodate each metal species. Consequently, some interactions on the aluminated surface minimized the energies of the valence states of the respective single-atoms, keeping them closer to the valence states of the surface atoms. This is noticeable, for instance, when Ag/H-magadiite (Figure S4b) and Au/H-magadiite (Fig. S4c) are compared with the same doping models in H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites (Fig. S5b and c, respectively) and in H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites (Fig. S6b and S6c, respectively). The same comparison in the Pd- and Pt-models leads to a slight difference between H-magadiites (Figure S4d and S4e), H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites (Figure S5d and S5e), and H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites (Figure S6d and S6e), respectively.

Furthermore, it is possible to highlight in the pDOS plot of the H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiites (Figure S6), the O<sub>AlOH</sub> atom was the most basic site on the surface. In this work, this site is promising and offers the best model of all to accommodate metals. Alongside the other electronic analyses, the results suggested that the Pt/H-[Al<sub>Oh</sub>]-magadiite system has the best metal stability and this structure can even be useful to avoid the sintering process (as discussed in the coming sections).

### 2.3. Investigation of the migration energies of M/H-magadiites

The CI-NEB calculation for metal migrations on the M/H-magadiite was plotted in Fig. 9. For this calculation, a supercell of 2 × 1 × 1 was simulated to provide the migration from the most stable sites (reactant) to their respective another site in its periodic unit cell along the *x*-axis (product). Thus, the structures of reactants, transition states, and products are displayed in Figure S7. As can be seen, the energy barriers of materials in Au/H-magadiite (Fig. 9a), Ag/H-magadiite (Fig. 9b), and Pd/H-magadiite (Fig. 9c) were close 14.90 kJ·mol<sup>-1</sup>, 12.00 kJ·mol<sup>-1</sup>, and 21.15 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively, with PBE functional. In this situation, the migration path indicated a low value barrier, with a probability of sintering, which is undesirable for applications in heterogeneous catalysis. In addition, the PBE-D3 calculation suggested a much higher energy barrier for each system (ΔE ≈ 145.0 kJ·mol<sup>-1</sup>, 43.0 kJ·mol<sup>-1</sup>, and 63.0 kJ·mol<sup>-1</sup> for Ag-, Au-, and Pd/H-magadiite, respectively). Again, it is important to highlight here that the binding energies of the reactants decreased considerably with DFT-D3, even though there was no significant structural change. Thus, it is expected that the lower the binding energy, the more difficult it will be to remove the metal species on the surface, that is, the greater its migration barrier. However, as the structural and electronic analysis of Ag, Au, and Pd single-atoms suggested physisorption with a weaker M – H-magadiite interaction, it is questionable whether the D3 correction is consistent with the migration reaction, since it overestimated the energies.

In the case of Pt/H-magadiite, whose most stable site is in the cavity region (Fig. 9d) presented an energy barrier of approximately 203 kJ·mol<sup>-1</sup> for PBE and 236 kJ·mol<sup>-1</sup> for PBE-D3. As expected, the platinum atom was the only one capable of stabilizing in the cavity, and this spatial condition prevents the possibility of metal sintering in the structure. Again, the ΔE with the use of PBE-D3 was greater than with the PBE functional, but the differences were smaller (close to 33.0 kJ·mol<sup>-1</sup>), compared to the other materials. These results also corroborated the difference in the binding energies calculated previously (ΔE<sub>b</sub>), as the Pt/H-magadiite is the most stable M/H-magadiite system of all.

It is also interesting to analyze whether the insertion of the metal atoms into the cavity of H-magadiite is energetically possible. Thus, the electronic energy barriers for the insertion of Au, Ag, Pd, and Pt in the cavity were computed and are displayed in Fig. 10. For the insertion of Au (Fig. 10a) and Ag (Fig. 10b) single-atoms, the energy required in the forward direction (migration from hydroxyl site to cavity site) (Ag/H-magadiite = 311.87 kJ·mol<sup>-1</sup> and Au/H-magadiite = 296.78 kJ·mol<sup>-1</sup>) is, approximately, the double of the energies observed for the reverse direction (Ag/H-magadiite = 158.19 kJ·mol<sup>-1</sup> and Au/H-magadiite = 150.58 kJ·mol<sup>-1</sup>). In the case of Pd/H-magadiite (Fig. 10c), the forward and the reverse barriers were 241.37 kJ·mol<sup>-1</sup> and 200.78 kJ·mol<sup>-1</sup>,

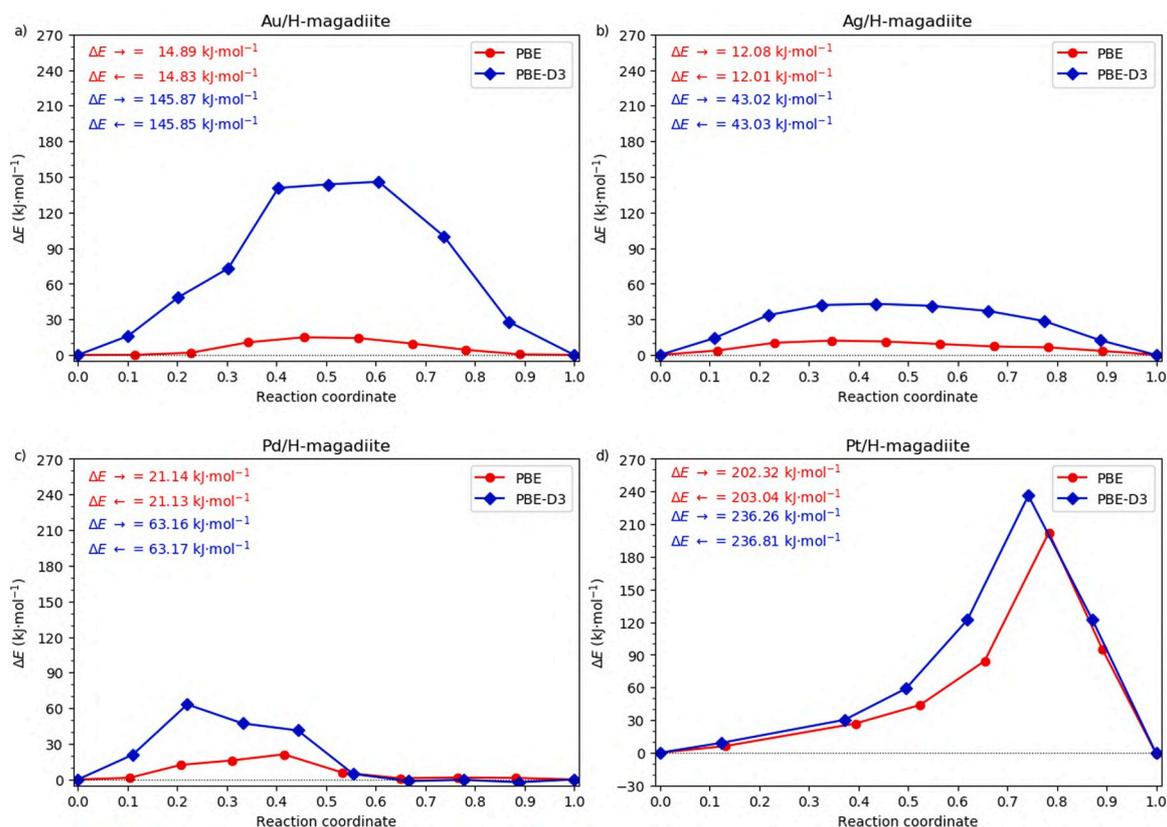


Fig. 9. Migration energies of (a) Ag/H-magadiite, (b) Au/H-magadiite, (c) Pd/H-magadiite, and (d) Pt/H-magadiite.

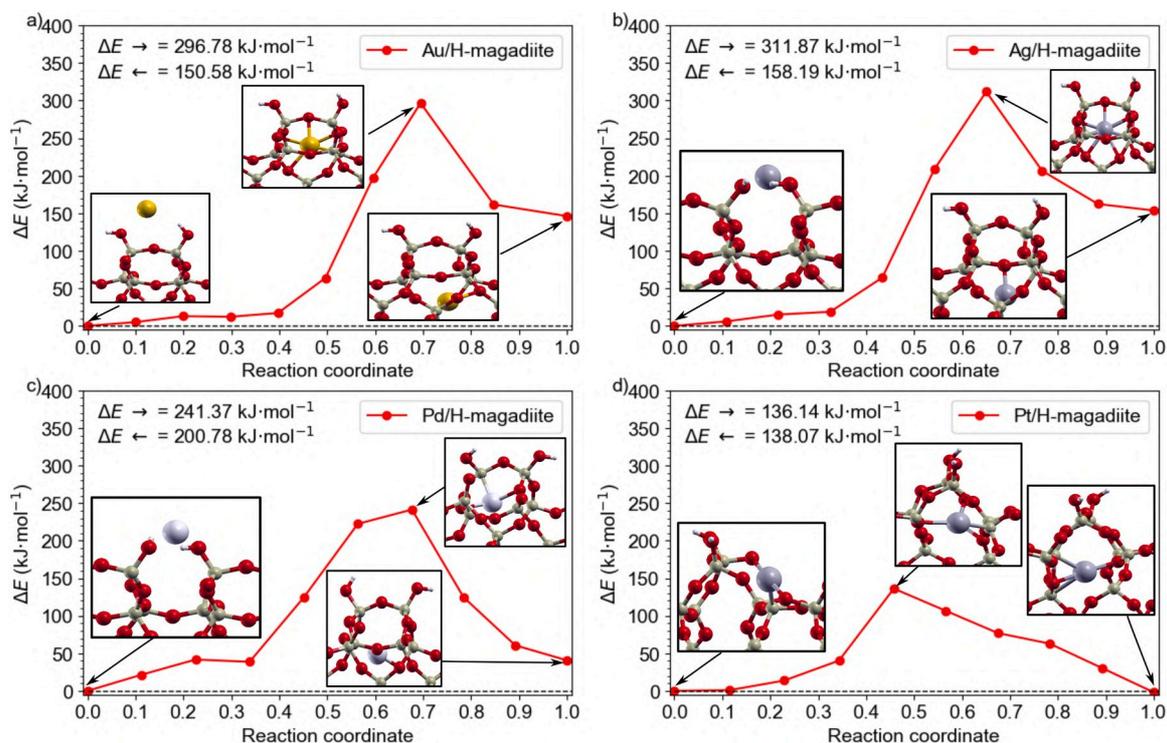


Fig. 10. Energies of insertion of metal into the cavity of a) Ag/H-magadiite, b) Au/H-magadiite, c) Pd/H-magadiite, and d) Pt/H-magadiite.

respectively, and the energy difference between the initial and final state was  $40.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Although the energies in the Pd system are smaller than those in the Ag and Au models, all the values are high enough to

indicate that the surface is not capable of keeping these metals inserted into the cavity.

Regarding the Pt/H-magadiite (Fig. 10d), the electronic energies

were close to  $137.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in both orders. In comparison to the previous CI-NEB (Fig. 9d), the energy necessary to insert Pt single-atom was lower than the migration between cavities. However, this energy is still high enough to be surmounted without considering thermodynamic effects, such as temperature and pressure. Therefore, it is possible to infer that, as the cavity is a constrained environment, if the metal atom is in this region, there will be a lower probability of sintering, as shown in Fig. 9d.

Therefore, according to CI-NEB calculations, not all M/H-magadiite models (except Pt/H-magadiite, which remained stable in the cavity with no chance of sintering) were able to offer energetic curves that ensure stable single-atom metal positioning. For migration reaction, the DFT-D3 overestimated the energy barriers. However, aluminum-modified magadiites may present promising migration barriers. As previously discussed, theoretical-experimental work already reinforces that the presence of aluminum significantly improves the physico-chemical properties of magadiite and RUB-18 catalysts. [14] Therefore, in future work, single-atom migration curves on aluminated surfaces will be evaluated, especially Pt/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiite, which has so far offered the best electronic properties in this work.

### 3. Conclusion

The energy distribution of single-atoms into the magadiite surfaces showed that the Ag, Au, and Pd tend to stabilize in hydroxyl groups for the H-magadiites, while in the Pt/H-magadiite system, stabilization occurred into the “cavity” region. However, the aluminum atom in H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiite favored stable metal positioning (except for Ag/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiite). In general, the metal atoms maintained between O<sub>SiOH</sub> and H<sub>extra</sub> for M/H-[Al<sub>Td</sub>]-magadiites, and between O<sub>AlOH</sub> and H<sub>extra</sub> for M/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiites. Moreover, the lowest M · · · surface distances were possible in the presence of aluminol groups. All these comparisons remained the same for the most stable models optimized with PBE and PBE-D3 functionals.

The charge density difference and binding energies confirmed the interaction degree of each system. By the lobe size, the increasing order of the charge transfer is Ag < Au < Pd < Pt. This condition agrees with the M · · · sites distances in the structural analysis, in addition to the small changes noted in Bader charge and atomic magnetization (Ag- and Au- models) calculations. Again, Ag and Au did not present promising models (longer M – surface distances, lower binding energies), compared to the Pd and Pt systems. In the later metal atoms, aluminum offered a significant improvement in their interaction, especially for H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiites, in which it was possible to observe chemisorption on H<sub>extra</sub>. Consequently, the E<sub>b</sub> > -120.00 kJ·mol<sup>-1</sup> and E<sub>b</sub> > -250.00 kJ·mol<sup>-1</sup> for Pd- and Pt- H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiite, respectively. The binding energies indicated that D3 correction may overestimate these values by up to 55 kJ·mol<sup>-1</sup>, even without significant structural changes in the anchoring of single-atoms.

The band structures and pDOS of M/H-magadiites indicated the change of basicity of each doped compound by the valence states of metal species close to the Fermi level. Although these materials have semiconductor character, intermediate bands were found in the Au- and Ag/H-magadiites, related to the s<sup>1</sup> configurations, however, such situations were not observed in the Pd/H-magadiite and Pt/H-magadiites (d<sup>10</sup> configurations). Alongside the pDOS calculations, the behavior of the last occupied electronic levels also influenced the difference in interactions between the metals and the H-magadiite surface. Nevertheless, H-[Al]-magadiites offered the energies of individual atoms closer to the valence states of the surface atoms, because of the best metal-surface interaction. In general, the Pt/H-[Al<sub>OH</sub>]-magadiite system showed the best metal stability and this material can even be useful to avoid the sintering process.

In the study of migration of noble metals supported on H-magadiite, it was observed that the models in which the metal single-atom stabilized on the structure's surface are prone to sintering. The CI-NEB

calculations with PBE functional suggested that these metals are not promising for the synthesis of SACs. However, the PBE-D3 presented overestimated values. Platinum is the only one among those studied that stabilized in the H-magadiite cavities, indicating to be an interesting candidate as a SAC. However, all the electronic calculations indicated the H-[Al]-magadiite has the best conditions to accommodate the metal species. Thus, based on this work, future computational studies can be interesting to evaluate the migration barriers of the single-atoms in the H-[Al]-magadiites surfaces.

### CRediT authorship contribution statement

**Monize F. Torres:** Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Márcio F. Santos:** Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Bruna Nádia N. Silva:** Writing – original draft, Project administration, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Muhammad Adnan Saqlain:** Writing – review & editing, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Florence P.N. Antunes:** Writing – review & editing, Methodology. **Heloise O. Pastore:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Formal analysis, Conceptualization. **Alexandre A. Leitão:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Project administration, Formal analysis, Data curation, Conceptualization.

### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Data availability

No data was used for the research described in the article.

### Acknowledgments

The authors of this work thank to the Brazilian agencies CAPES – (Finance Code 001, fellowship for MFS), CNPq (grant number for AAL: 311645/2023-2, and fellowship for MFT: 140067/2021-3), FAPESP (18/06942-0 and 21/12058-0). We also thank for all the facilities offered by CENAPAD-SP Computational Center.

### Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.susc.2024.122541.

### References

- [1] N. Cheng, L. Zhang, K. Doyle-Davis, X. Sun, Single-atom catalysts: from design to application, *Electrochem. Energy Rev.* 2 (2019) 539–573, <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00050-6>.
- [2] X.F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis, *Acc. Chem. Res.* 46 (8) (2013) 1740–1748, <https://doi.org/10.1021/ar300361m>, PMID: 23815772.
- [3] A. Wang, J. Li, T. Zhang, Heterogeneous single-atom catalysis, *Nat. Rev. Chem.* 2 (6) (2018) 65–81, <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0010-1>.
- [4] Y. Zhang, J. Yang, R. Ge, J. Zhang, J.M. Cairney, Y. Li, M. Zhu, S. Li, W. Li, The effect of coordination environment on the activity and selectivity of single-atom catalysts, *Coord. Chem. Rev.* 461 (2022) 214493, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214493>.
- [5] X. Li, H. Rong, J. Zhang, D. Wang, Y. Li, Modulating the local coordination environment of single-atom catalysts for enhanced catalytic performance, *Nano Res.* 13 (2020) 1842–1855, <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2755-3>.
- [6] G. Di Liberto, G. Pacchioni, Modeling single-atom catalysis, *Adv. Mater.* 35 (46) (2023) 2307150, <https://doi.org/10.1002/adma.202307150>.
- [7] G. Di Liberto, L.A. Cipriano, G. Pacchioni, Single atom catalysts: what matters most, the active site or the surrounding? *ChemCatChem.* 14 (19) (2022) e202200611 <https://doi.org/10.1002/cctc.202200611>.

- [8] U. Brenn, W. Schwieger, K. Wuttig, Rearrangement of cationic surfactants in magadiite, *Colloid Polym. Sci.* 277 (4) (1999) 394–399, <https://doi.org/10.1007/s003960050398>.
- [9] G.B. Superti, E.C. Oliveira, H.O. Pastore, A. Bordo, C. Bisio, L. Marchese, Aluminum magadiite: an acid solid layered material, *Chem. Mater.* 19 (17) (2007) 4300–4315, <https://doi.org/10.1021/cm0707657>.
- [10] Y. Krysiak, M. Maslyk, B.N. Silva, S. Plana-Ruiz, H.M. Moura, E.O. Munsignatti, V. S. Vaiss, U. Kolb, W. Tremel, L. Palatinus, A.A. Leitão, B. Marler, H.O. Pastore, The elusive structure of magadiite, solved by 3d electron diffraction and model building, *Chem. Mater.* 33 (9) (2021) 3207–3219, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00107>.
- [11] B.N.N. Silva, H.O. Pastore, A.A. Leitão, The role of hydration water in inorganic  $M^{n+}$ -magadiites ( $M^{n+} = K^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}$ ): advances in structural and electronic analysis by dft calculations, *Appl. Clay Sci.* 231 (2023) 106749, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106749>.
- [12] B.N.N. Silva, H.O. Pastore, A.A. Leitão, The steps of thermal treatment of Na-magadiite: a computational study using ab initio DFT calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 14416–14423, <https://doi.org/10.1039/D2CP01245F>.
- [13] G.W. Brindley, Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions, *Am. Mineral.* 54 (11–12) (1969) 1583–1591.
- [14] G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss, Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives, *Am. Mineral.* 60 (7–8) (1975) 642–649.
- [15] H.M. Moura, F.A. Bonk, R.C.G. Vinhas, R. Landers, H.O. Pastore, Aluminium-magadiite: from crystallization studies to a multifunctional material, *CrystEngComm* 13 (2011) 5428–5438, <https://doi.org/10.1039/C1CE05213F>.
- [16] F.S.O. Ramos, H.O. Pastore, 2-to-disguised 3D materials with built-in acid sites: H<sup>+</sup>-[A]-RUB-18, *Dalton Trans.* 46 (2017) 11728–11737, <https://doi.org/10.1039/C7DT02241G>.
- [17] G.B. Báfero, B.N.N. Silva, A.A. Leitão, H.O. Pastore, The behavior of aluminum sites in H<sup>+</sup>-[A]-RUB-18 catalysts: a theoretical-experimental investigation, *Mol. Catal.* 535 (2023) 112870, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112870>.
- [18] Z. Wang, S.M. Xu, Y. Xu, L. Tan, X. Wang, Y. Zhao, H. Duan, Y.F. Song, Single Ru atoms with precise coordination on a monolayer layered double hydroxide for efficient electrooxidation catalysis, *Chem. Sci.* 10 (2) (2019) 378–384, <https://doi.org/10.1039/C8SC04480E>, publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [19] C.A. Gaggioli, S.J. Stoneburner, C.J. Cramer, L. Gagliardi, Beyond density functional theory: the multiconfigurational approach to model heterogeneous catalysis, *ACS Catal.* 9 (9) (2019) 8481–8502, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01775>.
- [20] P. Giannozzi, e.a. Baroni, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (39) (2009) 395502, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [21] P. Giannozzi, O. Barone, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F.F. Rufino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, S. Baroni, Quantum ESPRESSO toward the exascale, *J. Chem. Phys.* 152 (15) (2020) 154105, <https://doi.org/10.1063/5.0005082>.
- [22] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) A1133–A1138, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [23] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (3B) (1964) B864–B871, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>, publisher: American Physical Society.
- [24] G. Makov, M.C. Payne, Periodic boundary conditions in ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 4014–4022, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4014>.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [26] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (11) (1990) 7892–7895, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>, publisher: American Physical Society.
- [27] S. Grimme, Density functional theory with London dispersion corrections, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 1 (2011) 211–228, <https://doi.org/10.1002/wcms.30>.
- [28] J. Moellmann, S. Grimme, DFT-D3 study of some molecular crystals, *J. Phys. Chem. C* 118 (14) (2014) 7615–7621, <https://doi.org/10.1021/jp501237c>.
- [29] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (12) (1976) 5188–5192, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [30] A. Okrut, N.A. Grosso-Giordano, C. Schöttle, S. Zones, A. Katz, Understanding the role of Zn<sup>2+</sup> in surfactant-free layered silicate delamination: exfoliation of magadiite, *Microporous Mesoporous Mater.* 283 (2019) 55–63, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.048>.
- [31] Z. Yuan, W. Tao, Z. Wang, W. Yang, One-step synthesis of highly dispersed nanosheets of magadiite, *Appl. Clay Sci.* 181 (2019) 105231, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105231>.
- [32] S.F. Wang, M.L. Lin, Y.N. Shieh, Y.R. Wang, S.J. Wang, Organic modification of synthesized clay-magadiite, *Ceram. Int.* 33 (4) (2007) 681–685, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.12.005>.
- [33] W. Setyawan, S. Curtarolo, High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools, *Comput. Mater. Sci.* 49 (2) (2010) 299–312, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>.
- [34] G. Henkelman, H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* 113 (22) (2000) 9978–9985, <https://doi.org/10.1063/1.1323224>.
- [35] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 113 (22) (2000) 9901–9904, <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
- [36] A.M. Patel, S. Ringe, S. Siahrostami, M. Bajdich, J.K. Nørskov, A.R. Kulkarni, Theoretical approaches to describing the oxygen reduction reaction activity of single-atom catalysts, *J. Phys. Chem. C* 122 (51) (2018) 29307–29318, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09430>.
- [37] L. G. Di Liberto, L. Giordano, G. Pacchioni, Predicting the stability of single-atom catalysts in electrochemical reactions *ACS Catal.* 14 (1) (2023) 45–55, <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c04801>.
- [38] I. Barlocco, L.A. Cipriano, G. Di Liberto, G. Pacchioni, Modeling hydrogen and oxygen evolution reactions on single atom catalysts with density functional theory: role of the functional, *Adv. Theory Simul.* 6 (10) (2023) 2200513, <https://doi.org/10.1002/adts.202200513>.
- [39] D. Misra, G. Di Liberto, G. Pacchioni, CO<sub>2</sub> electroreduction on single atom catalysts: the role of the DFT functional, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 26 (14) (2024) 10746–10756, <https://doi.org/10.1039/D4CP00175C>.
- [40] K.T. Park, D.L. Novikov, V.A. Gubanov, A.J. Freeman, Electronic structure of noble-metal monoxides: PdO, PtO, and AgO, *Phys. Rev. B* 49 (7) (1994) 4425, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.4425>.
- [41] P.G. Jones, H.O.R.S.T. Rumpel, E.I.N.H.A.R.D. Schwarzmann, G.M. Sheldrick, H. Paulus, Gold (III) oxide, *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 35 (6) (1979) 1435–1437, <https://doi.org/10.1107/S0567740879006622>.
- [42] A. Kokalj, XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities, *J. Mol. Graph. Model.* 2617 (3–4) (1999) 176–179, [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5).
- [43] D.G. Costa, A.B. Rocha, W.F. Souza, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitão, Ab initio simulation of changes in geometry, electronic structure, and Gibbs free energy caused by dehydration of hydrotalcites containing Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> counteranions, *J. Phys. Chem. B* 115 (13) (2011) 3531–3537, <https://doi.org/10.1021/jp110668s>, 535.
- [44] I.M. Nangoi, V.S. Vaiss, W.F. Souza, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitão, Theoretical studies of the interaction of terephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* (107) (2015) 131–137, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.014>.