

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em Química

Doutorado em Química

Viviane da Silva Vaiss

**Investigação dos mecanismos de reação de H<sub>2</sub>O,  
HF e sarin com hidróxidos lamelares por  
cálculos *ab initio***

Juiz de Fora

2011

Viviane da Silva Vaiss

**Investigação dos mecanismos de reação de H<sub>2</sub>O, HF e sarin  
com hidróxidos lamelares por cálculos *ab initio***

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Coorientador: Prof. Dr. Itamar Borges Junior

Juiz de Fora

2011

Vaiss, Viviane da Silva.

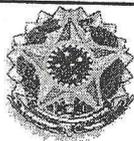
Investigação dos mecanismos de reação de H<sub>2</sub>O, HF e sarin com hidróxidos lamelares por cálculos *ab initio* / Viviane da Silva Vaiss. – 2011.

179 f. : il.

Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

1. Química. 2. Hidrólise. I. Título.

CDU 54



A presente tese, intitulada “Investigação dos mecanismos de reação de  $H_2O$ ,  $HF$  e sarin com hidróxidos lamelares por cálculos *ab initio*”, de autoria de Viviane da Silva Vaiss, submetida à Comissão Examinadora abaixo assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **DOUTOR EM QUÍMICA** em 27 de janeiro de 2011.

Juiz de Fora, 27 de janeiro de 2011.

Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão  
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. Itamar Borges Júnior  
Instituto Militar de Engenharia

Profa. Dra. Clarissa Oliveira da Silva  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Luís Gustavo Dias  
Universidade de São Paulo

Profa. Dra. Flávia Cavaliéri Machado  
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Gustavo S. Andrade  
Universidade Federal de Juiz de Fora

CONFERE COM O ORIGINAL

Simone Clemente Pereira  
Assistente de Administração  
SIAPE 1458606

*"A persistência é o caminho do êxito."*

Charles Chaplin

*Dedico este trabalho à minha querida  
mãe Maria José.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente estiveram ao meu lado durante a realização deste trabalho.

Agradeço a Deus por tudo, mas principalmente por minha saúde, paciência e coragem, que me proporcionaram chegar até esta etapa da minha vida.

À minha família, minha base! À minha mãe, Maria José, meu exemplo, pelo amor incondicional e pelas palavras encorajadoras. Ao meu pai (*in memoriam*), pois sei que está sempre me guiando. Às minhas irmãs, Patrícia e Camila, pelo carinho, apoio, amizade e cumplicidade. Minha querida sobrinha, Marcelle Vitória, por ser a luz que ilumina nossas vidas! Ao meu cunhado Aduzinho pelo apoio e amizade. Às minhas madrinhas, Terezinha e Dádiva e ao meu padrinho Zeca pelo carinho e apoio. Ao Tiago pelo amor, apoio e amizade.

Ao meu orientador e amigo, Alexandre, agradeço pela confiança e oportunidade, pelos conselhos e ensinamentos, pelo apoio e carinho. Ao meu co-orientador, Itamar, sempre prestativo, agradeço pelos ensinamentos, apoio e carinho.

Ao Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces (GFQSI) pelo imenso apoio e amizade. Em separado, agradeço ao Ary pela contribuição científica; ao Mateus pela ajuda; à Deyse pelos ensinamentos, ajuda e amizade; à Carlinha e Carol pela amizade; à Elena pela força e carinho; ao meu amigo de turma e caminhada, Raphael Alvim, agradeço por tudo, pelo apoio, amizade e força; à amiga, Florence, pelo imenso apoio, carinho e amizade. Ao amigo falecido, Rafael Berg, pelos ensinamentos e contribuições científicas.

Agradeço também às minhas amigas, Mellina e Gisele, companheiras de apartamento, pela paciência, força e amizade. Às amigas, Naiara, Cíntia, Ludmila, Jéssica e Jurema pela amizade.

A todos os professores e funcionários do Instituto de Ciências Exatas.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e ao Departamento de Química pelo espaço e oportunidade.

Ao Instituto Militar de Engenharia pelas máquinas disponibilizadas.

À CAPES e ao Ministério da defesa, no âmbito do Programa Pró-defesa, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Os hidróxidos lamelares, dentre os quais se incluem os compostos tipo brucita e os hidróxidos duplos lamelares (HDL), apresentam inúmeras aplicações devido às suas propriedades, tais como: alta estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, porosidade e elevada área específica, eletroquímicas, fotoquímicas e outras. A capacidade de adsorção e troca iônica apresentada por estes compostos faz com que estes materiais sejam amplamente utilizados na remoção de espécies aniônicas e contaminantes. Assim, por exemplo, tais materiais podem ser usados na remoção do excesso de fluoreto de água potável, pois fluoreto em excesso pode causar fluorose esquelética ou dental, e na desativação de agentes neurotóxicos, organofosforados que atacam o sistema nervoso. O presente trabalho, apresenta um estudo detalhado dos mecanismos de reação de  $H_2O$ ,  $HF$  e sarin com hidróxidos lamelares. Para tanto, foram utilizados cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade com condições de contorno e o método CI-NEB (Climbing Image-Nudging Elastic Band) para calcular o caminho de reação e a barreira energética de cada reação envolvida nos processos. A reação de  $HF$  foi baseada num mecanismo proposto composto por quatro reações elementares: a adsorção de  $HF$  sobre a superfície dos hidróxidos, a dissociação do  $HF$  adsorvido, a dessorção da molécula de água formada na reação de dissociação e a formação do composto  $M(OH)_{2-x}F_x$ . Os resultados mostram que a formação do composto  $M(OH)_{2-x}F_x$  é espontânea. Este resultado está de acordo com trabalhos experimentais, que prevêem como estável o composto formado pela substituição de  $OH^-$  por  $F^-$  em hidróxidos lamelares. Foram analisadas duas propostas para a formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos lamelares. Na primeira uma hidroxila da própria lamela do hidróxido migra para a superfície e na segunda uma molécula de água se dissocia sobre a superfície do hidróxido, formando uma molécula de água e hidroxila adsorvidas na superfície, sendo esta última proposta mais favorável segundo os cálculos realizados. Os trabalhos anteriores foram etapas necessárias para o objetivo central da tese: estudar a desativação do agente neurotóxico sarin. No processo de desativação do sarin foram estudados intermediários formados pela dissociação e quimissorção do agente sobre a superfície da brucita. Com base nos resultados dos três processos estudados pôde-se verificar que a reação de desativação do agente sarin utilizando a

brucita é termodinamicamente mais estável do que a reação de hidrólise. Além disso, verificou-se que a água pode participar do processo de desativação como um catalisador. Tal estudo está no âmbito do Programa Pró-Defesa do ministério da Defesa em conjunto com a CAPES.

**Palavras-chave:** cálculos *ab initio*, Teoria do Funcional da Densidade (DFT), hidróxidos lamelares, HF, hidrólise, sarin, caminho de reação, defesa química.

## ABSTRACT

Layered hydroxides, including brucite-like compounds and layered double hydroxides (LDHs), present numerous applications due to their properties such as: high thermal stability, ion exchange capacity, porosity and high surface area, electrochemistry, photochemistry and others. The capacity of adsorption and ion exchange presented by these materials make them to be widely used in the removal of anionic species and contaminants. Thus, for example, such materials can be used in the removal of excess fluoride from drinking water, because fluoride in excess can cause dental or skeletal fluorosis, and degradation of nerve agents, like organophosphates that attack the nervous system. This work presents a detailed study of the reactions  $\text{H}_2\text{O}$ , HF and sarin with layered hydroxides. Therefore, were used *ab initio* calculations based on Density Functional Theory (DFT) with periodic boundary conditions and the CI-NEB method (Climbing Image – nudging Elastic band) to calculate the reaction path and the energetic barrier for each reaction involved in the process. The reaction of HF was based on a proposed mechanism consisting of four elementary steps: the adsorption of HF on the surface of hydroxides, the dissociation of adsorbed HF, the desorption of water molecule formed in the dissociation reaction and the formation of the compound  $\text{M}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ . The results show that the formation of the compound  $\text{M}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  is spontaneous. This result agrees with experimental works, that predicts as stable the compound formed by replacing  $\text{OH}^-$  by  $\text{F}^-$  in layered hydroxides. Two proposals were analyzed for the formation of hydroxyl on the surface of layered hydroxides. In the first proposal a hydroxyl of the hydroxide lamella migrates to the surface and in the second proposal a water molecule dissociates on the surface of the hydroxides, forming a water molecule and hydroxyl adsorbed on the surface; the latter proposal is more favorable according to the calculations performed. The previous studies were necessary steps for the central goal of the thesis: to study the deactivation of the nerve agent sarin. In the deactivation process of the nerve agent sarin intermediates formed by dissociation and chemisorption of the agent on the surface of brucite were studied. Based on the results of the three cases studied it could be checked that the deactivation reaction of the agent sarin using brucite is thermodynamically more stable than the hydrolysis reaction. Moreover, it appears that water can participate in the deactivation process as a catalyst. This study has

happened into the ambit of the Pro-Defense program of the Defense Ministry in conjunction with the CAPES.

**Keywords:** *ab initio* calculations, Density Functional Theory (DFT), HF, hydrolysis, sarin, reaction path, chemical defense.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Estrutura da brucita,  $Mg(OH)_2$  (A) íon  $Mg^{2+}$  localizado no centro do octaedro coordenado a seis hidroxilas nos vértices (B) estrutura lamelar da brucita.....1
- Figura 2 – (A) Ilustração de uma estrutura tipo-hidrotalcita e (B) Lamela tipo-brucita que formam a hidrotalcita.....2
- Figura 3 – Exemplos de HDL com periodicidade 1, 2, 3 e 6. Por simplificação as espécies intercaladas foram omitidas.....3
- Figura 4 – Agentes neurotóxicos (A) estrutura básica de um NA, (B) tabun, (C) sarin, (D) soman e (E) VX.....13
- Figura 5 – Esquema da ação de compostos organofosforados neurotóxicos no sistema nervoso: A) ação normal da enzima acetilcolinesterase (E) na hidrólise de acetilcolina (ACh), (B) inibição de E pelo agente neurotóxico (NA) com acúmulo de ACh e (C) ação da atropina para evitar o acúmulo de ACh.....15
- Figura 6 – Moléculas usadas como simulantes dos NA (A) molécula de dimetil metilfosfonato, DMMP (B) molécula de trimetilfosfato, TMP.....18
- Figura 7 – Ilustração de uma célula unitária de simetria cúbica formada pelos vetores  $\vec{v}_i$  ..31
- Figura 8 – Função de onda radial do orbital 2p do oxigênio (linha sólida) e correspondentes funções de onda geradas com os pseudopotenciais de norma conservada (linha pontilhada) e ultrasuaves (linha tracejada) (VANDERBILT, 1990).....40
- Figura 9 – Esquema de um processo ativado.....41

Figura 10 – Esquema do método NEB. São mostradas a interpolação linear como caminho inicial para o MEP, depois duas etapas de otimização e por final o caminho convergido ao MEP. Figura adaptada do trabalho de Caspersen e Carter (CASPERSEN, 2005).....	46
Figura 11 – Esquema dos problemas que podem ocorrer no NEB puro, <i>image sagging</i> e <i>corner cutting</i> . Figura adaptada do trabalho de Caspersen e Carter (CASPERSEN, 2005).....	47
Figura 12 – Esquema das forças que agem na imagem <i>i</i> no método NEB. Figura adaptada do trabalho de Sheppard et al. (SHEPPARD, 2008).....	48
Figura 13 – (A) Célula unitária da brucita (B) Modelo de superfície para brucita reconstrução 3x3 (C) Modelo de superfície para brucita reconstrução 4x4.....	58
Figura 14 – (A) Super-célula 2x1x2 do composto $Mg_{1/2}Zn_{1/2}(OH)_2$ (B) Super-célula $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ do composto $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .....	59
Figura 15 – Modelo de superfície para o composto $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .....	60
Figura 16 – (A) Modelo de superfície para a hidrotalcita e (B) Modelo de superfície para hidrotalcita com a camada de vácuo de 15Å.....	61
Figura 17 – Molécula de HF adsorvida sobre a superfície do $Mg(OH)_2$ .....	64
Figura 18 – Molécula de HF adsorvida sobre a superfície do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .....	65
Figura 19 – Diferença de densidade de carga da molécula de HF adsorvida sobre a superfície da brucita. A densidade de carga eletrônica foi plotada no valor de contorno de $0,003 \text{ eV/\AA}^3$ . A densidade de carga negativa foi colorida de azul e a densidade de carga positiva de vermelho.....	66

Figura 20 – Diferença de densidade de carga da molécula de HF adsorvida sobre a superfície do $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . A densidade de carga eletrônica foi plotada no valor de contorno de $0,003 \text{ eV/\text{Å}^3}$ . A densidade de carga negativa foi colorida de azul e a densidade de carga positiva de vermelho.....	67
Figura 21 – Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) (A) para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e (B) para o $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . Os números à direita dos gráficos indicam os respectivos <i>gaps</i> de energia.....	69
Figura 22 – Molécula de HF dissociada sobre a superfície do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .....	71
Figura 23 – Molécula de HF dissociada sobre a superfície do $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ .....	71
Figura 24 – Caminho de menor energia calculado para reação $\text{R2}_{\text{HF}}$ (A) para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (B) para o $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.....	74
Figura 25 – Esquema da reação $\text{R2}_{\text{HF}}$ . (A) HF adsorvido na superfície da brucita; (B) estado de transição e; (C) HF dissociado sobre a superfície da brucita. O esquema mostra somente os átomos envolvidos.....	75
Figura 26 – Esquema da reação $\text{R2}_{\text{HF}}$ . (A) HF adsorvido na superfície do composto $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ ; (B) estado de transição e ;(C) HF dissociado sobre a superfície do composto $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.....	75
Figura 27 – Estrutura otimizada do produto, $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-$ , da reação $\text{R3}_{\text{HF}}$ , a qual tem a lamela carregada positivamente e fluoreto adsorvido.....	76
Figura 28 – Estrutura otimizada do produto, $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-$ , da reação $\text{R3}_{\text{HF}}$ , a qual	

tem a lamela carregada positivamente e fluoreto adsorvido.....	77
Figura 29 – Estrutura otimizada do composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ .....	78
Figura 30 – Estrutura otimizada do composto $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ .....	78
Figura 31 – Caminho de menor energia calculado para reação $\text{R4}_{\text{HF}}$ (A) para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (B) para o $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.....	80
Figura 32 – Esquema da reação $\text{R4}_{\text{HF}}$ . (A) Estrutura do $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-$ ; (B) estado de transição e; (C) estrutura do $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.....	81
Figura 33 – Esquema da reação $\text{R4}_{\text{HF}}$ . (A) Estrutura do $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-$ ; (B) estado de transição e; (C) estrutura do $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.....	81
Figura 34 – Estrutura do composto $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}_x^-$ .....	84
Figura 35 – Estrutura do composto $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}_x^-$ .....	85
Figura 36 – Caminho de menor energia calculado para formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos lamelares (A) para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (B) para o $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.....	87
Figura 37 – Esquema da formação de hidroxila sobre a superfície da brucita. (A) Estrutura da brucita; (B) estado de transição e; (C) estrutura do $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}_x^-$ . O esquema mostra	

somente os átomos envolvidos.....	88
Figura 38 – Esquema da formação de hidroxila sobre a superfície do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . (A) Estrutura do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ ; (B) estado de transição e; (C) estrutura do $[Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}]^+OH^-_x$ . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.....	88
Figura 39 – Molécula de $H_2O$ adsorvida sobre a superfície do $Mg(OH)_2$ .....	89
Figura 40 – Molécula de $H_2O$ adsorvida sobre a superfície do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .....	89
Figura 41 – Diferença de densidade de carga da molécula de água adsorvida sobre a superfície da brucita. A densidade de carga eletrônica foi plotada no valor de contorno de $0,003 eV/\text{Å}^3$ . A densidade de carga negativa foi colorida de azul e a densidade de carga positiva de vermelho.....	90
Figura 42 – Diferença de densidade de carga da molécula de água adsorvida sobre a superfície do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . A densidade de carga eletrônica foi plotada no valor de contorno de $0,003 eV/\text{Å}^3$ . A densidade de carga negativa foi colorida de azul e a densidade de carga positiva de vermelho.....	91
Figura 43 – Molécula de água dissociada sobre a superfície do $Mg(OH)_2$ .....	93
Figura 44 – Molécula de água dissociada sobre a superfície do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .....	93
Figura 45 – Caminho de menor energia calculado para reação $R2_A$ (A) para o $Mg(OH)_2$ (B) para o $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.....	95
Figura 46 – Esquema da reação $R2_A$ . (A) Água adsorvida na superfície da brucita; (B) estado	

de transição e; (C) água dissociada sobre a superfície da brucita. O esquema mostra somente os átomos envolvidos.....	96
Figura 47 – Esquema da reação R2 <sub>A</sub> . (A) Água adsorvida na superfície do composto Mg <sub>2/3</sub> Zn <sub>1/3</sub> (OH) <sub>2</sub> ; (B) estado de transição e; (C) água dissociada sobre a superfície do composto Mg <sub>2/3</sub> Zn <sub>1/3</sub> (OH) <sub>2</sub> . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.....	96
Figura 48 – Estrutura otimizada do sarin.....	99
Figura 49 – Espectro infravermelho simulado da molécula de sarin. O espectro mostra bandas entre 640 cm <sup>-1</sup> e 3100 cm <sup>-1</sup> .....	100
Figura 50 – Estrutura otimizada do isopropil metilfosfonato.....	102
Figura 51 – Espectro infravermelho simulado da molécula de isopropil metilfosfonato. O espectro mostra bandas entre 640 cm <sup>-1</sup> e 3100 cm <sup>-1</sup> .....	103
Figura 52 – Molécula de sarin adsorvida sobre a superfície da brucita interagindo via o átomo de flúor.....	105
Figura 53 – Molécula de sarin adsorvida sobre a superfície da brucita interagindo via o átomo de oxigênio.....	106
Figura 54 – Espectro infravermelho simulado da molécula de sarin adsorvida sobre a superfície da brucita. (A) sarin adsorvido via o átomo de flúor (B) sarin adsorvido via o átomo de oxigênio. O espectro mostra bandas entre 640 cm <sup>-1</sup> e 3100 cm <sup>-1</sup> .....	108
Figura 55 – Estrutura do intermediário [Mg(OH) <sub>2-x</sub> ] <sup>+</sup> F <sub>x</sub> <sup>-</sup> ...xC <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> P. Esta estrutura é formada pela a adsorção da molécula de isopropil metilfosfonato e de fluoreto sobre a	

superfície da brucita carregada positivamente.....	110
Figura 56 – Caminho de menor energia calculado para reação de formação do intermediário $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.....	112
Figura 57 – Intermediário $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . Esta estrutura é formada pela adsorção de uma molécula de isopropil metilfosfonato sobre a superfície do composto $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ .....	114
Figura 58 – Caminho de menor energia calculado para reação de formação do intermediário $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.....	116
Figura 59 – Estrutura do intermediário $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x} : x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P} \dots \text{HF}$ .....	118
Figura 60 – Caminho de menor energia calculado para reação de formação do intermediário $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x} : x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P} \dots \text{HF}$ . Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde à diferença de energia entre cada imagem e o reagente.....	119
Figura 61 – Estrutura do intermediário $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x} : x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$ .....	120
Figura 62 – Esquema do mecanismo da hipótese 1.....	122
Figura 63 – Esquema do mecanismo da hipótese 2.....	122
Figura 64 – Esquema do mecanismo da hipótese 3.....	123
Figura 65 – Esquema do mecanismo da hipótese 4.....	124

Figura 66 – Estrutura do composto sup_Mg-Al-Cl.....	125
Figura 67 – Densidade de estados projetada (pDOS) para os HDL estudados. (A) sup_Mg-Al-Br (B) sup_Mg-Al-Cl (C) sup_Mg-Al-F (D) sup_Mg-Al-OH (E) sup_Mg-Al-CO.....	127
Figura 68 – Estrutura da molécula de isopropil metilfosfonato e fluoreto adsorvidos sobre a superfície do composto sup_Mg-Al-Cl.....	128
Figura 69 – sarin quimissorvido na superfície do composto sup_Mg-Al-Cl.....	129
Figura 70 – Estrutura do composto formado pela incorporação de fluoreto na estrutura lamelar do HDL sup_Mg-Al-Cl.....	130

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Polítipos observados nos hidróxidos duplos lamelares (BOOKIN, 1993).....	4
Tabela 2 – Combinações entre cátions divalentes e trivalentes que produzem HDL (CREPALDI, 1998).....	5
Tabela 3 – Alguns ânions que já foram intercalados nos HDL (AUERBACH, 2004).....	6
Tabela 4 – O ano de síntese e a algumas propriedades dos quatro principais agentes neurotóxicos (DELFINO, 2009).....	14
Tabela 5 – Parâmetros geométricos calculados associados à formação da molécula de água durante a incorporação $F^-$ na brucita. O símbolo $ETR_{2_{HF}}$ corresponde ao estado de transição da reação $R_{2_{HF}}$ .....	65
Tabela 6 – Parâmetros geométricos calculados associados à formação da molécula de água durante a incorporação $F^-$ no composto $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . O símbolo $ETR_{2_{HF}}$ corresponde ao estado de transição da reação $R_{2_{HF}}$ .....	66
Tabela 7 – Principais parâmetros geométricos associados à incorporação $F^-$ no $Mg(OH)_2$ . Os símbolos $ETR_{2_{HF}}$ e $ETR_{4_{HF}}$ correspondem aos estados de transição das reações $R_{2_{HF}}$ e $R_{4_{HF}}$ , respectivamente.....	68
Tabela 8 – Principais parâmetros geométricos associados à incorporação $F^-$ no composto $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . Os símbolos $ETR_{2_{HF}}$ e $ETR_{4_{HF}}$ correspondem aos estados de transição das reações $R_{2_{HF}}$ e $R_{4_{HF}}$ , respectivamente.....	68

Tabela 9 – Energia livre de Gibbs calculada para as reações $R1_{HF}$ , $R2_{HF}$ , $R3_{HF}$ , $R4_{HF}$ e para a reação global.....	70
Tabela 10 – Energia livre de Gibbs calculada para a formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos lamelares.....	84
Tabela 11 – Parâmetros geométricos calculados durante a formação de $OH^-$ a partir da dissociação de hidroxila da superfície da brucita. O símbolo ET corresponde ao estado de transição da reação.....	85
Tabela 12 – Parâmetros geométricos calculados durante a formação de $OH^-$ a partir da dissociação de hidroxila da superfície do composto $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . O símbolo ET corresponde ao estado de transição da reação.....	86
Tabela 13 – Parâmetros geométricos calculados associados à formação da molécula de água durante a formação de $OH^-$ a partir de dissociação de água sobre a superfície da brucita. O símbolo $ETR2_A$ corresponde ao estado de transição da reação $R2_A$ .....	91
Tabela 14 – Parâmetros geométricos calculados associados à formação da molécula de água durante a formação de $OH^-$ a partir de dissociação de água sobre a superfície do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . O símbolo $ETR2_A$ corresponde ao estado de transição da reação $R2_A$ .....	92
Tabela 15 – Parâmetros geométricos associados à formação de $OH^-$ a partir de dissociação de água sobre a superfície da brucita. O símbolo $ETR2_A$ corresponde ao estado de transição da reação $R2_A$ .....	94
Tabela 16 – Parâmetros geométricos associados à formação de $OH^-$ a partir de dissociação de água sobre a superfície do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . O símbolo $ETR2_A$ corresponde ao estado de	

transição da reação $R2_A$ .....	94
Tabela 17 – Principais parâmetros geométricos de ligação calculados da molécula de sarin comparados com dados da literatura.....	99
Tabela 18 – Principais parâmetros geométricos de ângulo calculados da molécula de sarin comparados com dados da literatura.....	100
Tabela 19 – Frequências vibracionais na região do infravermelho calculadas e observadas da molécula de sarin.....	101
Tabela 20 – Principais parâmetros geométricos de ligação calculados da molécula de isopropil metilfosfonato.....	102
Tabela 21 – Principais parâmetros geométricos de ângulo calculados da molécula de isopropil metilfosfonato.....	103
Tabela 22 – Frequências vibracionais na região do infravermelho calculadas da molécula de isopropil metilfosfonato.....	104
Tabela 23 – Alguns parâmetros geométricos associados a adsorção da molécula de sarin sobre a superfície da brucita.....	106
Tabela 24 – Frequências vibracionais na região do infravermelho calculadas para sarin adsorvido sobre a superfície da brucita.....	107
Tabela 25 – Energias envolvidas nos processos de adsorção via o átomo de flúor e via o átomo de oxigênio.....	109
Tabela 26 – Alguns parâmetros geométricos associados à dissociação da molécula de sarin sobre a superfície da brucita. ET1 corresponde ao estado de transição da reação de formação	

do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ .....111

Tabela 27 – Alguns parâmetros geométricos associados às modificações na estrutura da superfície da brucita durante a reação com sarin. ET1 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ .....111

Tabela 28 – Alguns parâmetros geométricos associados a formação do intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  a partir do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . ET2 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ .....113

Tabela 29 – Alguns parâmetros geométricos associados às modificações na estrutura da superfície da brucita durante a incorporação de fluoreto na estrutura lamelar. ET2 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ .....114

Tabela 30 – Alguns parâmetros geométricos associados à formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x} \dots x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P} \dots \text{HF}$  a partir do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . ET3 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x} \dots x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P} \dots \text{HF}$ ..117

Tabela 31 – Alguns parâmetros geométricos associados às modificações na estrutura da superfície da brucita durante a formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x} \dots x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P} \dots \text{HF}$ . ET3 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x} \dots x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P} \dots \text{HF}$ .....117

Tabela 32 – Energias eletrônicas para a dissociação do agente sarin utilizando a brucita e os HDL estudados.....128

Tabela 33 – Energias eletrônicas para a quimissorção do agente sarin sobre a superfície da

brucita e dos HDL estudados.....130

Tabela 34 – Energias eletrônicas para a incorporação de fluoreto na estrutura lamelar da  
brucita e dos HDL.....131

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

HDL – Hidróxidos Duplos Lamelares

NA – Nerve agent

GB – Sarin

GD – Soman

GA – Tabun

VX – O-etil metilfosfonotioato de S-2-(diisopropilamino)etila

R-VX – Russian-VX, O-isobutil metilfosfonotioato de S-2- (dietilamino) etila

CPAQ – Convenção Internacional Mundial Sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Estocagem e Uso de Armas Químicas

DMMP – Dimetil metilfosfonato

TMP – Trimetilfosfato

DFT – Teoria do Funcional da densidade

MP2 – Teoria de perturbação de segunda ordem Møller–Plesset

LDA – Local Density Approximation

GGA – Generalized Gradient Approximation

PES – Potential energy surface

MEP – Minimum Energy Path

ET – Estado de transição

$E_A$  – Energia de ativação

NEB – Nudged Elastic Band

CI-NEB – Climbing Image – Nudging Elastic Band

GPL – General Public Licence

DOS – Density of States

PDOS – Projected Density of States

R – Simetria romboédrica

H – Simetria hexagonal

“=” – Sítio prismático

“-” – Sítio octaédrico

$M^{2+}$  ou  $M$  – Metal com carga divalente  
 $Me^{3+}$  ou  $Me$  – Metal com carga trivalente  
 $A^{m-}$  – Ânion com carga  $m-$   
 $x$  – Fração molar  
 $n$  – Estado de hidratação do HDL  
 $a$  – Parâmetro de rede  
 $b$  – Parâmetro de rede  
 $c$  – Parâmetro de rede  
 $\alpha$  – Ângulo formado entre os parâmetros de rede  $b$  e  $c$   
 $\beta$  – Ângulo formado entre os parâmetros de rede  $a$  e  $c$   
 $\gamma$  – Ângulo formado entre os parâmetros de rede  $a$  e  $b$   
 $M(OH)_2$  –  $Mg(OH)_2$  ou  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$   
 $\nu$  – Modo de estiramento  
 $\delta$  – Modo de deformação angular  
 $\nu_a$  – Modo de estiramento assimétrico  
 $\nu_s$  – Modo de estiramento simétrico  
iPr – Refere-se ao grupo isopropil

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. HIDRÓXIDOS LAMELARES.....	1
1.2. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS HDL.....	6
1.3. ADSORÇÃO E REAÇÕES DE F <sup>-</sup> E H <sub>2</sub> O EM LAMELAS DE HIDRÓXIDOS LAMELARES.....	9
1.4. AGENTES NEUROTÓXICOS.....	12
1.5. ADSORÇÃO DE AGENTES NEUROTÓXICOS SOBRE SUPERFÍCIES SÓLIDAS....	17
1.5.1. Revisão de estudos experimentais da adsorção de agentes neurotóxicos sobre superfícies sólidas.....	18
1.5.2. Revisão de estudos teóricos da adsorção de agentes neurotóxicos sobre superfícies sólidas.....	19
<b>2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>22</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>23</b>
3.1. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	25
3.2. EQUAÇÃO DE KOHN-SHAM.....	26
3.3. POTENCIAL DE CORRELAÇÃO E TROCA.....	29
3.4. BASE DE ONDAS PLANAS.....	30
3.4.1. Rede recíproca, zona de brillouin e amostragem de pontos k.....	33
3.5. APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	35
3.5.1. Pseudopotenciais com conservação de Norma.....	36
3.5.2. Pseudopotenciais ultrasuaves.....	37
3.6. CAMINHO DE REAÇÃO.....	40
3.7. MÉTODO NEB.....	44
3.7.1. Estimativa da tangente.....	48
3.7.2. Método CI-NEB.....	49
3.7.3. Constante da mola (K <sub>s</sub> ).....	50
3.8. ANÁLISE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	51
3.8.1. Análise de densidade de carga.....	51

3.8.2. Densidade de estados.....	52
3.9. Análise termodinâmica.....	53
<b>4. METODOLOGIA ADOTADA E ESTRATÉGIA DE AÇÃO.....</b>	<b>56</b>
4.1. SUMÁRIO DA METODOLOGIA ADOTADA.....	56
4.2. CONSTRUÇÃO DAS SUPERFÍCIES UTILIZADAS.....	57
4.2.1. Brucita.....	57
4.2.2. Composto tipo brucita $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .....	58
4.2.3. Hidróxidos duplos lamelares.....	60
4.3. MECANISMOS PROPOSTOS PARA A REAÇÃO DE HF COM HIDRÓXIDOS LAMELARES.....	62
4.4. MECANISMOS PROPOSTOS PARA FORMAÇÃO DE HIDROXILA SOBRE A SUPERFÍCIE DE HIDRÓXIDOS LAMELARES.....	62
4.5. DESATIVAÇÃO DO AGENTE SARIN UTILIZANDO A BRUCITA.....	63
4.6. INFLUÊNCIA DOS ÂNIONS INTERCALADOS NOS HDL NA ADSORÇÃO DO SARIN.....	63
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>64</b>
5.1. REAÇÃO DE HF COM HIDRÓXIDOS LAMELARES.....	64
5.1.1. Adsorção da molécula de HF sobre a superfície do $Mg(OH)_2$ e do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .....	64
5.1.2. Dissociação da molécula de HF sobre a superfície do $Mg_2(OH)_2$ e do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .....	70
5.1.3. Dessorção da molécula de água formada.....	75
5.1.4. Formação dos compostos $Mg(OH)_{2-x}F_x$ e $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}F_x$ a partir do $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^-$ e do $[Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}]^+F_x^-$ .....	77
5.1.5. Reação Global.....	81
5.2. FORMAÇÃO DE HIDROXILA SOBRE A SUPERFÍCIE DOS COMPOSTOS $Mg(OH)_2$ E $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .....	83
5.2.1. Formação de hidroxila a partir da dissociação do $Mg(OH)_2$ e do $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .....	83
5.2.2. Formação de hidroxila a partir da dissociação de molécula de $H_2O$ sobre a superfícies de hidróxidos.....	88

5.2.3. Comparação entre as propostas de formação de hidroxila sobre hidróxidos lamelares.....	97
5.3. REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO AGENTE SARIN.....	98
5.4. DESATIVAÇÃO DO AGENTE NEUROTÓXICO SARIN UTILIZANDO A BRUCITA.....	104
5.4.1. Adsorção da molécula de sarin sobre a superfície do $Mg(OH)_2$ .....	104
5.4.2. Formação do intermediário $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$ .....	109
5.4.3. Formação do intermediário $Mg(OH)_{2-x}F_x \dots xC_4H_{11}O_3P$ .....	113
5.4.4. Formação do intermediário $MgO_2H_{2-x} : xC_4H_{10}O_2PHF$ .....	116
5.4.5. Hipótese de mecanismos para a degradação da molécula de sarin utilizando a brucita.....	120
5.5. INFLUÊNCIA DOS ÂNIONS INTERCALADOS NOS HDL NA DESATIVAÇÃO DO SARIN.....	125
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>132</b>
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>135</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>136</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Hidróxidos Lamelares

O termo hidróxido lamelar é usado para designar hidróxidos com estrutura em camadas. Dentre estes, os compostos tipo brucita são os hidróxidos que possuem estrutura mais simples.

A brucita,  $Mg(OH)_2$ , apresenta simetria hexagonal e grupo espacial  $P\bar{3}m1$ . Os íons  $Mg^{2+}$  estão localizados no centro de octaedros coordenados a hidroxilas nos vértices (Figura 1A). Os octaedros são unidos pelas arestas, de modo a formar lamelas infinitas, neutras, mantidas coesas por ligações de hidrogênio (Figura 1B) (D'ARCO, 1993).

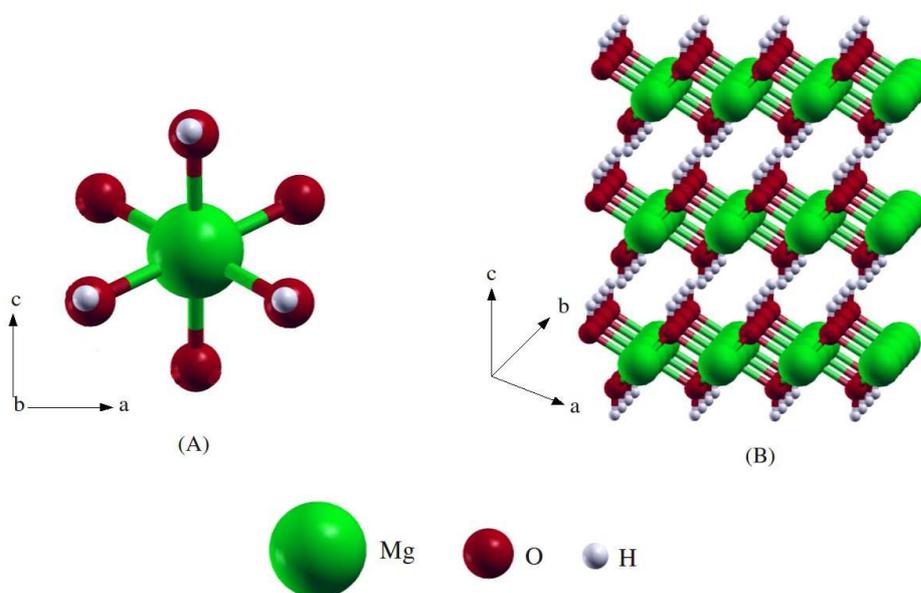


Figura 1 – Estrutura da brucita,  $Mg(OH)_2$  (A) íon  $Mg^{2+}$  localizado no centro do octaedro coordenado a seis hidroxilas nos vértices (B) estrutura lamelar da brucita.

A substituição isomórfica de uma fração de cátions divalentes por cátions trivalentes faz com que as lamelas adquiram carga positiva, a qual pode ser balanceada por ânions na região interlamelar, formando outra classe de hidróxidos lamelares: os hidróxidos duplos lamelares (HDL), que são formados por dois cátions metálicos. Além dos ânions, a região

interlamelar dos HDL é ocupada por moléculas de água, formando o empilhamento característico desses compostos, representado pela estrutura da hidrotalcita, o representante mais comum dos HDL, constituída de um hidróxido duplo de magnésio e alumínio, com ânions carbonatos intercalados, na Figura 2 (VACCARI, 1998).

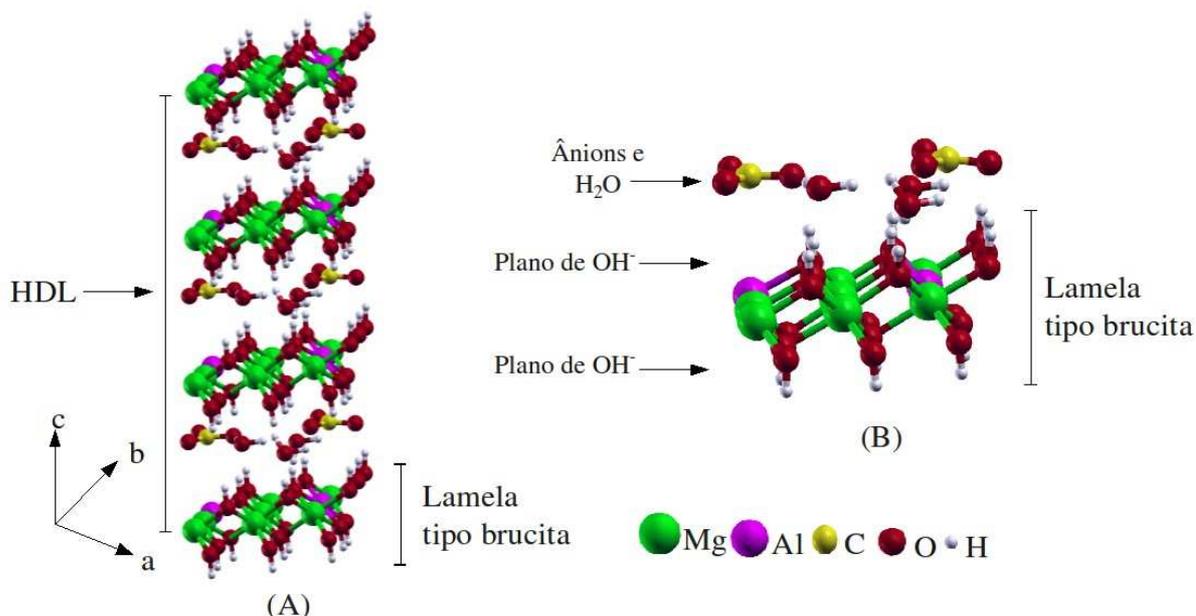


Figura 2 – (A) Ilustração de uma estrutura tipo hidrotalcita e (B) Lamela tipo brucita que formam a hidrotalcita.

As lamelas dos HDL podem ser empilhadas de acordo com duas simetrias diferentes: romboédrica (R) ou hexagonal (H). O número de lamelas de hidróxido por célula unitária é chamada de periodicidade, que pode ser igual a 1, 2, 3 ou 6 (Figura 3).

A representação da brucita pode ser feita com a notação 1H, indicando uma (1) periodicidade e rede hexagonal (H) ou pela sequência de grupos hidroxila ...-AC-AC-AC-.... No entanto, compostos tipo hidrotalcita com uma mesma periodicidade podem ter seus grupos hidroxila empilhados de diferentes maneiras, gerando uma diversidade de estruturas chamadas de polítipos. Assim, para que a notação não seja ambígua inclui-se um novo índice, que é um número subscrito, usado para indicar a sequência de empilhamento das lamelas de hidroxila, como mostra a Tabela 1.

Diferentes polítipos geram sítios interlamelares distintos. Quando os grupos hidroxila de uma lamela estão alinhados com os íons OH da lamela adjacente, há formação de um sítio prismático, que na notação é representado pelo símbolo “=” . Por exemplo, todos os sítios interlamelares nos polítipos  $2H_1$  e  $3R_1$  são prismáticos (Tabela 1). Em caso contrário, os sítios formados serão octaédricos, representados por “-”, como é o caso dos polítipos  $1H$  e  $3R_2$  (BOOKIN, 1993; RADHA, 2009).

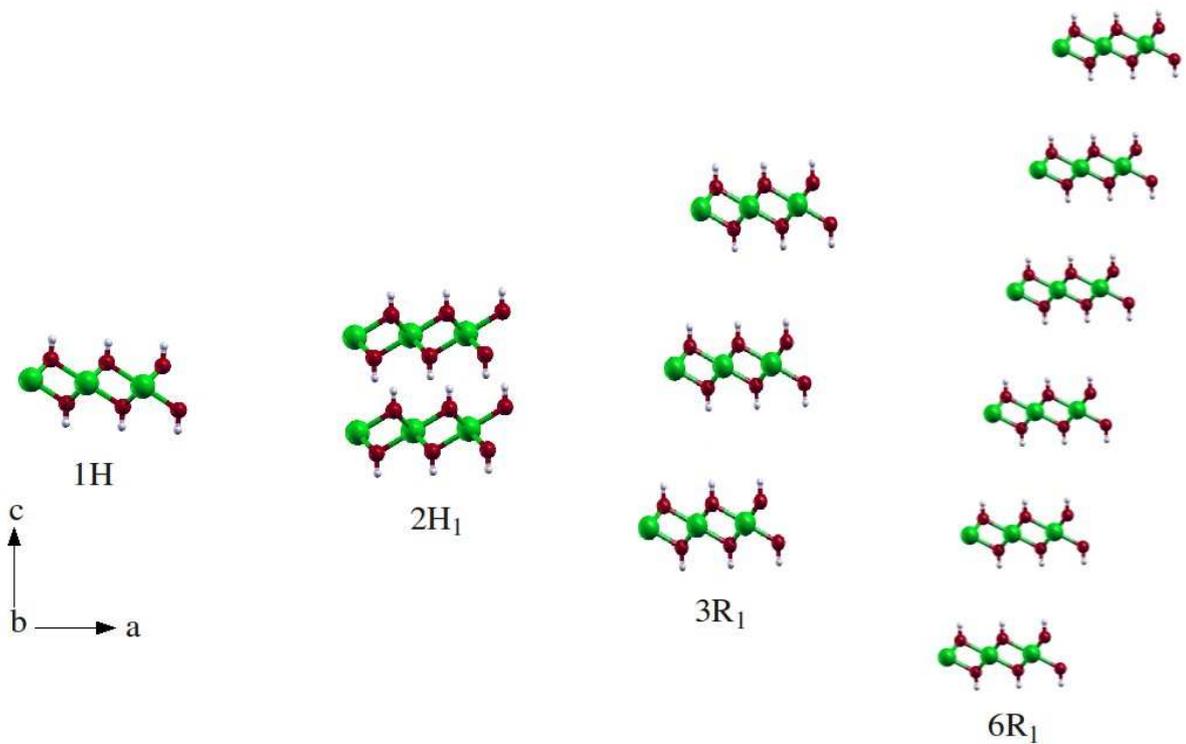


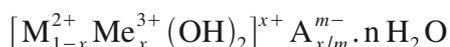
Figura 3 – Exemplos de HDL com periodicidade 1, 2, 3 e 6. Por simplificação as espécies intercaladas foram omitidas.

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Tabela 1 – Polítipos observados nos hidróxidos duplos lamelares (BOOKIN, 1993).

1H	...-AC-AC-...	3H <sub>7</sub>	...-AC-AC-BA=AC-...
2H <sub>1</sub>	...-AC=CA=AC-...	3R <sub>1</sub>	...-AC=CB=BA=AC-....
2H <sub>2</sub>	...-AC-AB-AC-...	3R <sub>2</sub>	...-AC-BA-CB-AC-...
3H <sub>1</sub>	...-AC-AB-AB-AC-...	6R <sub>1</sub>	...-AC-AC-BA-BA-CB-CB-AC-...
3H <sub>2</sub>	...-AC-AB-CB-AC-...	6R <sub>2</sub>	...-AC-AC=CB-CB=BA-BA=AC-...
3H <sub>3</sub>	...-AC-AB=BA=AC-...	6R <sub>3</sub>	...-AC=CA-BA=AB-CB=BC-AC-...
3H <sub>4</sub>	...-AC-AC=CA=AC-...	6R <sub>4</sub>	...-AC=CA-CB=BC-BA=AB-AC-...
3H <sub>5</sub>	...-AC-AB-CA-AC-...	6R <sub>5</sub>	...-AC-AB-CB-CA-BA-BC-AC-...
3H <sub>6</sub>	...-AC-AB-CA=AC-...		

Uma grande variedade de HDL pode ser preparada pela utilização de diversas combinações de cátions  $M^{2+}$  e  $Me^{3+}$  ou pela variação da proporção entre os mesmos, além da variação dos ânions interlamelares. Esses compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



Onde:  $M^{2+}$  representa um cátion divalente;

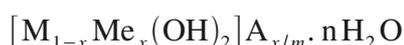
$Me^{3+}$  representa um cátion trivalente;

$A^{m-}$  representa o ânion intercalado com carga m-;

x - razão molar de  $Me^{3+}/(M^{2+} + Me^{3+})$ , geralmente entre 0,20 e 0,33;

n- estado de hidratação do HDL

Não explicitando as cargas, a fórmula geral pode ser escrita como:



Para formar os HDL, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica, o que implica em uma faixa de raio iônico cujo valor, normalmente aceito, é de 0,50-0,74 Å. Algumas combinações entre cátions que formam os HDL estão descritas na Tabela 2. Não é necessário que um HDL seja constituído apenas por dois cátions metálicos, um divalente e

outro trivalente; pode existir uma mistura entre cátions divalentes ou trivalentes (CREPALDI, 1998; DUAN, 2005).

Tabela 2 – Combinações entre cátions divalentes e trivalentes que produzem HDL (CREPALDI, 1998).

Cátions M <sup>2+</sup>	Cátions Me <sup>3+</sup>								
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*
Mg	X	X	X				X		
Ni	X	X	X	X		X			
Zn	X		X						
Cu	X		X						
Co	X			X					X
Mn	X				X			X	
Fe	X	X							
Ca	X								
Li**	X								

\*Tetraivalente; \*\* Monovalente

Quase não existe limitação para a natureza dos ânions que podem ser intercalados nos HDL; alguns ânions que já foram intercalados reportados na literatura estão listados na Tabela 3. A capacidade de estabilização da estrutura lamelar que o ânion a ser intercalado apresenta é um fator de extrema importância na preparação de um HDL. Quanto maior essa capacidade, mais facilmente o HDL se formará. Segundo Miyata (MIYATA, 1983), para ânions monovalentes inorgânicos a ordem de estabilização é: OH<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > I<sup>-</sup> e para ânions divalentes inorgânicos CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, na qual ânions divalentes estabilizam mais do que ânions monovalentes, sendo o carbonato o mais estável. Portanto, estes ânions seguem a seguinte sequência de estabilização:

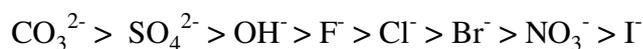


Tabela 3 – Alguns ânions que já foram intercalados nos HDL (AUERBACH, 2004).

Ânions	Tipos
Ânions inorgânicos	$F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ , $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ , $OH^-$ , $SO_4^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $PO_4^{3-}$ , $HPO_4^{2-}$ , $CrO_4^{2-}$ , $Cr_2O_7^{2-}$ , $MoO_4^{2-}$
Ânions orgânicos	Carboxilatos, dicarboxilatos, alquilsulfatos benzenocarboxilatos, glicolatos, ânion t-butanoato
Íons complexo	$CoCl_4^{2-}$ , $NiCl_4^{2-}$ , $IrCl_6^{2-}$ , $Fe(CN)_6^{4-}$ , $Fe(CN)_6^{3-}$ , $Mo(CN)_8^{4-}$ , $Mo(CN)_8^{3-}$ , $Ru(CN)_6^{4-}$ , $Ru(CN)_6^{3-}$ , $Co(CN)_6^{3-}$
Polioxo-metalatos	$Mo_7O_{24}^{6-}$ , $W_7O_{24}^{6-}$ , $V_{10}O_{28}^{6-}$
Polímeros aniônicos	poli(acrilato), poli(acrilonitrila), poli(estireno- sulfonato)...
Biomoléculas	Peptídeos, DNA, ATP

## 1.2. Propriedades e aplicações dos HDL

Os HDL apresentam inúmeras propriedades estruturais, químicas e físicas tais como: estabilidade térmica, capacidade de troca aniônica, porosidade e área superficial elevadas, propriedades eletroquímicas e fotoquímicas.

A decomposição térmica dos HDL envolve os processos de desidratação, desidroxilação e a remoção de ânions. Estes processos são importantes na produção de óxidos utilizados como catalisadores e suportes para catalisadores. A decomposição da hidrotalcita acontece em três etapas: 1º) perda de água adsorvida na superfície numa temperatura abaixo de 100°C; 2º) a reação de desidratação dos HDL (PALMER, 2009), perda da água de hidratação numa temperatura entre 100 e 200°C e 3º) ocorre a remoção dos ânions interlamelares e a decomposição dos grupos hidroxilas (desidroxilação) com a destruição da estrutura lamelar (ARIZAGA, 2007).

Os óxidos mistos formados na calcinação dos HDL numa faixa de temperatura entre 300 e 400°C apresentam propriedades básicas que lhes conferem potencial para a aplicação na área de catálise. Outra propriedade interessante dos óxidos mistos é o efeito memória, que é a capacidade de regeneração da estrutura lamelar característica dos HDL, ao serem colocados em uma solução aquosa contendo ânions que podem ser intercalados. O efeito memória é altamente dependente da temperatura de aquecimento. Acima de 400°C, a decomposição

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

térmica se torna irreversível devido à formação de fases estáveis como a mistura do óxido metálico divalente (MO) com óxidos mistos de estrutura tipo-espinelio,  $MMe_2O_4$  (BERA, 2000).

A mobilidade apresentada pelos ânions interlamelares nos HDL é responsável por uma importante propriedade desses materiais, a capacidade de troca aniônica. Em geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do HDL precursor em solução aquosa contendo excesso do ânion a ser intercalado. Entretanto, a troca nunca é 100% efetiva, devido a capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar. Essa capacidade de troca iônica dos HDL possibilita a aplicação dos mesmos em catálise, materiais filtrantes, medicina, entre outros (KHAN, 2002).

Outras propriedades importantes dos HDL são a porosidade e a elevada área específica (entre 100 e 300  $m^2g^{-1}$ ), influenciadas pelas variáveis do processo de síntese tais como: tempo e temperatura do tratamento hidrotérmico, velocidade de adição e concentração das soluções utilizadas. Estas propriedades são de grande importância para a aplicabilidade dos HDL como adsorventes e catalisadores.

Os HDL também apresentam propriedades eletroquímicas devido a condutividade elétrica, relacionadas à mobilidade dos ânions interlamelares. Lal e Howe (LAL, 1981) realizaram estudos de condutividade elétrica de alguns ânions no HDL  $[Zn_2Cr(OH)_6]A_{x/m} \cdot nH_2O$ , em que  $A^{m-} = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-$  e  $1/2CO_3^{2-}$ . Estes pesquisadores notaram que a condutividade elétrica dos HDL depende diretamente da relação carga/raio, da geometria e do grau de interação dos ânions com as lamelas dos HDL. Os materiais intercalados com ânions  $F^-$  e  $CO_3^{2-}$  apresentaram baixa condutividade, que pode ser justificada pela interação favorável desses ânions com as lamelas. Já o HDL contendo  $Cl^-$  apresentou uma condutividade maior que os materiais intercalados com  $Br^-$  e  $I^-$ , esse resultado pode ser explicado pela relação carga/raio e a geometria desses ânions.

As propriedades mencionadas proporcionam aos HDL várias aplicações. Muitos trabalhos têm reportado o uso de compostos tipo hidrotalcita em reações catalíticas como: oxidação, exemplos: oxidação de álcool a aldeído e cetona (KAKIUCHI, 2001), oxidação de

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

cetona a éster (UENO, 1997); epoxidação (YAMAGUCHI, 2000); catálise básica, como reações de adição aldólica (KRISHNAMURTHY, 1999). Outro foco no uso de HDL é como precursor para a formação de óxidos mistos por decomposição térmica. Tais óxidos são largamente utilizados na catálise básica, por exemplo: redução, como hidrogenação de acetileno a etileno (MONZÓN, 1999); hidrogenação de fenol (NARAYANAN, 1999); condensação aldólica (RAO, 1998); alquilação (VELU, 1996); acilação (CHOUDHARY, 2001); adição de Michael (CHOUDARY, 1999); oxidação de enxofre, uma alternativa para as reações de hidrodessulfurização (PALOMEQUE, 2003); em catálise ambiental na redução de  $\text{NO}_x$  e oxidação de  $\text{SO}_x$  (PALOMARES, 1999). Os óxidos mistos preparados a partir de HDL também são usados como suporte para catalisadores nas reações de hidrogenação e hidrodessulfurização (ZHAO, 2003), em reforma do metanol (SHEN, 1997), dentre outras.

A intercalação de certos ânions, como polioxo-metalatos e ftalocianinas, na região interlamelar dos HDL é uma interessante alternativa para a imobilização de complexos catalíticos. Os polioxo-metalatos e ftalocianinas são ácidos, e portanto, conferem propriedades ácidas aos HDL, podendo esses serem usados em reações de oxidação como na formação de dissulfeto a partir de tiol (ILIEV, 1997); oxidação de fenol (CHIBWE, 1993); epoxidação (WATANABE, 1996). Estudos com HDL com os cátions Mg-Al intercalados com heteropolioxo-metalato mostram alta atividade fotocatalítica na degradação de hexaclorociclohexano (GUO, 2001). Os HDL dos sistemas ZnAl e NiAl com  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  intercalado exibe alta atividade na oxidação fotocatalítica de isopropanol a acetona (KWON, 1988).

Há na literatura vários trabalhos envolvendo a remoção de espécies aniônicas utilizando HDL. Alguns desses trabalhos envolvem somente o fenômeno da adsorção; entretanto, são encontrados muitos trabalhos que envolvem o fenômeno da sorção, que é a remoção das substâncias não somente pelo processo de adsorção, mas pela combinação da adsorção e da absorção (quando a substância penetra no material absorvente). A absorção pode ocorrer através da regeneração de um HDL previamente calcinado que apresenta a propriedade “efeito memória” ou pelo processo de troca iônica num material sem ser calcinado. Nesses casos, o processo de sorção envolve a absorção do ânion no domínio

interlamelar, acompanhado de adsorção do mesmo na superfície do material. Além desses processos citados acima, a própria síntese direta de HDL tem sido utilizada para remoção de ânions e cátions de soluções, por meio da formação de HDL intercalados com os mesmos.

Os HDL e os óxidos mistos obtidos pela calcinação dos HDL podem remover uma variedade de espécies contaminantes, inorgânicas ou orgânicas. Dentre as espécies inorgânicas estão os oxianions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e os ânions monoatômicos ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) (PARKER, 1995; CHÂTTELETE, 1996; GOSWAMEE, 1998; SEIDA, 2002; DAS, 2003; ALVAREZ-AYUSO, 2005; YANG, 2005; DELORME, 2007). Dentre as espécies orgânicas estão os ácidos carboxílicos aromáticos como tereftalatos (CREPALDI, 2002); fenóis, por exemplo o 2,4,6-trinitrofenol (ULIBARRI, 1995); pesticidas como o ácido 4-cloro-2-metil fenoxiacético (CARDOSO, 2006); dicamba (YOU, 2002); surfactantes como o dodecil sulfato de sódio (PAVAN, 1999); corantes sintéticos, por exemplo o Cibacron Yellow LS-R (LAZARIDIS, 2003).

Na área medicinal os HDL são utilizados principalmente como antiácido estomacal e antipéptico. A empresa Bayer AG foi a primeira a produzir hidrotalcitas como antiácido, patenteando este material com o nome comercial de Talcid® (PETERSON, 1993). Outra aplicação para esses materiais no campo medicinal é a sua utilização como matriz, quando intercalados com ânions orgânicos de interesse farmacêutico, pois quando submetidos ao pH estomacal os HDL sofrem dissolução das lamelas e podem liberar os ânions intercalados de forma gradativa (TRONTO, 2001).

### **1.3. Adsorção e reações de $\text{F}^-$ e $\text{H}_2\text{O}$ em lamelas de hidróxidos lamelares**

O flúor geralmente está presente na natureza como o ânion  $\text{F}^-$  e pode ter origem geológica e industrial, proveniente de indústrias que empregam compostos contendo flúor como matéria prima. Baixas concentrações de fluoreto em água potável são consideradas benéficas para saúde, mas seu excesso pode causar fluorose dental e esquelética. De acordo com a Organização Mundial de Saúde, a quantidade de flúor considerada boa para a saúde é de 0,5 a 1,0mg/L e a concentração máxima aceitável é de 1,5 mg/L. Na Índia e em muitas

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

outras partes do mundo a concentração de flúor em água potável chega a 30mg/L. Portanto, existe uma necessidade de remoção do excesso de fluoreto de água potável. Este processo de desfluoretação pode ser alcançado por adsorção, um procedimento simples, versátil e econômico (SRIMURALI, 1998; FAN, 2003; MALIYEKKAL, 2008).

Vários trabalhos experimentais relatam o uso de hidróxidos lamelares como adsorventes no processo de desfluoretação. Maliyekkal *et al.* (MALIYEKKAL, 2008) sugerem a formação de brucita a partir da hidratação do óxido de magnésio (MgO) em solução conforme a reação  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ . Durante a formação da brucita ocorre uma substituição isomórfica de hidroxilas por fluoretos presentes na água potável contaminada segundo a reação:  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{F}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ . Lv *et al.* (LV, 2007) propõem um mecanismo baseado em duas etapas para a adsorção de fluoreto em HDL intercalados com os ânions  $\text{HCO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . A primeira etapa seria a difusão do ânion fluoreto substituindo outro ânion interlamelar. Enquanto a segunda etapa consistiria na reação de fluoreto com a lamela. A proposta completa tem uma rápida reação de primeira ordem seguida por uma reação de segunda ordem, e as energias de ativação são determinadas como 8,9 e 17,4 kcal/mol. Butruille *et al.* (Butruille, 1993) propõem o uso de compostos tipo brucita com substituição isomórfica de  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$  como catalisadores. Wang *et al.* (WANG, 2007) mostram a grande eficiência dos HDL e seus produtos calcinados na remoção de fluoreto de água, sendo portanto, bons materiais usados como adsorventes para esta finalidade.

No lado teórico, El Kahlaoui e El Hajbi (EL KAHLAOUI, 2007) usando Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com funcional B3LYP e modelos de aglomerados estudaram hidróxidos lamelares contendo Al, Mg e F. A comparação entre dados experimentais de ressonância magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$  e os cálculos sugere uma forte ligação entre Mg-F e Al-F e descarta a ligação entre fluoreto e moléculas de água. Desde modo o fluoreto estaria intercalado na lamela e não na região interlamelar.

A interação entre moléculas de água e superfícies sólidas é de grande interesse, pois essa interação pode mudar completamente as propriedades da superfície, tais como reatividade e funcionalidade. Assim, o entendimento dos processos de adsorção e dissociação

de água em superfícies sólidas é fundamental para compreender o que ocorre na interface da superfície. Na literatura existem poucos trabalhos sobre a interação de moléculas de água com a superfície de hidróxidos lamelares, sendo os encontrados todos teóricos.

Sakuma *et al.* (SAKUMA, 2003) usando DFT com funcional de correlação e troca do tipo GGA e base de ondas planas estudaram a interação entre uma molécula de água e um sistema com 5 moléculas de água com a superfície (0001) da brucita. Os autores usaram dinâmica molecular clássica para estudar a mobilidade da água nesta superfície, para isso, uma camada fina de água com espessura de 1,25nm foi introduzida entre as superfícies da brucita. Os resultados indicam que na estrutura mais estável o átomo de oxigênio da brucita interage com a molécula de água. A interação entre as moléculas de água e a superfície é mais fraca do que a interação entre elas. Na dinâmica molecular foi obtido o grau de estruturação das moléculas de água adsorvidas na superfície da brucita e o coeficiente de difusão. As moléculas mais próximas da superfície apresentam uma maior mobilidade devido à fraca interação entre a água e a brucita.

Usando dinâmica molecular quântica Wang *et al.* (Wang, 2004) realizaram a simulação de água líquida entre duas superfícies da brucita. Uma série de sistemas modelo com camadas de água de espessura de 3 a 30 Å (contendo de 35 a 360 moléculas de H<sub>2</sub>O) foram incorporadas entre as superfícies da brucita. Os resultados mostram que a primeira camada de água interage com a superfície através de ligações de hidrogênio, com doação de elétrons a partir do átomo de oxigênio da superfície e aceitação de elétrons a partir do átomo de hidrogênio da superfície. O arranjo das moléculas de água da camada mais próxima da superfície reflete a estrutura da superfície com um total de moléculas vizinhas mais próximas igual a 5 ou 6; estas moléculas de águas são paralelas à superfície e limitadas as suas posições e orientações. A orientação e ordenação das moléculas de água nas camadas mais afastadas se tornam progressivamente mais semelhantes às da água líquida.

Wang *et al.* (Wang, 2006) usaram novamente dinâmica molecular quântica para estudar estrutura, difusão e a energia de hidratação de água adsorvida na superfície da brucita, gibbsite, hidrotalcita, muscovita e talco. Os resultados mostram que a mobilidade das moléculas de água adsorvidas e a entalpia de hidratação são controladas pela hidrofobicidade

e a carga da superfície. Para os hidróxidos, os perfis da densidade de água próxima a superfície são muito parecidos, devido à prevalência de ligação de hidrogênio entre as moléculas e a superfície. Entretanto, as orientações são diferentes, pois são influenciadas pela carga na superfície. Para os silicatos os perfis e a orientação da água são muito diferentes, pois a superfície do talco é hidrofóbica e a superfície da muscovita é hidrofílica. As superfícies hidrofílicas da brucita e da gibsita aceitam e doam elétrons nas ligações de hidrogênio, as superfícies hidrofílicas da hidrotalcita e da gibsita, ambas carregadas, só aceitam ou doam elétrons nas ligações de hidrogênio. Na superfície hidrofóbica do talco as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e a superfície são muito fracas, sendo a região interfacial dominada pelas ligações de hidrogênio entre as moléculas. Uma única monocamada estabiliza as moléculas de água adsorvidas nos hidróxidos e resulta num mínimo da energia de hidratação superficial. Já na muscovita a energia de hidratação aumenta com o aumento da cobertura de água, e na superfície hidrofóbica do talco a adsorção de água é desfavorável em todas as coberturas, com diminuição da energia de hidratação com o aumento da cobertura.

#### **1.4. Agentes neurotóxicos**

Os agentes neurotóxicos são geralmente compostos organofosforados, ésteres do ácido fosfórico, similares a muitos pesticidas comercialmente disponíveis. Esses compostos também são conhecidos como agentes de nervo, NA (do inglês nerve agent) devido à sua ação no sistema nervoso (CHAMBERS, 2004). São altamente tóxicos, sendo inferiores, em toxicidade, somente às neurotoxinas biológicas. Um exemplo desta última é a toxina botulina (SZINICZ, 2005; CANNARD, 2006). São considerados armas de destruição em massa pois são simples e baratos de serem fabricados, facilmente dispersados na atmosfera, de difícil detecção e com potencial para matar centenas de pessoas em apenas um ataque (ALCANTRA, 1992).

Todos os organofosforados que são agentes neurotóxicos possuem a mesma estrutura básica, um átomo de fósforo central ligado a um átomo de oxigênio, a um grupo “abandonador (X)”, um radical alquila (R) e a um grupo OR (Figura 4A). Os mais conhecidos

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

são: tabun (Figura 4B), sarin (Figura 4C), soman (Figura 4D) e VX (Figura 4E).

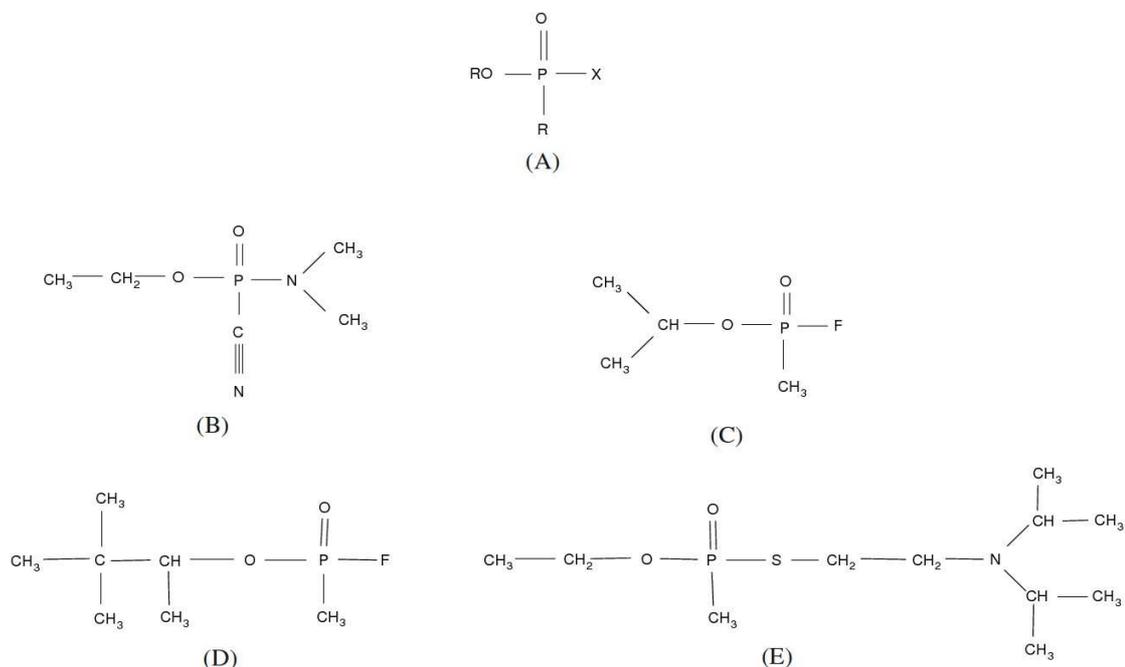


Figura 4 – Agentes neurotóxicos (A) estrutura básica de um NA, (B) tabun, (C) sarin, (D) soman e (E) VX.

A descoberta desses compostos ocorreu na Alemanha na década de 1930, quando cientistas tentavam sintetizar pesticidas mais potentes. Os primeiros agentes neurotóxicos, o tabun e o sarin, foram sintetizados em 1936 e 1938, respectivamente, pelo cientista alemão Gerhard Schrader. O último NA produzido na Alemanha foi o soman em 1944 pelo cientista Richard Kuhn. Em 1952, na Inglaterra, o cientista Ranajit Ghosh sintetizou o agente neurotóxico mais potente, VX. Estima-se que foram produzidas entre 10-30 toneladas de tabun e 5-10 toneladas de sarin durante a II Guerra Mundial pela Alemanha, mas o uso desses agentes durante a II Guerra Mundial nunca aconteceu. O primeiro relato da utilização de agentes neurotóxicos foi em 1984-1988 na guerra Irã-Iraque quando forças iraquianas de Saddam Hussen usaram o agente sarin contra as forças iranianas e em 1988 contra curdos iraquianos. Depois em junho de 1994 e março de 1995, a seita Aum Shinrikyo usou sarin em ataques terroristas num prédio em Matsumoto e no metrô de Tóquio. O ataque em Matsumoto resultou na morte de sete pessoas e mais de 200 pessoas medicadas e em Tóquio em 12

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

mortes e mais 5.500 pessoas medicadas. Em 1996, o governo dos Estados Unidos reconheceu que as tropas operacionais foram potencialmente expostas a sarin durante a Guerra do Golfo em 1991 (HOLSTEGE, 1997; TOKUDA, 2006; DELFINO, 2009).

Os NA são classificados como agentes do tipo G: GB (sarin), GD (soman), GA (tabun) e agentes do tipo V: VX (O-etil metilfosfonotioato de S-2-(diisopropilamino)etila) e R-VX (Russian-VX, O-isobutil metilfosfonotioato de S-2- (dietilamino) etila), a letra G representa o país de origem “Germany” e a letra V denota “Venomous” (CHAUHAN, 2008).

À temperatura ambiente esses compostos são líquidos voláteis, sendo o sarin o mais volátil, enquanto os outros em ordem decrescente de volatilidade são soman, tabun e VX (CHAUHAN, 2008). Os tipos G e V podem ser fatais na proporção de alguns miligramas para um homem de cerca de 70kg. Estes compostos podem ser incorporados por respiração via inalação ou por contato com a pele via penetração cutânea (Tabela 4).

Tabela 4 – O ano de síntese e algumas propriedades dos quatro principais agentes neurotóxicos (DELFINO, 2009).

Agente neurotóxico	Ano que foi sintetizado	Volatilidade a 25 °C (mg/m <sup>3</sup> )	LCt <sub>50</sub> * por inalação (mg.min <sup>-1</sup> .m <sup>-3</sup> )	LD <sub>50</sub> ** por contato com a pele (mg.70kg <sup>-1</sup> )
tabun (GA)	1936	610,0	400	1000
sarin (GB)	1938	22000,0	100	1700
soman (GD)	1944	3900,0	50	350
VX	1952	10,5	10	6-10

\* LCt<sub>50</sub> (do inglês Lethal Concentrations 50%) é a concentração de agente neurotóxico letal a 50% dos seres vivos expostos via inalação.

\*\* LD<sub>50</sub>, (do inglês Lethal Dosis 50%) quantidade de agente neurotóxico letal a 50% dos seres vivos expostos a esses organofosforados.

A enzima acetilcolinesterase faz parte de uma classe de enzimas conhecidas como esterases, as quais catalisam a hidrólise de ésteres e tem uma alta afinidade por ésteres de colina. Um desses ésteres é a acetilcolina, um importante neurotransmissor sintetizado pela

célula transmissora ou pré-sináptica do sistema nervoso. A acetilcolinesterase catalisa a hidrólise da acetilcolina em colina e acetato após a transmissão do impulso nervoso pela acetilcolina (Figura 5A). Os agente neurotóxicos quando presentes no sistema nervoso se ligam covalentemente a um fragmento de serina no sítio ativo da acetilcolinesterase, inicialmente mediante a quebra da ligação do fósforo com o grupo “abandonador” e após um período que varia de 2 minutos a 2 dias, dependendo do agente, ocorre a desalquilação do NA, inibindo a enzima num processo irreversível conhecido como envelhecimento ou maturação. Na ausência da acetilcolinesterase, a acetilcolina liberada acumula-se e evita a transmissão suave dos impulsos nervosos através da fenda sináptica da junção nervosa (Figura 5B), provocando um colapso no sistema nervoso central, a perda da coordenação muscular, convulsões e, finalmente, a morte.

Duas drogas são utilizadas como antídotos, a atropina e cloreto de pralidoxima. A atropina obstrui um tipo de receptor da acetilcolina, evitando assim sua acumulação (Figura 5C) e o cloreto de pralidoxima consegue “regenerar” a enzima quando o processo de envelhecimento ainda não ocorreu (DICHTWALD, 2008; ZILKER, 2005; NAGUIB, 2003).

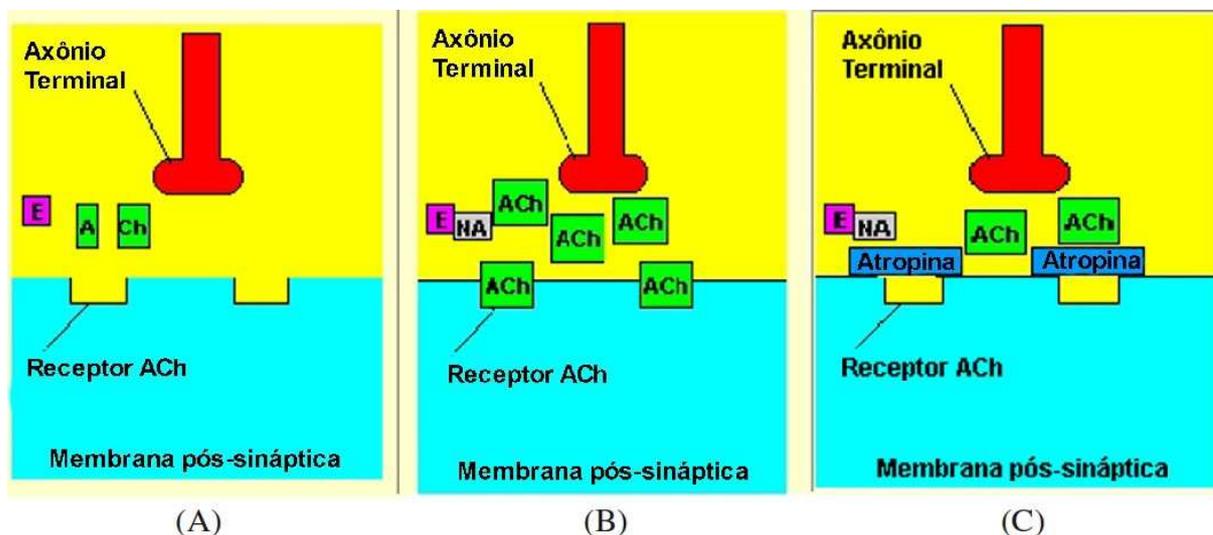


Figura 5 – Esquema da ação de compostos organofosforados neurotóxicos no sistema nervoso: A) ação normal da enzima acetilcolinesterase (E) na hidrólise de acetilcolina (ACh), (B) inibição de E pelo agente neurotóxico (NA) com acúmulo de ACh e (C) ação da atropina para evitar o acúmulo de ACh.

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Em 13 de janeiro de 1993, 170 países, entre os quais o Brasil, assinaram em Paris a Convenção Internacional Mundial Sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Estocagem e Uso de Armas Químicas (CPAQ). Este tratado entrou em vigor em 29 de abril de 1997. O texto da Convenção, além de proibir o desenvolvimento, a produção, o armazenamento e o emprego das armas químicas, estabelecia um prazo de 10 anos para que os países detentores de tais armas procedessem à sua destruição.

Desde que CPAQ entrou em vigor, muitos esforços têm sido feitos para desenvolver e implementar métodos para a identificação de NA e seus precursores ou produtos de degradação, uma vez que tais análises podem desempenhar um papel importante na verificação do tratado, bem como viabilizar o monitoramento de destruição de NA. Os métodos frequentemente utilizados para a identificação de NA e seus precursores ou produtos de degradação são baseados na cromatografia a gás em combinação com espectrometria de massas, cromatografia líquida com espectroscopia de ressonância magnética nuclear e eletroforese capilar (HOOIJSCHUUR, 2002; HILL, 2002).

Na década de 1980 a incineração foi adotada como método preferível para a destruição dos estoques de agentes neurotóxicos. Contudo, o grande problema deste processo é de produzir gases tóxicos e corrosivos, levando à necessidade de filtrá-los e purificá-los, com custo bastante elevado para um processo em larga escala. Assim, a substituição nucleofílica e a oxidação tornaram-se os meios preferidos para uma degradação sob condições brandas dos agentes tóxicos. Um método bastante eficiente para degradar quantidades pequenas desses compostos em superfícies contaminadas ou contêineres consiste no uso de uma solução líquida contendo um excesso de hidróxido para converter rapidamente, e à temperatura ambiente, os compostos em produtos significativamente menos tóxicos (YANG, 1992; DOMINGOS, 2003). Entretanto, este procedimento não é eficiente para a destruição de todos os agentes neurotóxicos. O VX, por exemplo, tem solubilidade limitada em meio básico, reage lentamente com o íon hidróxido com tempo de meia vida de 31 minutos em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 22 °C, e ainda produz um subproduto estável e altamente tóxico, o ácido tióico. Assim, a detoxificação do VX requer uma química diferente. Uma alternativa é o uso de peroxiácidos, que oxidam o átomo de enxofre e promovem uma rápida clivagem da ligação P-O (YANG,

1999).

O agente neurotóxico estudado neste trabalho, o sarin, com nome IUPAC isopropil metilfosfonofluoridato, ( $C_4H_{10}FO_2P$ ) é um líquido incolor, inodoro à temperatura ambiente. Sua volatilidade a  $25^\circ C$  é  $22000 \text{ mg/m}^3$ , sendo seu vapor também incolor e com odor adocicado. O composto apresenta ponto de ebulição em  $158^\circ C$  e ponto de fusão em  $-56^\circ C$  e uma densidade de  $1,09 \text{ g/mL}$  a  $25^\circ C$  (MUNRO, 1994). A  $LC_{50}$  do sarin é de  $100 \text{ mg/min.m}^3$  e a  $LD_{50}$   $1700 \text{ mg/70kg}$ , sendo que sua toxicidade está relacionada com a ligação entre o grupo fosfato e o átomo de flúor. Assim, o rompimento dessa ligação é um modo de desativá-lo. A hidrólise do sarin acontece de modo relativamente fácil à temperatura ambiente, formando os subprodutos isopropil metilfosfonato e ácido fluorídrico (reação 1) (YANG, 1992; DOMINGOS, 2003; BIZZIGOTTI, 2009).



Por conta da CPAQ o Brasil, assim como os outros países que assinaram o CPAQ, está proibido de realizar estudos experimentais por não poder produzir, estocar, desenvolver e usar agentes neurotóxicos. Por estas razões a simulação computacional assume um papel especialmente importante para obter dados físico-químicos necessários para o entendimento da degradação de organofosforados neurotóxicos e propor novas formas de fazê-lo.

### **1.5. Adsorção de agentes neurotóxicos sobre superfícies sólidas**

Vários estudos experimentais e teóricos com óxidos metálicos tais como  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$  e argilas minerais mostram que estes materiais são adsorventes destrutivos na descontaminação de agentes neurotóxicos, pois rompem as principais ligações moleculares que estão relacionadas com a atividade neurotóxica dos NA.

Por causa da alta toxicidade dos agentes neurotóxicos, os compostos dimetil metilfosfonato, DMMP (do inglês dimethyl methylphosphonate) mostrado na Figura 6A, e o trimetilfosfato, TMP (do inglês trimethylphosphate) mostrado na Figura 6B, são usados como moléculas análogas para o estudo experimental das interações de ésteres fosfóricos com

superfícies sólidas. O entendimento das interações de ésteres fosfóricos com estas superfícies é muito importante para o desenvolvimento de eficientes adsoventes para a destruição química de organofosforados neurotóxicos e para o estudo do destino e transporte de pesticidas em solo, (Li, 1991).

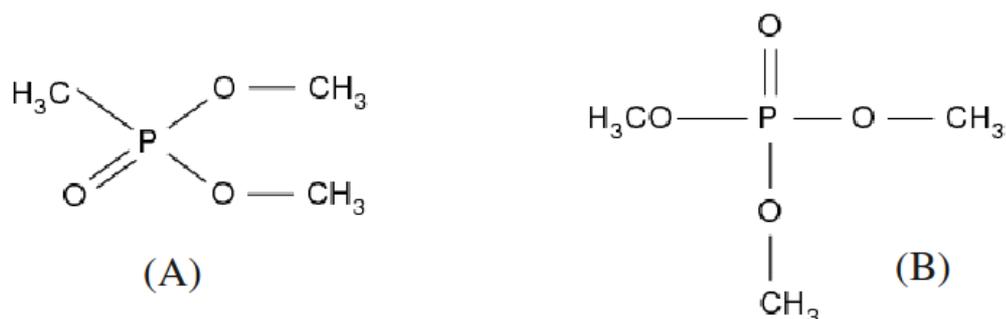


Figura 6 – Moléculas usadas como análogos dos NA (A) molécula de dimetil metilfosfonato, DMMP (B) molécula de trimetilfosfato, TMP.

### 1.5.1. Revisão de estudos experimentais de adsorção de agentes neurotóxicos sobre superfícies sólidas

Devido a extrema toxicidade e uso restringido pela CPAQ existem poucos trabalhos experimentais com agentes neurotóxicos, a maioria dos quais são realizados com a molécula análoga DMMP. Wagner (WAGNER 1999, 2000 e 2001) usando ressonância magnética nuclear no estado sólido encontrou que GB, GD e VX hidrolisam em superfície de nanopartículas reativas de MgO, CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A hidrólise de VX e GD produz complexo não tóxico ligado às superfícies, ácido etil-metilfosfônico e ácido pinacolilo metilfosfônico, respectivamente. Na superfície do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o GB forma o ácido isopropil metilfosfônico.

Vários estudos experimentais têm abordado a adsorção de DMMP na superfície dos óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TEMPLETON, 1985), MgO (LI, 1991; ATTEYA, 1991; LI, 1992), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MITCHELL, 1997); CeO<sub>2</sub> e FeO (MITCHELL, 2003), SiO<sub>2</sub> (KANAN, 2001) e WO<sub>3</sub> (KANAN, 2002); TiO<sub>2</sub> (RUSU, 2000; TRUBITSYN, 2005); Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (GORDON, 2007). A adsorção de DMMP nestes óxidos acontece através da formação de ligação de hidrogênio entre o átomo de oxigênio do grupo fosforilato a um sítio ácido da superfície,

seguido por eliminação dos grupos metoxi, nos quais os átomos de hidrogênio se associam com a superfície para formar metanol. O produto final para esses óxidos é o metilfosfonato ligado à superfície, com a ligação P-CH<sub>3</sub> intacta.

Um estudo comparativo da adsorção das moléculas de DMMP, TMP e metildiclorofosfato sobre a superfície de WO<sub>3</sub> usando espectroscopia na região do infravermelho foi feito por Kanan (KANAN, 2002). As moléculas de DMMP e TMP se adsorvem nos sítios ácidos da superfície através do grupo P=O. A adsorção do metildiclorofosfato difere dos análogos DMMP e TMP, pois quando o primeiro adsorve na superfície através do grupo P=O acontece a hidrólise do grupo P-Cl por águas adsorvidas. Devido a esse fator dados de espectroscopia na região do infravermelho sugerem que o metildiclorofosfato é um melhor simulante para agentes neurotóxicos do que o DMMP e TMP.

A adsorção de DMMP em montmorilonita, por sua vez, ocorre devido às interações com os cátions interlamelares e levam ao deslocamento de água na região interlamelar. Estes resultados foram obtidos por espectroscopia na região do infravermelho e Raman. (BOWEN, 1988 e 1989).

### **1.5.2. Revisão de estudos teóricos da adsorção de agentes neurotóxicos sobre superfícies sólidas**

Bermudez (BERMUDEZ, 2007a, 2008 e 2009) simulou a adsorção de uma série de moléculas que contém o grupo P=O em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, suporte muito usado em catálise, usando cálculos *ab initio*, DFT com o funcional B3LYP e modelos de aglomerados. No primeiro trabalho Bermudez (BERMUDEZ, 2007a) comparou dados experimentais e teóricos de espectroscopia na região do infravermelho da adsorção de DMMP e sarin em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em ambos os casos a ligação coordenada Al-P=O é o modo energeticamente mais favorável para adsorção. A energia de adsorção do DMMP em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é maior do que a do sarin. Em outro trabalho, Bermudez (BERMUDEZ, 2007b) fez a adsorção de triclorofosfato, DMMP e sarin sobre a superfície de sílica amorfa. Em todos os casos o modo energeticamente mais favorável de adsorção é via ligação de hidrogênio entre dois grupos Si-OH e o átomo de oxigênio do grupo P=O. Nos dois trabalhos, em geral, o espectro vibracional na região do infravermelho

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

das moléculas livres e adsorvidas concordam com o experimental. Trabalho anterior de Murashov e Leszczynski (MURASHOV, 1999) já mostrava que grupos fosfatos podem formar forte ligação de hidrogênio com os grupos silanóis da superfície de sílica.

Usando DFT, teoria de perturbação de segunda ordem Møller–Plesset, MP2 (do inglês Møller–Plesset second order), funcional B3LYP e modelos de aglomerados, Kolodziejczyk *et al.* (KOLODZIEJCZYK, 2007) calcularam as interações de diisopropilfluorofosfato com as superfícies de MgO e CaO e simularam os espectros vibracional na região do infravermelho e Raman. A molécula de diisopropilfluorofosfato fisissorve na superfície desses dois óxidos interagindo com o metal do óxido através do grupo P=O. As propriedades termodinâmicas e as energias de interação mostram que a adsorção em MgO é a mais forte.

Michalkova *et al.* (MICHALKOVA, 2004b), usando a mesma metodologia citada acima, estudaram a adsorção e decomposição de sarin sobre a superfície de óxido de magnésio e num outro trabalho (MICHALKOVA, 2007) fizeram a adsorção de GA num modelo hidroxilado e não hidroxilado de CaO. Em modelos de nanosuperfície e de superfície hidroxilada de MgO ocorre a fisissorção do sarin, e em pequeno fragmento de MgO não hidroxilado o sarin é quimissorvido formando ligações covalentes com a superfície. O caminho de reação da decomposição do GB catalisado pelo MgO foi calculado. O mecanismo de reação proposto acontece em duas etapas: primeiro o sarin se adsorve na superfície de MgO através de três ligações químicas; na segunda etapa a ligação P–F do sarin é rompida e o átomo de flúor é transferido para o átomo de Mg da superfície, formando a ligação Mg–F. Para o GA foi demonstrado que ele quimissorve na superfície não hidroxilada de CaO devido à formação da ligação P=O. No caso da superfície hidroxilada o GA fisissorve por interações intermoleculares fracas.

Paukku *et al.* (PAUKKU, 2008) também utilizando DFT, teoria de perturbação MP2, funcional B3LYP e modelos de aglomerados, estudaram a adsorção de DMMP e TMP também em superfície de CaO. Três tipos de modelos de superfície para CaO foram usados: uma superfície não hidroxilada, uma totalmente hidroxilada e uma parcialmente hidroxilada. DMMP e TMP são quimissorvidos nas superfícies não hidroxilada e parcialmente hidroxilada (a quimissorção envolve a ligação entre os átomos de fósforo das moléculas e o oxigênio da superfície) e fisissorvidos na superfície totalmente hidroxilada (formação de interações

intermoleculares fracas - ligação de hidrogênio entre os grupos C–H de DMMP e TMP e o átomo de oxigênio e grupos OH da superfície). Estes resultados demonstram que as hidroxilas da superfície comprometem a adsorção.

Cálculos *ab initio* DFT, teoria de perturbação MP2, aproximação ONIOM e modelos de aglomerados foram usados para estudar a adsorção de DMMP e GA em  $(\text{ZnO})_n$  (onde  $n = 4, 18, 24$ ) e superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(0001)$ . Diferentes sítios de adsorção e orientações de DMMP foram considerados. Em todas as superfícies, a adsorção procede como quimissorção via formação de ligação química Zn–O, no caso do DMMP, e ligação covalente P–O ou ligação química Zn–N para GA. O tipo de superfície afeta a interação e a energia da interação intermolecular. A adsorção de DMMP e GA é energeticamente mais favorável na superfície de ZnO não polar  $(10\bar{1}0)$  (PAUKKU, 2009).

A adsorção de sarin e soman em superfícies tetraédrica e octaédrica de dickita foi investigada usando método ONIOM, funcional B3LYP e modelos de aglomerados. A adsorção de GB e GD em dickita ocorrem através da formação de múltiplas ligações de hidrogênio. Na superfície octaédrica essas ligações acontecem entre o átomo de oxigênio e os grupos metila do GB e GD e as hidroxilas da superfície e na superfície tetraédrica entre os grupos metila do GB e GD e o átomo de oxigênio basal da superfície (MICHALKOVA, 2004a).

Utilizando o mesmo método acima Michalkova *et al.* (Michalkova, 2006) estudaram o mecanismo de adsorção de GB e GD em fragmentos tetraédricos de argilas minerais contendo  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  como cátions centrais. Os agentes neurotóxicos interagem de modo similar com os fragmentos da argila mineral. Ocorre quimissorção entre GB e GD e os aglomerados  $[\text{AlO}(\text{OH})_3]^{2-}$  e  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$  através da formação de ligação química P–O. Em fragmentos neutros houve fisissorção de GB e GD em tais fragmentos através da ligação de hidrogênio C–H–O e O–H–O. Os valores de  $\Delta G$  para sistemas fracamente interagentes (com entalpia de formação negativa) são positivos. As interações com os fragmentos contendo  $\text{Al}^{3+}$  como cátion central são mais estáveis, sendo assim, GB e GD adsorvem preferencialmente nesses tipos de fragmentos.

## 2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

O objetivo central do trabalho é estudar teoricamente a desativação do agente neurotóxico sarin. Para atingí-lo, os seguintes objetivos específicos foram seguidos:

- 2.1) Propor um mecanismo para a reação de HF com hidróxidos lamelares.
- 2.2) Estudar a formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos lamelares.
- 2.3) Estudar o processo de desativação do agente neurotóxico sarin utilizando a brucita e verificar se esta participa como um catalisador ou acumulador da reação.

Com os resultados dos três processos estudados propor possíveis mecanismos consistentes para a desativação do agente sarin usando a brucita.

O conhecimento gerado no estudo da degradação do organofosforado sarin usando a brucita pode ser utilizado para outros organofosforados, tais como na degradação de pesticidas organofosforados. Por conseguinte, este estudo tem um aspecto dual no seguinte sentido: a importância em defesa consta em deter conhecimento teórico sobre desativação de agentes neurotóxicos, o que pode resultar em medidas de prevenção e apoio à defesa nacional, e o viés civil reside na aplicação dos mesmos na degradação de pesticidas organofosforados.

O estudo teórico de reações em lamelas tipo brucita se deve a facilidade de se elaborar modelos com lamelas neutras. Entretanto, a grande variedade de hidróxidos duplos lamelares que podem ser obtidos e as propriedades desses compostos os tornam materiais mais promissores e interessantes para a desativação do agente neurotóxico sarin.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Em razão da evolução dos computadores e do grau de precisão alcançado pelos métodos teóricos, a química teórica, dentre outras aplicações, tem auxiliado a química experimental na interpretação de dados, por meio do cálculo de propriedades químicas, espectroscópicas e termodinâmicas dos compostos. Uma outra contribuição importante é dada ao estudo de mecanismos de reações, que ajudam a entender todos os processos que estão acontecendo numa reação.

As propriedades de um sistema composto por partículas interagentes, como o caso de átomos, moléculas e sólidos, podem ser determinadas, em princípio, pela mecânica quântica através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo,

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

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 completo desse sistema interagente pode ser escrito como:

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

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

A solução dessa equação torna-se impossível devido ao acoplamento do movimento eletrônico ao movimento nuclear e a impossibilidade de descrever exatamente as interações

repulsivas elétron-elétron. Para tornar o problema solúvel é necessário uma sequência de aproximações, a primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática. Como a massa do núcleo é muito maior do que a massa do elétron, é razoável considerar que para pequenos movimentos do núcleo, os elétrons se reajustem instantaneamente às correspondentes posições nucleares. Portanto, em boa aproximação, podemos considerar que os elétrons se movem sob um campo de núcleos fixos, podendo dessa maneira, desacoplar os movimentos eletrônico e nuclear. Neste esquema a energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_n$ , pode ser desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos  $\hat{U}_{n-n}$  é constante, o hamiltoniano será dado por:

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

onde o hamiltoniano eletrônico é:

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

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

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

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

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

Mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer a equação de Schrödinger acima só é resolvida exatamente para sistemas monoelétrônicos conhecidos como hidrogenóides, pois resolver a equação de Schrödinger eletrônica para sistema polieletrônicos é uma tarefa difícil por causa da interação repulsiva entre os elétrons. Desta maneira, precisa-se recorrer a outras aproximações, a fim de tornar possível a resolução de sistemas com elétrons interagentes (FIOLHAIS, 2003).

### 3.1. Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade, DFT (do inglês Density Functional Theory), em contraste com a maioria dos outros métodos quânticos teóricos que utilizam a função de onda  $\psi(\vec{r})$  como variável básica, usa a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  (equação 7) como variável básica.  $\rho(\vec{r})$  é um observável físico e, portanto pode ser medida experimentalmente.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (7)$$

A primeira tentativa de se utilizar a densidade eletrônica como variável básica ocorreu apenas três anos depois da descoberta do elétron por Thompson, em 1887, com a teoria de Drude dos metais (DUARTE, 2001). Em 1927, Thomas e Fermi propuseram que a energia do estado fundamental de um sistema é um funcional da densidade, assim sendo, a equação 4 pode ser escrita como:

$$H_e = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (8)$$

A energia eletrônica do sistema é dada por:

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \psi_i | \hat{H}_e | \psi_i \rangle = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (9)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{F}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (10)$$

onde  $\hat{F}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  é conhecido como funcional universal, válido para qualquer sistema eletrônico independente do potencial externo.

Com a aproximação de Thomas-Fermi, os sistemas antes descritos por funções de onda, que dependem de  $4N$  coordenadas, sendo 3 espaciais e uma de spin para cada um dos  $N$  elétrons, puderam ser obtidos através da densidade eletrônica, que depende apenas de 3 variáveis, independentemente do número de elétrons do sistema. Entretanto, a forma da energia como funcional da densidade não era conhecida. A demonstração de que as propriedades do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes são funcionais de  $\rho(\vec{r})$  foi feita em 1964 por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964), através dos dois teoremas básicos da Teoria do Funcional da Densidade, apresentados a seguir.

**Teorema 1:** *Existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado*

*fundamental*  $\rho(\vec{r})$ , e o potencial externo  $\hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})]$ , a menos de uma constante, para um sistema de muitos elétrons.

Pelo teorema acima, sabe-se que a partir da densidade eletrônica pode-se obter o potencial externo, além da função de onda eletrônica que é encontrada por integração da equação 7. Assim, todas as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser determinadas, pois o hamiltoniano (equação 8) pode ser resolvido. Fica provada a validade da aproximação de Thomas-Fermi.

**Teorema 2** – *A energia no estado fundamental é também um funcional único de  $\rho(\vec{r})$ ,  $E[\rho(\vec{r})]$  assume o valor mínimo quando  $\rho(\vec{r})$  é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.*

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn torna 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:

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} = 0 \quad (11)$$

Por estes teoremas, a DFT é uma teoria exata. Entretanto, a forma de  $\hat{F}[\rho(\vec{r})]$  continua desconhecida.

### 3.2. Equação de Kohn-Sham

O tratamento prático da equação 10 foi proposto por Kohn e Sham (KOHN, 1965). Eles demonstram que é possível transformar um problema de muitos corpos em vários de um único corpo que se move num potencial efetivo, determinado apenas pela densidade do estado fundamental. Assim, na aproximação de Kohn-Sham, a energia cinética  $\hat{T}_e[\rho(\vec{r})]$  pode ser dividida em duas partes: uma representando a energia cinética de um gás de partículas não interagentes  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$  e uma outra que descreve a energia de correlação  $\hat{T}_c[\rho(\vec{r})]$ . O potencial elétron-elétron  $\hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ , por sua vez, também pode ser escrito como uma soma

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

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, também chamado de potencial de Hartree, e o segundo termo a interação de troca.

Com esta descrição, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade da seguinte forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = \underbrace{\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{T}_c[\rho(\vec{r})]}_{\hat{T}_e[\rho(\vec{r})]} + \underbrace{\hat{U}_H[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_x[\rho(\vec{r})]}_{\hat{U}_{e-e}[\rho(\vec{r})]} + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (12)$$

Incluindo todos os efeitos de muitos corpos ( $\hat{T}_c[\rho(\vec{r})]$  e  $\hat{U}_x[\rho(\vec{r})]$ ), em um único termo  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , chamado de potencial de troca-correlação, tem-se:

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{U}_H[\rho(\vec{r})] + \hat{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (13)$$

Ressalta-se que o funcional acima está associado 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, difícil de ser calculada por causa dos efeitos de muitos corpos. As correções da energia cinética real de um sistema interagente (correlação eletrônica), juntamente com efeitos de troca estão reunidos no termo  $\hat{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

Entretanto, mesmo para a parte não interagente da energia cinética não se conhece a forma explícita de  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$  em termos de  $[\rho(\vec{r})]$ ; uma alternativa é escrevê-lo em termos de orbitais de partículas simples de um sistema não interagente, os orbitais de Kohn-Sham  $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$ :

$$\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{KS*}(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i^{KS}(\vec{r}) d^3r \quad (14)$$

Por se tratar de partículas não interagentes, a energia cinética total é justamente o somatório das energias cinéticas individuais. Como todos os  $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$  são funcionais de  $[\rho(\vec{r})]$ , a expressão para  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$  é explicitamente um funcional do orbital e implicitamente da densidade eletrônica, ou seja,  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] = [\phi_i^{KS}(\rho[\vec{r}])]$ .

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i^{KS}| \quad (15)$$

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

A equação (11) é formalmente exata. Sua condição de minimização é:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial \hat{T}_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial \hat{U}_H[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial \hat{E}_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial \hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \\ &= \frac{\partial \hat{T}_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (16) \end{aligned}$$

Ou de forma equivalente,

$$0 = \frac{\partial \hat{T}_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) \quad (17)$$

onde  $v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r})$  é o potencial efetivo devido a todos os elétrons e ao potencial externo. Desta forma, é possível calcular a energia do sistema resolvendo a equação 18 que tem o formato da equação para partículas independentes:

$$\left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \hat{V}_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right) \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (18)$$

que é conhecida como equação de Khon-Sham. Ela deve ser resolvida auto-consistentemente: parte-se de uma densidade inicial, obtém-se a equação de Khon-Sham, que é diagonalizada para a obtenção dos autovalores  $\varepsilon_i$  e autovetores  $\phi_i^{KS}$ , uma nova densidade eletrônica é obtida, e o processo continua até que a convergência seja alcançada segundo certos critérios. Os dois critérios de convergência mais comuns baseiam-se nas diferenças das energias totais ou das densidades para duas iterações sucessivas. Em outras palavras, quando  $|E^{(i)} - E^{(i-1)}| < \delta_E$  ou  $|\rho^{(i)} - \rho^{(i-1)}| < \delta_\rho$  em que  $E^{(i)}$  e  $\rho^{(i)}$  são os valores da energia total e da densidade para a iteração  $i$ , e  $\delta_E$  e  $\delta_\rho$  são tolerâncias definidas.

Com esta equação, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. A complexidade do problema real de muitos corpos foi transferida para o potencial de correlação e troca, que é desconhecido.

### 3.3. Potencial de correlação e troca

Apesar do formalismo apresentado para a Teoria do Funcional da Densidade ser exato, a verdadeira forma do potencial de correlação e troca é desconhecida. Para determinar este termo várias aproximações têm sido propostas, as duas mais utilizadas são: Aproximação da Densidade Local, LDA (do inglês Local Density Approximation) e Aproximação de gradientes generalizados, GGA (do inglês Generalized Gradient Approximation).

A aproximação da Densidade Local é a aproximação mais simples. Nesta aproximação, é considerado que a densidade próxima a um ponto  $r$  varia lentamente; com isso, se trata o gás de elétrons não homogêneo (sistema real) como localmente homogêneo.

Assim, a energia  $\hat{E}_{xc}$  neste ponto é dada por:

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d^3 r = \int \rho(\vec{r}) (\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))) d^3 r \quad (19)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca e correlação por elétron. O termo  $\varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))$  é dado pela equação de Dirac:

$$\varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \frac{-3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{(1/3)} (\rho(\vec{r}))^{1/3} = \frac{-0,4582}{r_s(r)} \quad (20)$$

onde a densidade  $\rho(\vec{r})$  é escrita em função do raio de Wigner-Seitz,  $r_s(r)$ :

$$r_s(r) = \left[ \frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right]^{1/3} \quad (21)$$

Não existe uma forma explícita para o termo  $\varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))$  como funcional da densidade. Nesse caso,  $\varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))$  pode ser obtido a partir de resultados de cálculos de Monte Carlo Quântico, como os realizados por Ceperley e Alder (CEPERLEY, 1980) e parametrizado por Perdew e Zunger (PERDEW, 1981)

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) &= \frac{-0,1423}{1 + 1,9529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s}, \text{ se } r_s \geq 1 \\ &= -0,0480 + 0,0311 \ln(r_s) - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln(r_s), \text{ se } r_s < 1 \end{aligned} \quad (22)$$

Apesar de gerar bons resultados para sistemas nos quais a densidade apresenta uma distribuição quase uniforme em torno de um ponto  $r$ , esta aproximação não descreve

adequadamente sistemas onde a densidade não é uniforme. Para tais sistemas, uma alternativa é usar a aproximação de Gradientes Generalizados. Nesta aproximação  $\hat{E}_{xc}$  é expresso não apenas em função da densidade de partículas, mas também do gradiente desta,  $\nabla\rho(\vec{r})$ . Como  $E_{xc}$  não depende só de  $\rho(\vec{r})$ , mas também de seu gradiente  $\nabla\rho(\vec{r})$ , pode-se, desta forma, calcular a variação de densidade eletrônica próxima ao ponto  $r$  da seguinte forma:

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d^3r \quad (23)$$

onde a função  $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$  é denominada *enhancement factor*. Esta função modifica a energia LDA de acordo com a variação de densidade eletrônica próxima ao ponto  $r$ . Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam pelo modo de construção da função  $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ . Neste trabalho foi empregado o funcional GGA-PBE proposto por Perdew, Burke e Enzerhof (PERDEW, 1996) e o funcional GGA-PW91 proposto por Perdew e Wang (PERDEW, 1992).

### 3.4. Base de Ondas Planas

As soluções das equações de Kohn-Sham (equação 18), na prática, são obtidas expandindo-se as funções de  $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$  em um conjunto de funções de base adequadas, pela resolução da equação secular para os coeficientes e encontrando os auto valores da equação de Kohn-Sham.

Assim, um orbital de Kohn-Sham pode ser representado da seguinte forma:

$$[\phi_i^{KS}(\vec{r})] = \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij} [\phi_j^b(\vec{r})] \quad (19)$$

onde  $[\phi_j^b(\vec{r})]$  são funções de base e  $\{c_{ij}\}$  os coeficientes de expansão obtidos variacionalmente.

O somatório da equação 19 é infinito e para cálculos em cristais, nos quais o número de átomos é da ordem de grandeza de  $10^{23}$ , isto implica também em infinitas funções de base, devido a enorme quantidade de elétrons do sistema.

No entanto, nesta tese são considerados materiais cristalinos, nos quais os pontos da

rede podem ser separados em células unitárias, cuja repetição periódica no espaço gera todo o sólido. Desta forma, pode-se dizer que um ponto é geometricamente equivalente ao outro por uma operação de translação de pontos dessa rede, como ilustra a Figura 7. Isto permite a sua classificação em razão dos vetores da base e dos ângulos entre eles, conhecidos por parâmetros de rede.

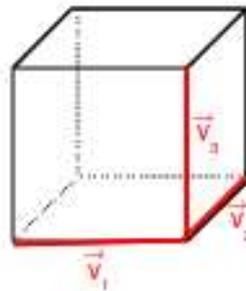


Figura 7 – Ilustração de uma célula unitária de simetria cúbica formada pelos vetores  $\vec{v}_i$ .

Genericamente, todos os pontos de uma rede podem ser localizados pelo vetor  $\vec{R}$ , tal que :

$$\vec{R} = a_1 \vec{v}_1 + a_2 \vec{v}_2 + a_3 \vec{v}_3 \quad (20)$$

onde,  $a_i$  são números inteiros, enquanto  $\vec{v}_i$  são vetores não-coplanares, chamados vetores da rede primitiva. Estes vetores não são univocamente escolhidos para uma dada rede, embora o número de maneiras de escolher estes vetores possa ser limitado.

Uma consequência desta periodicidade é a invariância da rede frente a translações sobre distâncias que sejam múltiplos inteiros do período da rede. Isto, entretanto, só é verdade para um cristal ideal infinito, ou que tenha sido submetido a condições de contorno periódicas. Devido a periodicidade imposta pela simetria translacional, o cristal se torna “finito” por meio da célula unitária. Assim, os íons em um cristal perfeitamente cristalino são dispostos em um arranjo periódico, e portanto é necessário considerar o problema de um elétron na presença de um potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$  com a periodicidade da rede, ou seja:

$$\hat{V}_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \quad (21)$$

para todos os vetores R da rede.

Esta última equação justifica o teorema de Bloch para este sistema.

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

$$\phi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (22)$$

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.

Esta função pode ser expandida usando um conjunto de base discreta de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal,

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (23)$$

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

$$\phi_{i,k}^{KS}(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]} \quad (24)$$

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

A princípio, é necessário um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica da equação 22. No entanto, os coeficientes  $c_{i,k+G}$  para as ondas planas com energia cinética menores que  $(\hbar^2/2m)|\vec{k}+\vec{G}|^2$  são, tipicamente, mais importantes que aqueles relacionados com energias cinéticas mais elevadas. Então, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menores ou igual a uma energia particular, conhecida como “energia de corte”. A introdução da energia de corte discretiza o conjunto de base de ondas planas, produzindo um conjunto de base finito (PAYNE, 1992).

É importante ressaltar que devido a escolha de expandir a função de onda em base de ondas planas, a solução do hamiltoniano de Kohn-Sham é transferido do espaço real para o espaço recíproco.

### 3.4.1. Rede recíproca, zona de brillouin e amostragem de pontos k

Assim como se descreve o espaço real em termos dos vetores de rede  $\vec{v}_1, \vec{v}_2$  e  $\vec{v}_3$  (equação 20), é usual definir três vetores que caracterizem as posições no espaço recíproco. Estes vetores são chamados de vetores da rede recíproca e serão representados por  $\vec{k}_1, \vec{k}_2$  e  $\vec{k}_3$ . Assim, o vetor da rede recíproca  $\vec{k}$  é dado por:

$$\vec{k} = m_1 k_1 + m_2 k_2 + m_3 k_3 \quad (25)$$

onde  $m_i$  é um número inteiro e  $\vec{k}_i$  são os vetores da rede recíproca.

No entanto, um vetor de onda genérico não permite que qualquer onda plana do conjunto de funções de base tenha a periodicidade da rede de Bravais; pelo contrário, isto só é possível para certos  $\vec{k}$ . Um vetor de onda  $\vec{k}$  pertence a rede recíproca de uma dada rede de pontos  $\vec{R}$ , caso obedeça a relação (ASHCROFT, 1976):

$$e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (26)$$

para qualquer  $\vec{r}$  da rede real.  $\vec{R}$  é o vetor de translação da rede real e  $\vec{k}$  vetor da rede recíproca.

Da equação (26) é possível caracterizar a rede recíproca como o conjunto de vetores de onda que satisfazem:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1 \rightarrow \vec{v}_i \cdot \vec{k}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j=1, 2 \text{ e } 3 \quad (27)$$

em que o termo  $\delta_{ij}$  é a função delta de Kronecker,  $\delta_{ij}$  (igual a zero para  $i \neq j$ ; igual a 1 para  $i=j$ ).

Dessa definição, vemos que o vetor  $\vec{k}_1$  é perpendicular aos vetores  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ . O mesmo ocorre com os demais. Com os vetores  $\vec{k}_i$  assim definidos, pode-se formar uma rede chamada de rede recíproca, com os vetores  $\vec{k}_i$  como base. O volume da célula unitária da rede recíproca é dado por:

$$v' = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (28)$$

Portanto, cada rede recíproca corresponde a uma rede gerada pelos vetores  $\vec{k}_i$  no espaço recíproco (ou espaço dos vetores de onda ou ainda espaço k) que possui uma dimensão inversa à da rede real, isto é, se a dimensão da rede real for  $d$ , a rede recíproca possuirá

dimensão  $d^l$ , assim, quanto maior a rede real menor será a rede recíproca. Cada rede real possui sua rede recíproca, que é definida com referência a uma rede particular  $\vec{R}$ , (equação 27).

De maneira análoga à rede cristalina, pode-se construir uma célula unitária da rede recíproca. A menor célula construída seguindo os procedimentos de Wigner-Seitz possui todas as propriedades de simetria da rede recíproca, e é denominada de primeira Zona de Brillouin.

Em resumo, a função de onda do estado fundamental de um sólido de  $N$  elétrons, tem seus níveis mono-eletrônicos indexados pela banda  $n$  e pelo vetor  $\vec{k}$ , como foi mostrado na equação 22, estando este último, confinado à célula primitiva do espaço recíproco (Zona de Brillouin). Isto decorre do fato de que qualquer  $\vec{k}'$ , que não pertença à primeira Zona de Brillouin pode ser escrito sob a forma  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ , em que  $\vec{G}$  é um vector translação da rede recíproca, sendo válida a equação 26.

O vetor  $\vec{k}$  está associado com o estado do elétron em um sistema estendido, sendo análogo ao número quântico principal que define o estado de um elétron em um átomo isolado. Assim, o índice de banda  $i$  e o vetor de onda  $\vec{k}$  são números quânticos característicos da simetria translacional de um potencial periódico. O índice de banda  $i$  pertence a um conjunto infinito de números inteiros e, para cada um deles,  $\vec{k}$  se estende a todos os vetores de onda na Zona de Brillouin. Portanto, o teorema de Bloch troca o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas por um número infinito de pontos  $\vec{k}$  (ALCÁCER, 2009).

No entanto, as funções de onda para pontos  $\vec{k}$  muito próximos são quase idênticas, o que permite usar uma representação com número finito de pontos  $\vec{k}$  para calcular o potencial eletrônico e, deste modo, determinar a energia total do sólido. Como as dimensões das super-células utilizadas neste trabalho são grandes, o teste para a amostragem dos pontos  $\vec{k}$  mostrou que apenas um ponto  $\vec{k}$  é suficiente para descrever os sistemas, desta forma, utilizou-se o ponto Gamma na primeira Zona de Brillouin.

### 3.5. Aproximação do pseudopotencial

A expansão da função de onda eletrônica em um conjunto de base de ondas planas apresenta vantagens, como a fácil passagem do espaço real para o espaço recíproco e vice-versa por intermédio da Transformada de Fourier, e a possibilidade de melhorar sistematicamente a base, simplesmente aumentando a energia de corte. No entanto, como as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço, elas podem ser desvantajosas para descrever estados muito localizados. Um grande número de funções de base do tipo onda plana são então necessárias para expandir os orbitais de caroço, por conta de serem muito localizados. Este problema pode ser superado pelo uso da aproximação do pseudopotencial.

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

Na aproximação do pseudopotencial 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 substitui-se  $v_{ext}[\rho(\vec{r})]$  pelo pseudopotencial  $v_{ext}^{PS}[\rho(\vec{r})]$ . Com isso, o potencial efetivo da equação de Kohn-Sham fica dado por:

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

$v_{ext}^{PS}(\vec{r})$  é obtido a partir do cálculo de um  $v_{ef}^{PS}(\vec{r})$  para todos os elétrons. Para produzir um pseudopotencial que representa apenas a região do caroço, possibilitando a sua transferência para ambientes diferentes do atômico, subtrai-se as contribuições de  $v_H[\rho_v^{at}(\vec{r})]$  e  $v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})]$  ficando:

$$v_{ext}^{PS}(\vec{r}) = v_{ef}^{at}[\rho(\vec{r})] - v_{xc}[\rho_v^{at}(\vec{r})] - v_H[\rho_v(\vec{r})] \quad (30).$$

### 3.5.1. Pseudopotenciais com conservação de Norma

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

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

$$\int_0^{r_c} |\rho_l(\vec{r})|^2 d^3 r = \int_0^{r_c} |\rho_l^{PS}(\vec{r})|^2 d^3 r \quad (31)$$

Um bom pseudopotencial deve apresentar uma boa transferibilidade, ou seja, ele deve ser capaz de descrever corretamente as interações entre os íons e elétrons de valência em diferentes ambientes químicos. Um critério para avaliar a transferibilidade é dado pela regra de soma de Friedel:

$$2\pi \left[ (r\varphi)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \varphi \right]_{r=r_c} = 4\pi \int_0^{r_c} |\varphi|^2 r^2 dr \quad (32)$$

onde  $\varphi$  é a solução radial da equação de Schrödinger para a energia  $\varepsilon$  e potencial  $V[\rho(\vec{r})]$ . A derivada logarítmica de  $\varphi$  é simplesmente relacionada com a mudança de fase  $\delta$  provocada pelo espalhamento de um potencial  $V[\rho(\vec{r})]$ . Logo, se a pseudofunção de onda conserva a norma, a mudança de fase  $\delta$  provocada pelo espalhamento devido ao pseudopotencial será idêntica a do espalhamento do potencial real. Esta condição assegura que os pseudopotenciais tenham uma excelente transferibilidade.

No entanto, para garantir a conservação da norma e, portanto boa transferibilidade, é necessário que o raio de corte  $r_c$  fique próximo ao máximo mais extremo da função de onda de todos os elétrons. Com isso, os pseudopotenciais de norma conservada enfrentam alguns problemas para materiais que envolvem os átomos do segundo período da tabela periódica (B,

C, N, O, ...) e metais de transição. Isto acontece porque um grande número de ondas planas é necessário para descrever os orbitais localizados 2p e 3d que ficam na valência destes materiais. O problema é que, pela condição da conservação da norma, foi provado que não é possível obter uma pseudofunção de onda mais suave do que a função de onda real. O aumento do raio de corte aumenta a suavidade do pseudopotencial mas compromete a transferibilidade. O método mais utilizado na construção de pseudopotenciais de norma conservada é o proposto por Troullier e Martins (TROULLIER, 1991).

### 3.5.2. Pseudopotenciais ultrasuaves

No método de pseudopotenciais ultrasuaves proposto por Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) a condição de conservação da norma é removida. Torna-se, então, possível escolher um raio de corte maior, independente do máximo da função de onda, gerando, com isso, pseudofunções muito mais suaves. Os pseudopotenciais gerados por este método são muito mais suaves e mesmo assim apresentam uma boa transferibilidade.

O método de Vanderbilt é baseado na separação do pseudopotencial do método de Kleinman e Bylander (KLEINMAN, 1982). Nesta aproximação o pseudopotencial se comporta de maneira diferente para cada componente do momento angular da função de onda. Assim, é possível separar o pseudopotencial em uma parte local,  $\hat{V}_{loc}^{PS}$ , que depende somente da posição  $\mathbf{r}$ , e em uma parte não local,  $\Delta \hat{V}_l^{PS}$ , que depende do momento angular.

Através do uso de um operador de sobreposição não local, Vanderbilt demonstrou que a condição da conservação da norma (equação 33) não é necessária.

$$Q_{ij}^l = \langle \psi_{ilm} | \psi_{jlm} \rangle_{r_c} - \langle \phi_{ilm}^{PS} | \phi_{jlm}^{PS} \rangle_{r_c} = 0 \quad (33)$$

O operador de sobreposição não local pode ser escrito como:

$$\hat{S} = \hat{I} + \sum_{i,j} Q_{ij}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (34)$$

e definindo o potencial não local como:

$$\Delta \hat{V}_l^{US} = \sum_{i,j} D_{ij}^{l-ion} |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (35)$$

onde  $|\beta_i^{lm}\rangle$  são funções locais definidas como:

$$|\beta_i^{lm}\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij}^l |\chi_j^{lm}\rangle \quad (36)$$

com a matriz

$$B_{ij}^l = \langle \phi_i^{PS} | \chi_j^{lm} \rangle \quad (37)$$

e o termo

$$D_{ij}^{l-ion} = B_{ij}^l + \varepsilon_{il} Q_{ij}^l \quad (38)$$

onde  $Q_{ij}^l$  é dado pela equação 33 e  $\varepsilon_{il}$  são os autovalores para as pseudofunções atômicas obtidas no método da separação do pseudopotencial em uma parte não local,  $\Delta \hat{V}_l^{PS}$ , e em uma parte local,  $\hat{V}_{loc}^{PS}$ . Logo,

$$(\hat{T} + \hat{V}^{PS}) |\phi_{ilm}^{PS}\rangle = (\hat{T} + \hat{V}_{loc}^{PS} + \Delta \hat{V}_l^{PS}) |\phi_{ilm}^{PS}\rangle = \varepsilon_{il} |\phi_{ilm}^{PS}\rangle \quad (39)$$

Com esse procedimento é possível redefinir a conservação da norma como:

$$\langle \psi_{ilm} | \psi_{jlm} \rangle_{r_c} = \langle \phi_{ilm}^{PS} | \hat{S} | \phi_{jlm}^{PS} \rangle_{r_c} \quad (40)$$

com

$$\hat{H} |\phi_{ilm}^{PS}\rangle = \varepsilon_{il} \hat{S} |\phi_{ilm}^{PS}\rangle \quad (41)$$

Embora a equação 40 demonstre que a condição de ortonormalidade definida com o operador de projeção não local é consistente com a conservação da carga, a densidade eletrônica do cálculo com pseudofunções é deficiente com relação ao cálculo com todos os elétrons. Isto ocorre devido a não conservação da norma na região do caroço. Para compensar a carga deficitária, a densidade de carga da valência é definida como:

$$\rho_v(\vec{r}) = \sum_n \langle \varphi_n(\vec{r}) | \varphi_n(\vec{r}) \rangle + \sum_{i,j} \rho_{ij} Q_{ij}(\vec{r}) \quad (42)$$

com

$$\rho_{ij} = \sum_{n,k} \langle \beta_i^{lm} | \varphi_{n,k} \rangle \langle \varphi_{n,k} | \beta_j^{lm} \rangle \quad (43)$$

A correção da densidade é feita ao final de cada ciclo de autoconsistência.

Para obter o número de elétrons do sistema, integra-se  $\rho_v(\vec{r})$  com a condição de normalização  $\langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$  :

$$\begin{aligned}
 N &= \int \rho_v(\vec{r}) d^3 r = \sum_n \langle \varphi_n(\vec{r}) | \varphi_n(\vec{r}) \rangle + \sum_{i,j} \langle \varphi_n | \beta_i^{lm} \rangle Q_{ij}^l(\vec{r}) \langle \beta_j^{lm} | \varphi_n \rangle \\
 &= \sum_n \langle \varphi_n(\vec{r}) | \left( \hat{I} + \sum_{i,j} | \beta_i^{lm} \rangle Q_{ij}^l(\vec{r}) \langle \beta_i^{lm} | \right) | \varphi_n(\vec{r}) \rangle \quad (44) \\
 &= \sum_n \langle \varphi_n | \hat{S} | \varphi_n \rangle
 \end{aligned}$$

A equação secular possui a mesma forma que a equação 41:

$$\hat{H} | \varphi_n \rangle = \varepsilon_n \hat{S} | \varphi_n \rangle \quad (45)$$

Agora, o potencial local inclui as contribuições de Hartree e de troca e correlação

$$v_{loc} = v_{loc}^{PS} + v_H[\rho_v(\vec{r})] + v_{xc}[\rho_v(\vec{r})] \quad (46)$$

Como o operador de sobreposição  $\hat{S}$  é não local, o pseudopotencial local,  $v_{loc}$ , entra na parte não local do pseudopotencial,  $\Delta \hat{V}_l^{PS}$ , modificando a matriz  $D_{ij}^{l-ion}$ :

$$D_{ij}^l = D_{ij}^{l-ion} + \int v_{loc} Q_{ij}^l(\vec{r}) d^3 r \quad (47) \text{ e}$$

$$\Delta \hat{V}_l^{PS-US} = \sum_{i,j} D_{ij}^l | \beta_i^{lm} \rangle \langle \beta_j^{lm} | \quad (48)$$

Com base nisso, a energia eletrônica do sistema será dada por:

$$E^{\hat{US}} = \sum_n \langle \varphi_n(\vec{r}) | -\nabla^2 + \Delta \hat{V}_l^{PS-US} | \varphi_n(\vec{r}) \rangle + \int v_{loc} \rho(\vec{r}) d^3 r \quad (49)$$

A Figura 8 mostra a comparação entre a função de onda do orbital 2p do oxigênio e as pseudofunções de onda construídas por pseudopotenciais de norma conservada, que são praticamente iguais à função de onda real, e por pseudopotenciais ultrasuaves, muito mais suave. Desta forma, é demonstrada a vantagem dos pseudopotenciais ultrasuaves. Neste trabalho, utilizou-se pseudopotenciais construídos segundo os critérios de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990).

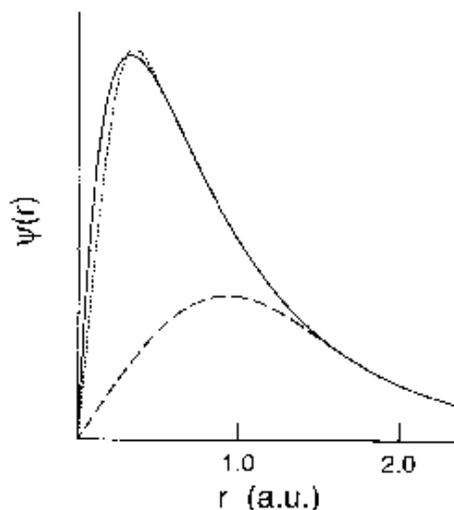


Figura 8 – Função de onda radial do orbital 2p do oxigênio (linha sólida) e correspondentes funções de onda geradas com os pseudopotenciais de norma conservada (linha pontilhada) e ultrasuaves (linha tracejada) (VANDERBILT, 1990).

### 3.6. Caminho de reação

O estudo das reações químicas que ocorrem nas superfícies sólidas é de extrema importância para entender vários processos. Numa reação química o rearranjo dos átomos segue uma trajetória na superfície de energia potencial, PES (do inglês potential energy surface), do reagente para o produto. Se a configuração dos átomos em algum ponto da trajetória é mais energética do que o reagente ou o produto, o processo é dito ser ativado, ou seja, precisa superar uma barreira energética. A trajetória específica que fornece a menor energia é denominada caminho de menor energia, MEP (do inglês Minimum Energy Path), onde o ponto ao longo do caminho que possui a maior energia é denominado estado de transição (ET) e a diferença entre o estado de transição e os reagentes é conhecida como energia de ativação ( $E_A$ ).

A ilustração de um processo ativado é mostrada na Figura 9. Uma partícula de massa  $m$  move-se pela PES; esta PES é caracterizada por dois mínimos, os quais representam configurações estáveis (reagente e produto) separados por uma barreira energética cuja altura é indicada por  $E_A$ . Este sistema é caracterizado por vibrações nos dois mínimos,

independentes da temperatura. O sistema pode então passar de um mínimo para outro superando o ponto de sela (ET) que separa o reagente e o produto; neste caso as vibrações são fortemente dependente da temperatura. Quando  $E_A \gg k_B T$  o sistema executa muitos períodos vibracionais para cada salto entre os mínimos, de maneira que simulações destes eventos usando dinâmica clássica se tornam inviáveis por causa da escala de tempo. Por exemplo, em uma reação com  $E_A = 0,5$  eV o sistema executará cerca de  $10^{10}$  períodos vibracionais para cada transição, logo com dinâmica clássica gastaria  $10^4$  anos de conta num computador (HENKELMAN, 2000).

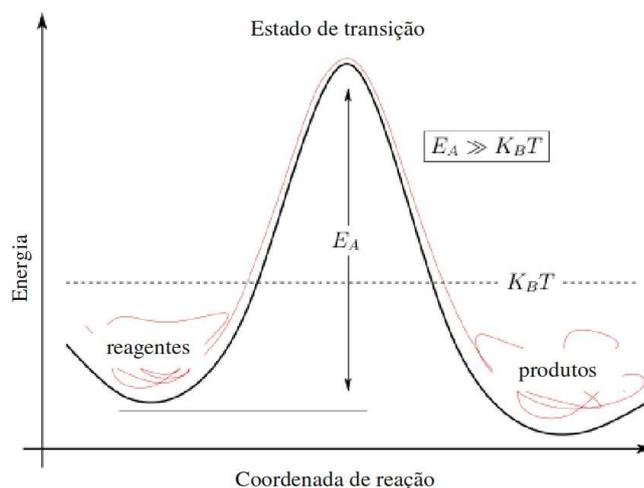


Figura 9 – Esquema de um processo ativado.

Na maioria dessas reações, a velocidade da reação aumenta quando a temperatura aumenta. Isso se deve a dependência da constante de velocidade com a temperatura. A velocidade de uma reação elementar do tipo  $aA + bB \rightarrow P$  pode ser escrita como:

$$v = k(T) [A]^a [B]^b \quad (50)$$

onde  $k$  é denominada constante de velocidade.  $k$  possui um valor fixo para todas as concentrações de A e B numa dada temperatura.

Observa-se experimentalmente que a relação do  $\ln k$  com  $1/T$  é linear. Este comportamento pode ser observado, matematicamente, pela equação de Arrhenius. De acordo com a equação de Arrhenius, o valor da constante de velocidade  $k$  aumenta com o aumento da

temperatura. Conseqüentemente, a velocidade da reação aumenta. Equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (51)$$

onde:

k = constante de velocidade

E<sub>a</sub> = energia de ativação

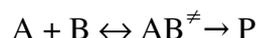
R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

A = fator pré-exponencial ou fator de frequência

A energia de ativação é a energia cinética mínima que os reagentes precisam ter para que se formem os produtos; o fator pré-exponencial é a fração das interações entre os reagentes [A] e [B] que tem energia cinética suficiente para efetuar a reação. O produto de A pelo fator exponencial,  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , dá a taxa das interações que são bem sucedidas.

Uma tentativa de identificar os principais aspectos que influenciam o valor da constante de velocidade, em termos de um modelo de eventos que ocorrem durante a reação, foi desenvolvida por Eyring e Polanyi em 1935. De acordo com esta teoria, teoria do Complexo Ativado ou teoria do Estado de Transição, no início da reação apenas os reagentes A e B estão presentes; a medida que a reação se processa A e B se deformam e trocam átomos. O auge da reação ocorre no máximo da curva de energia potencial, onde as moléculas dos reagentes atingem um ponto de aproximação e deformação tão grandes, que uma pequena deformação extra faz o sistema avançar para a configuração dos produtos. A região vizinha do máximo é conhecida como complexo ativado (ATKINS, 2008). Baseado nesta teoria, dada uma reação do tipo:



onde AB<sup>‡</sup> representa o complexo ativado formado pelas moléculas reagentes, a velocidade de formação dos produtos será dada por:

$$\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger [AB^\ddagger] \quad (52)$$

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

A etapa de formação do complexo ativado tem a seguinte constante de equilíbrio,  $K_c^\ddagger$  :

$$K_c^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \quad (53)$$

Sendo a concentração do complexo ativado igual a:

$$[AB^\ddagger] = K_c^\ddagger [A][B] \quad (54)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger K_c^\ddagger [A][B] = K [A][B] \quad (55)$$

onde  $k = k^\ddagger K_c^\ddagger$  (56), então

$$k^\ddagger = K v^\ddagger \quad (57)$$

onde  $v^\ddagger$  é a frequência de passagem de  $AB^\ddagger$ , a frequência de decomposição do complexo ativado e  $K$  é o coeficiente de transmissão, a probabilidade de uma molécula, ao atravessar a barreira, não retornar. Geralmente, se considera o coeficiente  $K$  igual a 1.

Substituindo a equação 57 na equação 56 :

$$k = K v^\ddagger K_c^\ddagger \quad (58)$$

Pode-se calcular  $K_c^\ddagger$  através das funções de partição de A, B e  $AB^\ddagger$  :

$$K_c^\ddagger = \frac{N_A q_A^\ddagger e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}}}{q_A^0 q_B^0} \quad (59)$$

tendo que  $\Delta E_0 = E(AB^\ddagger) - E_0(A) - E_0(B)$  (60)

A função de partição vibracional é:  $q = \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}}$  (61)

$\nu^\ddagger$  é muito menor que as vibrações moleculares comuns, pois uma pequena vibração do

complexo ativado faz o sistema evoluir para os produtos, então  $\frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} \ll 1$

Podemos usar a expansão em série para o exponencial:  $e^x = 1-x$ . A função de partição se reduz então a:

$$q \approx \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \quad (62)$$

Podendo escrever  $q_\ddagger$  como;

$$q_\ddagger = \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \bar{q}_\ddagger \quad (63)$$

em que  $\bar{q}_\ddagger$  simboliza a função de partição de todos os outros modos vibracionais do complexo. A constante  $K_c^\ddagger$  fica:

$$K_c^\ddagger = \frac{k_B T}{h \nu^\ddagger} \frac{N_A \bar{q}_\ddagger^0 e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}}}{q_A^0 q_B^0} \quad (64)$$

Assim, pode-se escrever a constante de reação na forma da equação de Eyring dada pela equação 65

$$k = K \nu^\ddagger K_c^\ddagger = K \frac{k_B T}{h} \frac{N_A \bar{q}_\ddagger^0 e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}}}{q_A^0 q_B^0} \quad (65)$$

Vários métodos computacionais estão sendo desenvolvidos para encontrar o MEP e os estados de transição em reações envolvendo sólidos. Dentre estes métodos pode-se citar: o método NEB (do inglês Nudged Elastic Band method), o CI-NEB (do inglês Climbing Image-Nudged Elastic Band method), o método de arraste (Drag method), o CPR (do inglês conjugate peak refinement method), o método do dímero (do inglês dimer method).

### 3.7. Método NEB

O *Nudged Elastic Band* (NEB) é um eficiente método para encontrar o MEP entre os estados inicial e final de uma reação e estimar a barreira energética desta reação. O método tem sido usado em conjunto com cálculos de estrutura eletrônica, em particular em cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade com ondas planas e pseudo-potenciais.

No método NEB uma sequência de réplicas (ou imagens) são criadas e cada uma delas é conectada as suas vizinhas por uma mola “virtual”, de constante  $k$ , de modo a formar uma representação discreta do caminho da configuração do reagente (R) para a configuração do

produto (P). A representação do caminho criada pelas imagens e as molas “imitam” uma fita elástica. Inicialmente, as imagens são geradas ao longo de uma reta por interpolação linear da forma:

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N} (R_N - R_0) \quad (66)$$

entre R e P formando, desta maneira, uma fita com N+1 imagens, geralmente são usadas entre 3 e 20 imagens. As imagens podem ser denotadas por  $[R_0, R_1, R_2, \dots, R_N]$  onde  $R_i$  define as coordenadas da imagem  $i$ ,  $R_0 = R$  e  $R_N = P$ . Um algoritmo de otimização é então aplicado para relaxar as imagens a fim de que a fita elástica possa convergir para o MEP (Figura 10) . O resultado do cálculo NEB não gera apenas a energia do estado de transição e a barreira energética, mas também todo o caminho.

Existem duas forças agindo nas imagens: uma força natural que atua em cada imagem na direção de  $R_0$  e  $R_N$ , desde que  $R_0$  e  $R_N$  são mínimos e os pontos entre eles não. Esta força natural é denominada de força verdadeira ( $F_t$ ), a qual é o negativo do gradiente da energia potencial com respeito à posição atômica,

$$F_i^t = \frac{-\partial E_i^t}{\partial R_i} = -\nabla E(R_i) \quad (67)$$

e uma força mola ( $F_s$ ) devido a mola “virtual”, que é dada pelo negativo do gradiente de alguma “energia mola” construída

$$E_i^s = \sum_i K_s (R_{(i+1)} - R_i)^2 \quad (68)$$

onde  $K_s$  é a constante da mola e

$$F_i^s = \frac{-\partial E_i^s}{\partial R_i} \quad (69).$$

Esta força favorece a continuidade e o igual espaçamento das imagens ao longo da fita. A força total é dada pela equação 70 e é sempre na direção da tangente ao caminho em cada imagem:

$$F_i = F_i^t + F_i^s = -\nabla E(R_i) + F_i^s = -\nabla E(R_i) + K_s [(R_{(i+1)} - R_i) - (R_i - R_{(i-1)})] \quad (70)$$

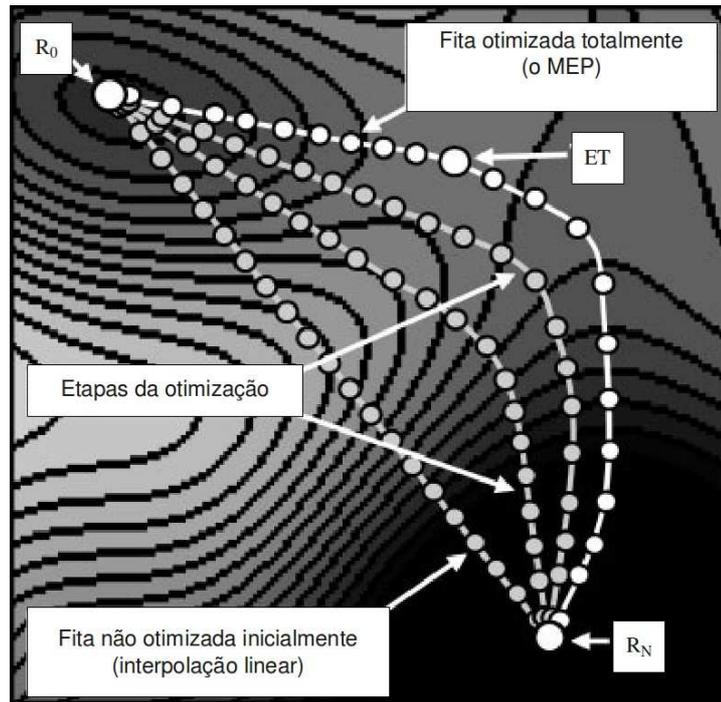


Figura 10 – Esquema do método NEB. São mostradas a interpolação linear como caminho inicial para o MEP, depois duas etapas de otimização e por final o caminho convergido ao MEP. Figura adaptada do trabalho de Caspersen e Carter (CASPERSEN, 2005).

No método NEB dois problemas podem ocorrer: o primeiro problema é nomeado “*image sagging*”, ocorre quando  $K_s$  é muito pequeno. Nesta situação, as imagens “deslizam”, produzindo uma baixa resolução ao redor do estado de transição, dando uma energia de ativação baixa. O segundo problema é chamado “*corner cutting*”, que ocorre quando  $K_s$  é grande demais. Nesta situação a fita elástica não relaxa até ao estado de transição produzindo uma alta energia de ativação (Figura 11). Esses problemas acontecem devido a projeção das forças que podem ser decompostas em componentes paralela e perpendicular à tangente do caminho em cada imagem. O primeiro problema é devido à componente paralela da força verdadeira  $F_i^{t\parallel}$  e o segundo problema é devido à componente perpendicular da força mola  $F_i^{s\perp}$  (CASPERSEN, 2005). A solução é descartar essas forças ficando:

$$F_i = F_i^{t\perp} + F_i^{s\parallel} = -\nabla E(R_i)^\perp + F_i^{s\parallel} \quad (71)$$

onde:

$$\nabla E(R_i)^\perp = \nabla E(R_i) - \nabla E(R_i)^\parallel \cdot \hat{\tau}_i \quad (72);$$

$$F_i^{s\parallel} = K_s((R_{(i+1)} - R_i) - (R_i - R_{(i-1)})) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (73);$$

e  $\hat{\tau}_i$  é o vetor tangente ao caminho normalizado.

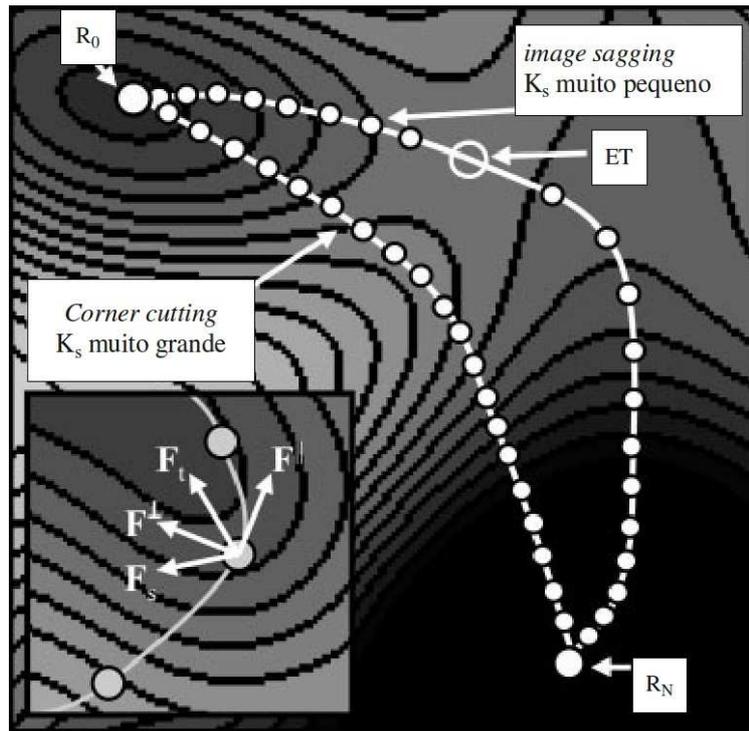


Figura 11 – Esquema dos problemas que podem ocorrer no NEB puro, *image sagging* e *corner cutting*. Figura adaptada do trabalho de Caspersen e Carter (CASPERSEN, 2005).

Este esquema de projeção das forças recebe o nome de “*nudging*” e assegura que a força mola não interfere na convergência da fita elástica ao MEP, bem como assegura que a força verdadeira não afeta a distribuição das imagens ao longo do MEP (Figura 12).

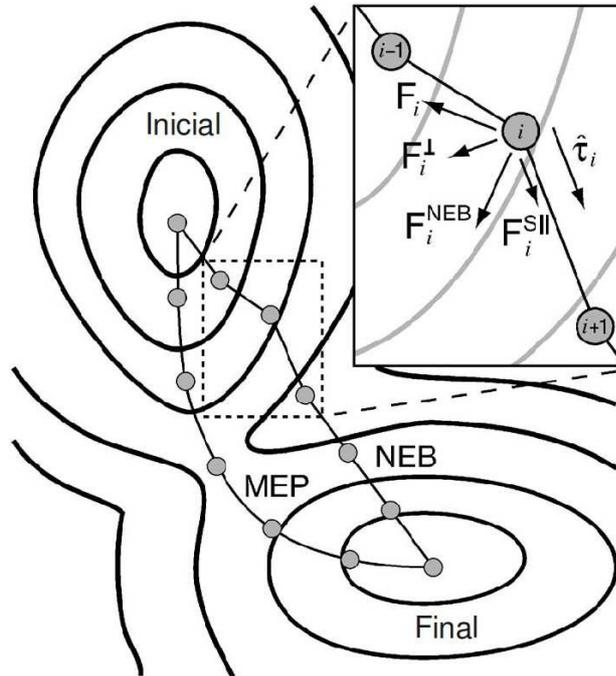


Figura 12 – Esquema das forças que agem na imagem  $i$  no método NEB. Figura adaptada do trabalho de Sheppard et al. (SHEPPARD, 2008).

### 3.7.1. Estimativa da tangente

Na formulação original do método NEB, a tangente numa imagem  $i$  foi estimada a partir de duas imagens adjacentes ao longo do caminho,  $R_{i+1}$  e  $R_{i-1}$ . A estimativa mais simples é usar o segmento de linha normalizado entre as duas:

$$\hat{\tau}_i = \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}|} \quad (74)$$

Entretanto, uma melhor maneira de estimar a tangente é pela bissetriz de dois vetores unitários:

$$\tau_i = \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|} + \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i|} \quad (75)$$

e então a  $\hat{\tau} = \frac{\tau}{|\tau|}$ . Desta forma, a equação 75 garante que as imagens são equidistantes, mesmo em regiões de grande curvatura.

Entretanto, essas estimativas da tangente têm se tornado um problema em alguns

casos, principalmente quando a energia do sistema muda rapidamente ao longo do caminho, mas a força restauradora nas imagens perpendicular ao caminho é fraca. Por exemplo, quando ligações covalentes são quebradas e formadas, o caminho pode ser “quebrado” e a convergência para o MEP pode nunca ser alcançada. O problema é eliminado usando uma melhor estimativa da tangente. A tangente numa imagem  $i$  é então definida pelo vetor entre a imagem e a imagem vizinha de maior energia (HENKELMAN, 2002).

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ & \text{se } E_{i+1} > E > E_{i-1} \\ \tau_i^- & \text{se } E_{i+1} < E < E_{i-1} \end{cases} \quad (76)$$

onde:  $\tau^+ = R_{i+1} - R_i$      $\tau^- = R_i - R_{i-1}$

Se ambas as imagens adjacentes possuírem maior energia ou menor energia do que a imagem, a tangente é obtida pela média ponderada dos vetores das duas imagens vizinhas. Se a imagem  $i$  é um mínimo  $E_{i+1} > E_i < E_{i-1}$  ou um máximo  $E_{i+1} < E_i > E_{i-1}$  a estimativa da tangente fica:

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ \Delta E_i^{max} + \tau_i^- \Delta E_i^{min} & \text{se } E_{i+1} > E_{i-1} \\ \tau_i^+ \Delta E_i^{min} + \tau_i^- \Delta E_i^{max} & \text{se } E_{i+1} < E_{i-1} \end{cases} \quad (77)$$

onde:  $\Delta E_i^{max} = \max(|E_{i+1} - E_i|, |E_{i-1} - E_i|)$   
 $\Delta E_i^{min} = \min(|E_{i+1} - E_i|, |E_{i-1} - E_i|)$

### 3.7.2. Método CI-NEB

O método NEB apresenta um significativo problema. Após a convergência do MEP, nenhuma imagem está posicionada sobre o ponto de mais alta energia, a menos que o número de imagens e o espaçamento entre essas façam com que, por coincidência, uma imagem esteja exatamente no ponto de sela. Exceto neste caso, a energia de ativação será mais baixa do que a real, pois a barreira energética e a configuração do estado de transição serão dadas pelas imagens vizinhas ao ponto de sela. Este problema pode ser resolvido com uma pequena

modificação do método NEB, denominado método CI-NEB. Neste método uma rigorosa convergência na imagem de maior energia ( $i_{\max}$ ) é aplicada, sem aumentar significativamente o custo computacional. Após algumas poucas interações no NEB regular, a imagem com maior energia, CI (do inglês climbing image) é identificada. A força mola nesta imagem é zerada e o negativo da componente paralela da força verdadeira é aplicado. Assim, no CI-NEB a expressão para força total (equação 70) em  $i_{\max}$  é substituída pela equação 78. Esta força resulta numa subida de  $i_{\max}$  levando ao estado de transição verdadeiro.

$$F_{i_{\max}} = F_{i_{\max}}^{t\perp} + F_{i_{\max}}^{t\parallel} = -\nabla E(R_{i_{\max}}) + 2\nabla E(R_{i_{\max}})^{\parallel} = -\nabla E(R_{i_{\max}}) + 2\nabla E(R_{i_{\max}}) \cdot \hat{\tau}_i \cdot \hat{\tau}_i \quad (78)$$

Como esta imagem não está conectada às demais imagens da fita elástica, pois a força mola é zerada, ela é forçada a se mover para cima e para baixo na PES, contra o gradiente de energia, sendo que a direção é determinada pelas imagens adjacentes a  $i_{\max}$  (HENKELMAN, 2002).

### 3.7.3. Constante da mola ( $K_s$ )

Para se ter uma melhor resolução do ponto de sela, que é o ponto mais importante, é necessário se ter uma boa estimativa da tangente próxima desse ponto, principalmente quando se usa o método CI-NEB. Como a função da força mola é atuar somente na distribuição das imagens ao longo do MEP, uma melhor resolução ao redor do ponto de sela pode ser conseguido usando molas com  $K_s$  maiores. Devido ao esquema “*nudaging*” não há interferência entre a força mola e a força verdadeira, sendo assim, pode-se escolher diferentes  $K_s$  para diferentes pares de imagens sem afetar a convergência da fita elástica ao MEP. A constante da mola depende linearmente da energia das imagens, de tal maneira que imagens com baixa energia são conectadas por molas mais fracas (HENKELMAN, 2000). A equação 79 relaciona  $K_s$  com a energia das imagens.

$$k_i = \begin{cases} k_{max} - \Delta k \left( \frac{E_{max} - E_i}{E_{max} - E_{ref}} \right) & \text{se } E_i > E_{ref} \\ k_{max} - \Delta k & \text{se } E_i < E_{ref} \end{cases} \quad (79)$$

onde:  $E_i = \max\{E_i, E_{i-1}\}$  é a maior energia de duas imagens conectadas pela mola  $i$ ,  $E_{max}$  é o maior valor de  $E_i$  para a fita toda e  $E_{ref}$  é o valor de referência para a energia, definindo o valor mínimo da constante de mola. Geralmente,  $E_{ref}$  é a maior energia entre os pontos finais do MEP, ou seja, entre o reagente e produto.

### 3.8. Análise de propriedades eletrônicas

#### 3.8.1. Análise de densidade de carga

A densidade de carga ou distribuição de densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  é uma propriedade classificada como local, ou seja, é definida para cada ponto no espaço determinado pelo vetor  $\vec{r}$ .

A densidade de carga eletrônica está relacionada com a função de onda pela equação 80:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (80)$$

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

Com estudos de diferenças de densidade de carga eletrônica pode-se analisar o tipo da adsorção – química ou física. O critério adotado para classificar o tipo de adsorção, analisando as diferenças de densidade eletrônicas calculadas, é visual e qualitativo: se ocorre grande modificação na diferença de densidade de carga eletrônica, há transferência de carga, portanto, quimissorção. Se não ocorre essa modificação, é considerada somente interação de dipolo, e chamada de fisissorção. Interações fracas, do tipo de van der Waals, que podem existir numa fisissorção, não são simuladas pelo método utilizado no trabalho, DFT com funcional GGA.

Os estudos de diferença de densidade de carga eletrônica nesta tese foram feitos a partir de pós processamento dos cálculos de otimização de estruturas adsorvidas. O cálculo para

diferença de densidade eletrônica segue da equação:

$$\rho_{dif}(\vec{r}) = \rho[S/M] - (\rho[S] + \rho[M]) \quad (81)$$

sendo  $\rho_{dif}(\vec{r})$  a diferença de densidade de carga eletrônica,  $\rho[S/M]$  a densidade de carga eletrônica do sistema adsorvido,  $\rho[S]$  a densidade de carga eletrônica da superfície limpa e  $\rho[M]$  a densidade de carga eletrônica da molécula livre.

A diferença de densidade eletrônica  $\rho_{dif}(\vec{r})$  foi calculada para um conjunto de pontos  $\vec{r}$  regularmente espaçados no espaço tridimensional da célula unitária. Todos os pontos onde  $\rho_{dif}(\vec{r}) \geq 0,003 \text{ eV}/\text{Å}^3$  foram marcados com a cor vermelha e os pontos onde  $\rho_{dif}(\vec{r}) \leq -0,003 \text{ eV}/\text{Å}^3$  foram marcados com a cor azul. Assim sendo, pode-se avaliar as modificações sofridas pela densidade eletrônica devidas ao processo de adsorção.

### 3.8.2. Densidade de estados

Uma propriedade eletrônica importante é a densidade de estados, DOS (do inglês Density of States) por unidade de energia. A densidade de estados,  $g(\epsilon)d\epsilon$ , por unidade de energia em um dado intervalo  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$  é obtida pela soma de todos os estados que podem ser ocupados com energia dentro deste intervalo (equação 82). A projeção da DOS nos momentos angulares ou nos momentos angulares magnéticos dos átomos é a PDOS (do inglês Projected Density of States), equação 83:

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - e_{n,k}) d\vec{k} \quad (82)$$

$$g_{ilm}(\partial)d\partial = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\vec{k}} \delta(\partial - e_{n,k}) |\langle il_m | \psi_n \rangle|^2 d\vec{k} \quad (83)$$

onde  $n$  é o índice da banda,  $\vec{k}$  são todos os vetores da Primeira Zona de Brillouin,  $\delta$  é uma função Gaussiana,  $e_{n,k}$  são os autovalores de Kohn-Sham,  $\psi_n$  é a função de onda de Kohn-Sham projetada sobre um conjunto de funções de ondas atômicas  $\langle il_m \rangle$ , em que o índice  $i$  corresponde ao sítio atômico e  $l_m$  à componente do momento angular do átomo (ASCROFT, 1976).

Com cálculos de densidade de estados pode-se analisar a basicidade e acidez de um material. Na comparação da basicidade de duas superfícies, o material mais básico é o que possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), pois assim existe uma alta probabilidade do material doar elétrons. Por outro lado, o mais ácido é aquele que possui densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando a tendência do material de receber elétrons.

Para obter uma melhor descrição da densidade de estados, os cálculos foram realizados com uma amostragem de pontos  $\vec{k}$  igual a  $5 \times 5 \times 2$ , o que forneceu uma melhor convergência na função de onda e na energia dos estados. A faixa de energia considerada foi de -22 eV a +1 eV para a análise da subseção 5.1.1 e de -25 eV a +5eV para a análise da subseção 5.5, onde foram considerados todos os estados das bandas de valência mais os das primeiras bandas desocupadas de condução. Por motivo de comparação, a energia de Fermi foi colocada na origem e subtraída nos outros valores de energia.

### 3.9. Análise termodinâmica

A partir da termodinâmica estatística é possível obter grandezas como a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs das reações com os resultados calculados. Uma vez obtidos os valores dessas grandezas, é possível calcular quais reações são favoráveis ou não, qual termo dá a maior contribuição para a energia de Gibbs da reação, se a entalpia ou a entropia. A energia livre de Gibbs é dada pela equação 84,

$$G = H - TS \quad (84)$$

onde H é a entalpia, S é a entropia e T é a temperatura absoluta.

A entalpia é definida como:

$$H = U + pV \quad (85)$$

onde U é a energia interna, p é a pressão e V é o volume. A energia interna à 0K é igual a energia eletrônica mais a energia de ponto zero.

Em sólidos o termo  $\Delta pV$  pode ser ignorado, assim  $\Delta H \approx \Delta U$  e a energia de Gibbs é aproximadamente igual à energia livre de Helmholtz,

$$A = U - TS \quad (86)$$

A energia livre de Helmholtz para sólidos pode ser obtida pela equação 87:

$$A = E_{el} + E_{vib} - T(S_{vib} + S_{el}) = E_{el} + \sum_{i=1}^{3N-3} \frac{\hbar \omega_i}{2} + k_B T \sum_{i=1}^{3N-3} \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) \right) \quad (87)$$

onde

$$E_{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[ \frac{\hbar \omega_i}{\exp \left( \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) - 1} + \frac{\hbar \omega_i}{2} \right] \quad (88)$$

$$S_{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[ \frac{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}{\exp \left( \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) - 1} - \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \right) \right) \right] \quad (89)$$

$N$  é o número de átomos na célula,  $i$  é o índice do modo vibracional,  $\hbar \omega_i$  é a energia vibracional do modo  $i$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. O primeiro termo de  $E_{vib}$  corresponde a contribuição da energia interna vibracional em função da temperatura e o segundo termo é a energia de ponto zero.

O termo  $S_{el}$  é igual ao número de estados degenerados no estado fundamental. Como nenhuma estrutura estudada no trabalho tem estados degenerados no estado fundamental,  $S_{el} = 0$  sempre.

Para moléculas, o termo  $pV$  e contribuições relativas à translação e a rotação devem ser consideradas. Portanto, a entalpia e a entropia podem ser calculadas com as equações 90 e 94, respectivamente,

$$H = E_{el} + E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + k_B T \quad (90)$$

onde

$$E_{rot}(T) = \frac{3}{2} k_B T \quad (91) \text{ para moléculas poliátômicas não lineares}$$

$$E_{rot}(T) = k_B T \quad (92) \text{ para moléculas lineares}$$

$$E_{trans}(T) = \frac{3}{2} k_B T \quad (93).$$

$$S = S_{el} + S_{vib} + S_{rot} + S_{trans} \quad (94)$$

onde

$$S_{rot}(T) = k_B \left\{ \ln \left[ \frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left( \frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (95) \text{ para moléculas poliatômicas não}$$

lineares

$$S_{rot(linear)}(T) = k_B \left\{ \ln \left[ \frac{\sqrt{I_A I_B}}{\sigma} \left( \frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right) \right] + 1 \right\} \quad (96) \text{ para moléculas lineares}$$

$I_A, I_B, I_C$  são os principais momentos de inércia e  $\sigma$  é o número de simetria da molécula.

$$S_{trans}(P, T) = k_B \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2 \pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (97)$$

$M$  é a massa molecular.

Nas equações usadas para as moléculas foi considerada a aproximação do gás ideal. A temperatura e a pressão utilizadas nos cálculos foram, respectivamente, 298,15K e 1 atm.

As variações das energias livre de Gibbs das reações foram obtidas através da relação (produtos - reagentes) conforme a equação 98,

$$\Delta G = \sum_p G_p - \sum_r G_r \quad (98)$$

onde  $p$  e  $r$  se referem aos produtos e reagentes, respectivamente.

## 4. Metodologia adotada e estratégia de ação

### 4.1. Sumário da metodologia adotada

Este trabalho foi desenvolvido com o código computacional Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI, 2009), que é um software livre distribuído sob a licença pública geral GNU GPL (do inglês General Public Licence), cujo programa principal permite calcular energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicas. Este código é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), usando pseudopotenciais e bases de ondas planas.

Para a reação de HF com a superfície da brucita foi utilizado o funcional de troca e correlação GGA-PW91 com a função de onda expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima avaliada em 30 Ry. O critério adotado para usar esse valor é que deve ser a menor energia cinética tal que um incremento na energia cinética máxima da base não resulte em uma variação significativa da energia total (variação menor que 1mRy). Foram usados pseudopotenciais ultrasuaves de acordo com o método de Vanderbilt para os átomos de Mg, O, F e H. Para os átomos de Mg foi usado o esquema de pseudo-core incluindo os elétrons 2p como elétrons de valência. Para todas as outras reações foi usado o funcional de troca e correlação GGA-PBE e pseudopotenciais ultrasuaves de acordo com o método de Vanderbilt para todos os átomos. Já a função de onda foi expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima avaliada em 50 Ry.

A densidade eletrônica foi obtida no ponto Gama na primeira Zona de Brillouin. Ao realizar testes para definir a amostragem de pontos na Zona de Brillouin, optou-se pelo ponto Gama, visto que os resultados obtidos mostravam mínimas variações de energia nas amostragens maiores em relação ao Gama. Todas as estruturas deste trabalho foram encontradas pela minimização da energia e das forças nos átomos, com um critério de convergência de  $10^{-6}$  Ry e  $10^{-3}$  Ry/Bohr, respectivamente.

Os caminhos de reação e as barreiras energéticas foram calculadas com o método CI-NEB. Onze imagens foram usadas para encontrar o MEP. Os modos vibracionais e suas respectivas frequências foram calculados para todas as estruturas otimizadas, exceto para os

HDL, de maneira a confirmar os mínimos e os estados de transição. Para todos os reagentes e produtos não foram encontradas frequências com número de onda imaginário.

## 4.2. Construção das superfícies utilizadas

### 4.2.1. Brucita

O primeiro passo para se construir um modelo de superfície do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  consistente para simular reações nesta superfície foi a construção de super-células baseadas na célula unitária da brucita (Figura 13A) reportada no experimento de difração de nêutrons de monocristal (DESGRANGES, 1996), a qual tem cinco átomos, grupo espacial  $P\bar{3}m1$  e os seguintes parâmetros de rede:  $a = b = 3,148 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,779 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . No modelo de super-célula os vetores da célula unitária do composto são multiplicados por números inteiros, por exemplo uma super-célula  $3 \times 3$  é igual  $3 \times a \ 3 \times b \ 1 \times c$ .

Todos os parâmetros de rede e posições atômicas foram otimizados, os parâmetros de rede obtidos na otimização foram:  $a = b = 3,124 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,698 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . Os valores obtidos estão condizentes com o experimental, pois o maior desvio apresentado foi de 1,7% para o parâmetro  $c$ .

De acordo com trabalhos do grupo (BERG, 2008; COSTA, 2008), se verificou que as interações entre as lamelas dos compostos tipo-brucita são fracas, por isso é necessária apenas uma lamela para o modelo a ser empregado nos cálculos de superfície. Por conseguinte, no modelo foi utilizado uma lamela de brucita numa super-célula  $3 \times 3$  para as reações com HF e  $\text{H}_2\text{O}$  e uma super-célula  $4 \times 4$  para as reações com sarin, com uma camada de vácuo de  $15 \text{ \AA}$  (valor obtido por teste de convergência para camada de vácuo) adicionada em ambos casos na direção (0001), conseqüentemente aumentando o parâmetro  $c$  para 19,698. As super-células usadas (Figura 13B e 13C) têm os mesmos ângulos da célula unitária da brucita e parâmetros de rede:  $a = b = 9,372 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,698 \text{ \AA}$  ( $3 \times 3$ ) e  $a = b = 12,496$ ,  $c = 19,698 \text{ \AA}$  ( $4 \times 4$ ). Esses parâmetros foram mantidos fixos em todas as estruturas, apenas as posições atômicas foram otimizadas.

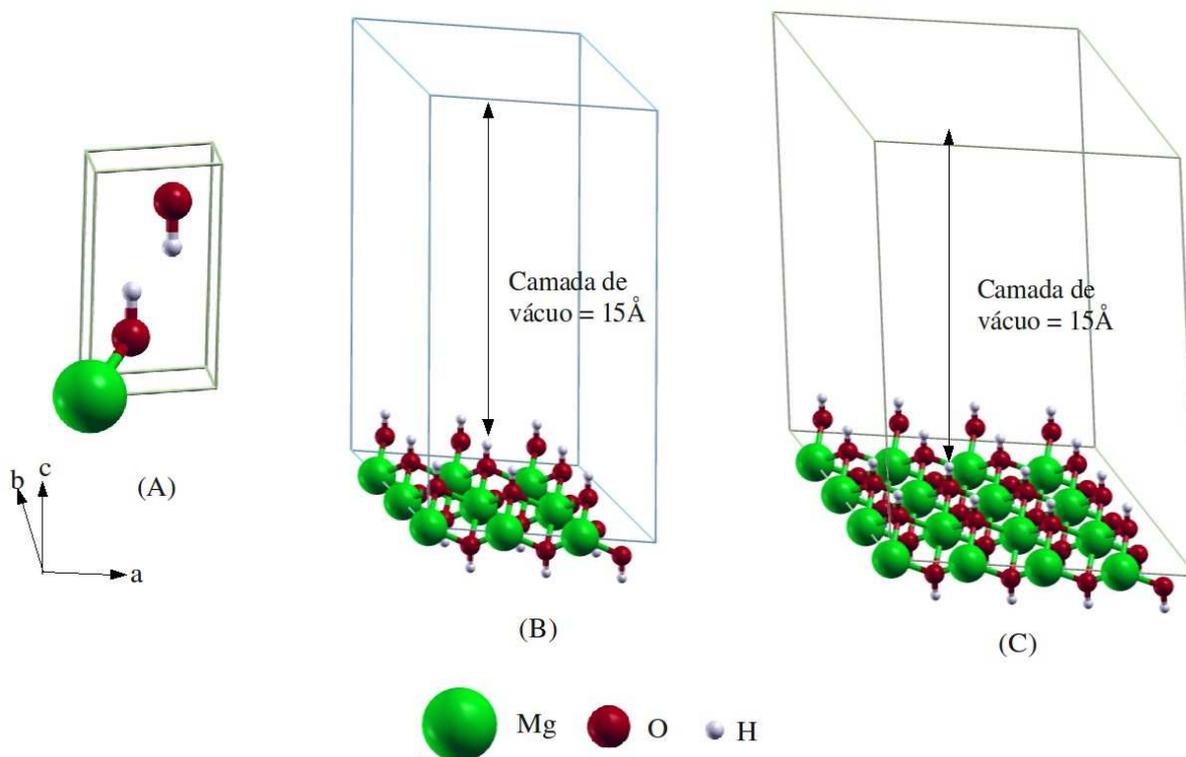


Figura 13 – (A) Célula unitária da brucita (B) Modelo de superfície para brucita reconstrução 3x3 (C) Modelo de superfície para brucita reconstrução 4x4.

#### 4.2.2. Composto tipo brucita $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$

Trabalho anterior do grupo (COSTA, 2008) mostra que a célula mais estável para o composto tipo brucita  $Mg_xZn_{1-x}(OH)_2$  é uma mistura intralamelar, os dois cátions estão na mesma lamela, e interlamelar, os cátions estão em lamelas separadas, numa super-célula  $2 \times 1 \times 2$  (os vetores são os mesmos da célula unitária da brucita citada na subseção 4.2.1.), mostrada na Figura 14A. Devido ao custo computacional dos cálculos e para comparação com os resultados utilizando a brucita, no qual o modelo de superfície utiliza apenas uma lamela, optou-se por trabalhar com a segunda célula mais estável (Figura 14B), uma super-célula  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  e uma mistura intralamelar. Os parâmetros de rede otimizados obtidos foram:  $a = b = 5,465 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,645 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ .

No modelo de superfície para esse composto (Figura 15) foi utilizada uma lamela e uma super-célula  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  com uma camada de vácuo de  $15 \text{ \AA}$  adicionada na direção

(0001). Portanto, as super-células usadas tem parâmetros de rede:  $a = b = 10,930 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,645 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . Esses parâmetros foram mantidos fixos em todas as estruturas, apenas as posições atômicas foram otimizadas.

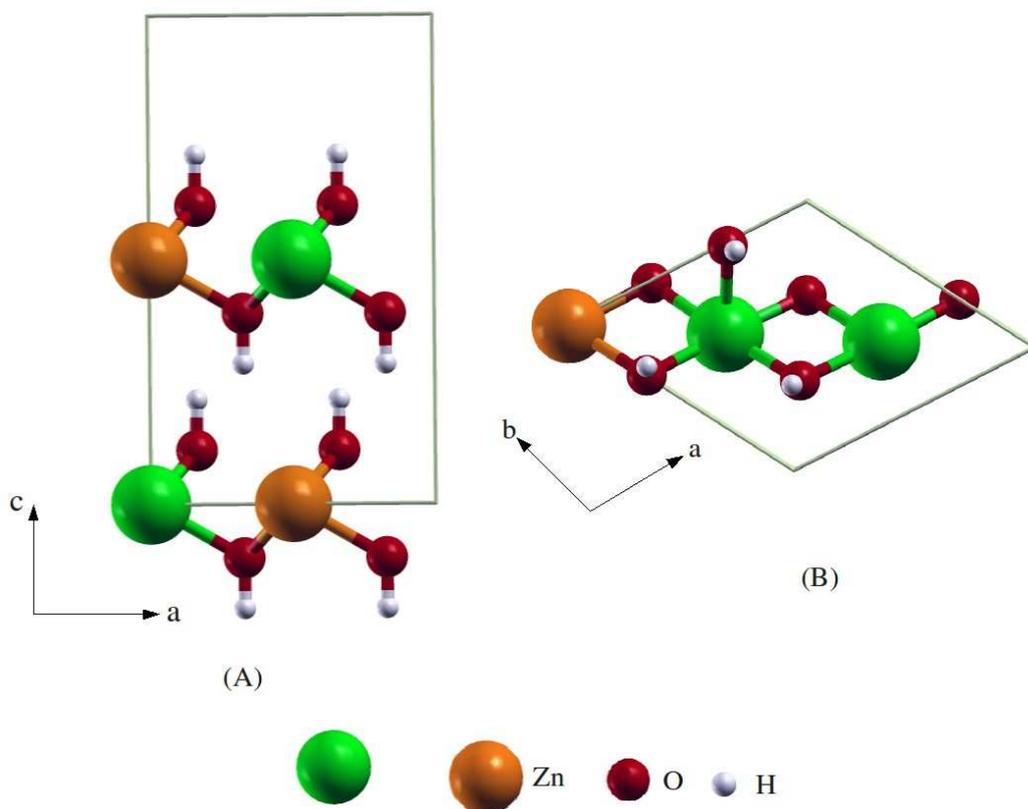


Figura 14 – (A) Super-célula  $2 \times 1 \times 2$  do composto  $\text{Mg}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{OH})_2$  (B) Super-célula  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  do composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

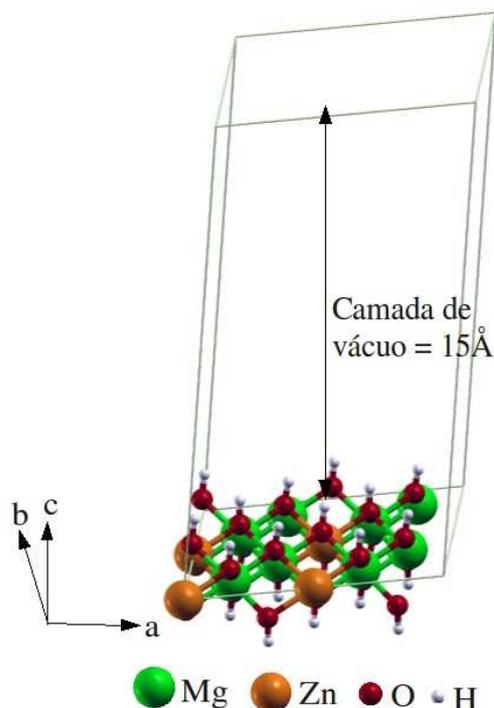


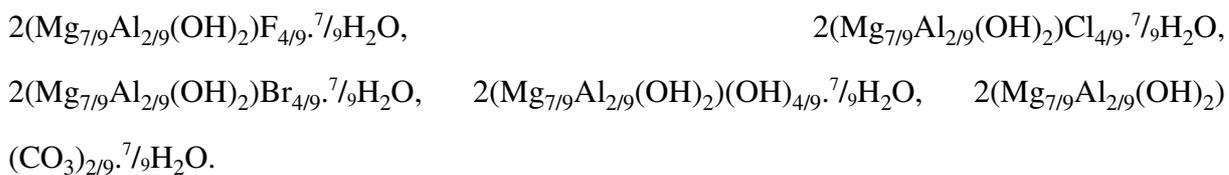
Figura 15 – Modelo de superfície para o composto  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ .

#### 4.2.3. Hidróxidos duplos lamelares

Com os modelos desenvolvidos por Costa *et al.* (COSTA, 2010) foram criados os seguintes hidróxidos duplos lamelares:  $Mg_{7/9}Al_{2/9}(OH)_2F_{2/9} \cdot 7/9H_2O$ ,  $Mg_{7/9}Al_{2/9}(OH)_2Cl_{2/9} \cdot 7/9H_2O$ ,  $Mg_{7/9}Al_{2/9}(OH)_2Br_{2/9} \cdot 7/9H_2O$ ,  $Mg_{7/9}Al_{2/9}(OH)_2(OH)_{2/9} \cdot 7/9H_2O$ ,  $Mg_{7/9}Al_{2/9}(OH)_2(CO_3)_{1/9} \cdot 7/9H_2O$ . Com o objetivo de se estudar a influência dos ânions intercalados nos compostos tipo hidrotalcita na desativação do sarin.

Foram utilizadas, no modelo de superfície para os HDL, duas lamelas e uma super-célula 3x3. Foram usados os parâmetros  $a$  e  $b$  da célula unitária da brucita otimizada, o parâmetro  $c$  foi obtido de acordo com o trabalho de Costa *et al.* (COSTA, 2010) e uma camada de vácuo de 15 Å foi adicionada nesta direção. Como exemplo, a superfície da hidrotalcita é mostrada na Figura 16. Como cada lamela está carregada positivamente com carga  $2^+$  a região interlamelar precisa ter uma carga  $4^-$ , logo as estruturas utilizadas como superfícies na comparação da influência do ânion no poder de adsorção foram:

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS



Por simplificação, optou-se por adotar a seguinte notação para os HDL:

$2(\text{Mg}_{7/9}\text{Al}_{2/9}(\text{OH})_2)\text{F}_{4/9} \cdot 7/9\text{H}_2\text{O}$	sup_Mg-Al-F
$2(\text{Mg}_{7/9}\text{Al}_{2/9}(\text{OH})_2)\text{Cl}_{4/9} \cdot 7/9\text{H}_2\text{O}$	sup_Mg-Al-Cl
$2(\text{Mg}_{7/9}\text{Al}_{2/9}(\text{OH})_2)\text{Br}_{4/9} \cdot 7/9\text{H}_2\text{O}$	sup_Mg-Al-Br
$2(\text{Mg}_{7/9}\text{Al}_{2/9}(\text{OH})_2)(\text{OH})_{4/9} \cdot 7/9\text{H}_2\text{O}$	sup_Mg-Al-OH
$2(\text{Mg}_{7/9}\text{Al}_{2/9}(\text{OH})_2)(\text{CO}_3)_{2/9} \cdot 7/9\text{H}_2\text{O}$	sup_Mg-Al-CO <sub>3</sub>

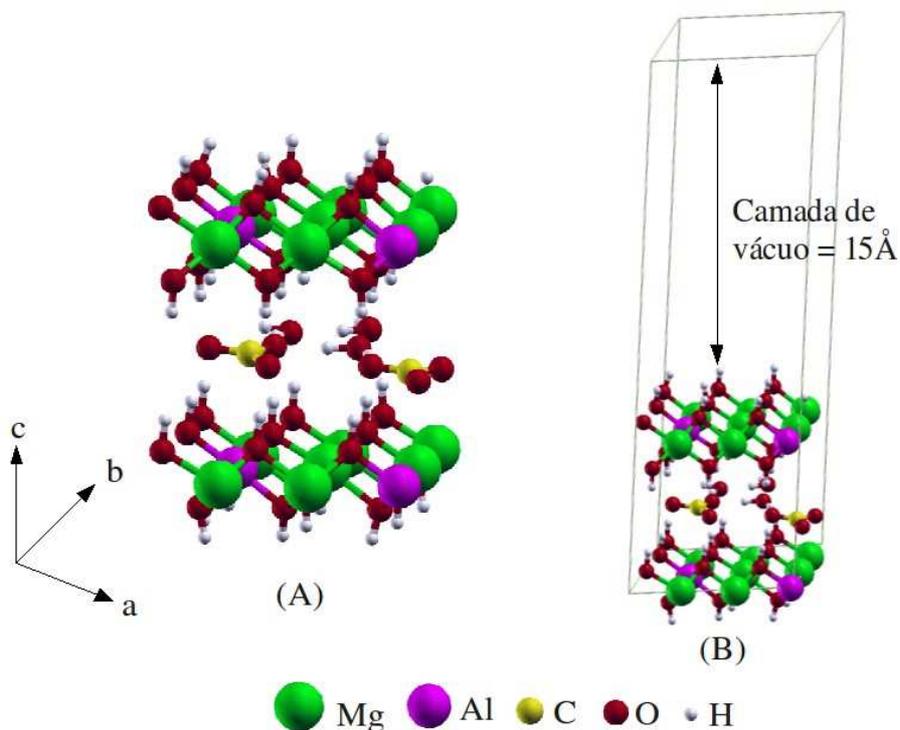
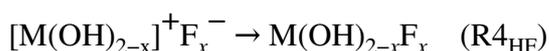


Figura 16 – (A) Modelo de superfície para a hidrotalcita e (B) Modelo de superfície para hidrotalcita com a camada de vácuo de 15Å.

### 4.3. Mecanismos propostos para a reação de HF com hidróxidos lamelares

Para estudar a reação de fluoreto com compostos lamelares formando o composto  $M(OH)_{2-x}F_x$ , foi proposta uma sequência de reações, que foram investigadas pelos cálculos. O mecanismo sugerido para a reação global  $M(OH)_2 + xHF \rightarrow M(OH)_{2-x}F_x + xH_2O$  foi o seguinte:



onde:  $M(OH)_2 = Mg(OH)_2$  ou  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$

Na reação  $R1_{HF}$  ocorre a adsorção da molécula de HF sobre a superfície dos hidróxidos lamelares. A molécula de HF adsorvida é o produto de  $R1_{HF}$ ,  $M(OH)_{2...x}(HF)$ , o qual reage com a superfície formando água adsorvida e fluoreto em  $R2_{HF}$ . A molécula de água formada em  $R2_{HF}$  é desorvida em  $R3_{HF}$ . O produto de  $R3_{HF}$  é uma molécula de água livre e a superfície carregada positivamente com o ânion fluoreto adsorvido. Por fim, em  $R4_{HF}$  o fluoreto adsorvido migra para a vacância da hidroxila, formando como produto final  $M(OH)_{2-x}F_x$ .

### 4.4. Mecanismos propostos para formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos lamelares

Foram propostas duas hipóteses para a formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos lamelares. Na primeira, uma hidroxila da própria lamela do hidróxido migra para a superfície segundo a reação  $M(OH)_2 \rightarrow [M(OH)_{2-x}]^+ OH^-_x$ . Na segunda, uma molécula de água se dissocia sobre a superfície do hidróxido, formando uma hidroxila, de acordo com a reação global  $M(OH)_2 + xH_2O \rightarrow [M(OH)_{2-x}]^+ OH^-_x + xH_2O$ .

#### **4.5. Desativação do agente sarin utilizando a brucita**

Para propor algumas hipóteses de mecanismos para a degradação do sarin usando a brucita foi estudado, primeiramente, a forma de adsorção da molécula de sarin sobre a superfície da brucita com posterior estudo de alguns intermediários formados pela dissociação e quimissorção da molécula de sarin na superfície da brucita. Com essas estruturas e com os resultados da reação de HF e formação de hidroxila, foram propostas as hipóteses para os mecanismos. Essas propostas foram baseadas na troca de contra-íons das estruturas envolvidas, no ataque de uma molécula de água ao intermediário de sarin quimissorvido na superfície da brucita, formação de hidroxila sobre a superfície da brucita e posterior ataque a molécula de sarin.

#### **4.6. Influência dos ânions intercalados nos HDL na adsorção do sarin**

Para estudar a influência dos ânions intercalados nos compostos tipo hidrotalcita  $\text{sup\_Mg-Al-F}$ ,  $\text{sup\_Mg-Al-Cl}$ ,  $\text{sup\_Mg-Al-Br}$ ,  $\text{sup\_Mg-Al-OH}$ ,  $\text{sup\_Mg-Al-CO}_3$  na desativação da molécula de sarin, foi feita a dissociação e quimissorção do sarin sobre a superfície e a incorporação de fluoreto na estrutura lamelar desses HDL. Com  $\Delta E_{\text{eletrônica}}$  da reação pôde-se verificar, quais das estruturas são mais estáveis e, conseqüentemente, qual ânion tem maior poder de intercalação de fluoreto na estrutura lamelar e desativação da molécula de sarin.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Reação de HF com hidróxidos lamelares

#### 5.1.1. Adsorção da molécula de HF sobre a superfície do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e do $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$

Na primeira etapa da reação de HF com hidróxidos lamelares ocorre a adsorção da molécula de HF sobre a superfície dos dois compostos. As geometrias de adsorção otimizadas são mostradas nas Figuras 17 e 18. Existe uma forte interação entre o átomo de hidrogênio ( $\text{H}_a$ ) da molécula de HF e o átomo de oxigênio ( $\text{O}_L$ ) dos hidróxidos lamelares, pois a distância  $\text{H}_a\text{-O}_L$  na brucita é 1,26 Å (Tabela 5) e no  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  é de apenas 1,18 Å (Tabela 6). Esta forte interação  $\text{H}_a\text{-O}_L$  indica que a molécula de HF está quimissorvida na superfície dos hidróxidos.

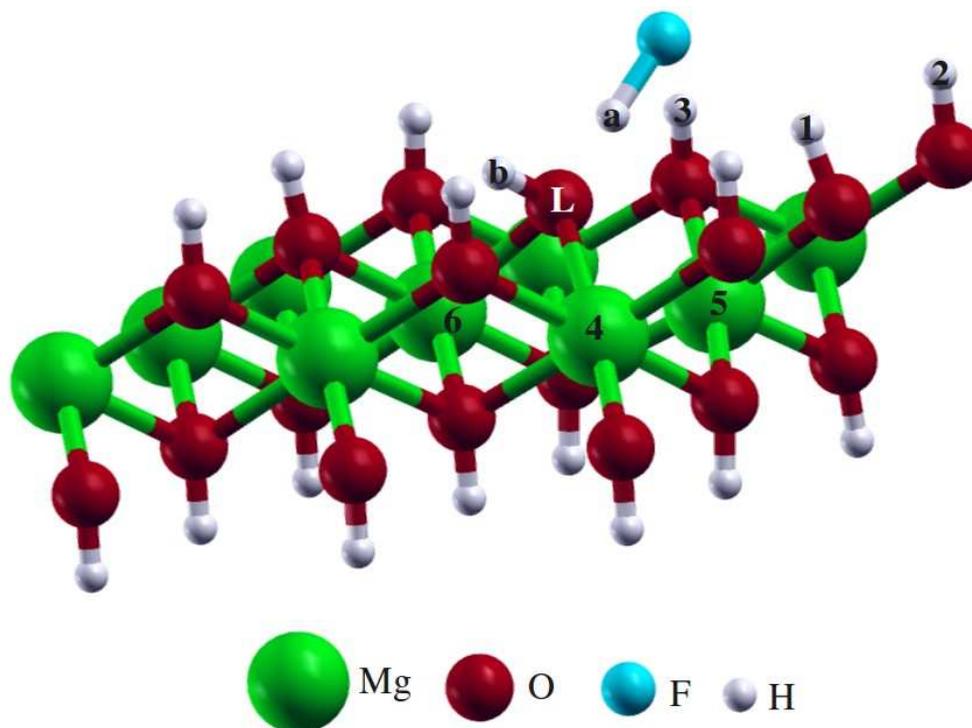


Figura 17 – Molécula de HF adsorvida sobre a superfície do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

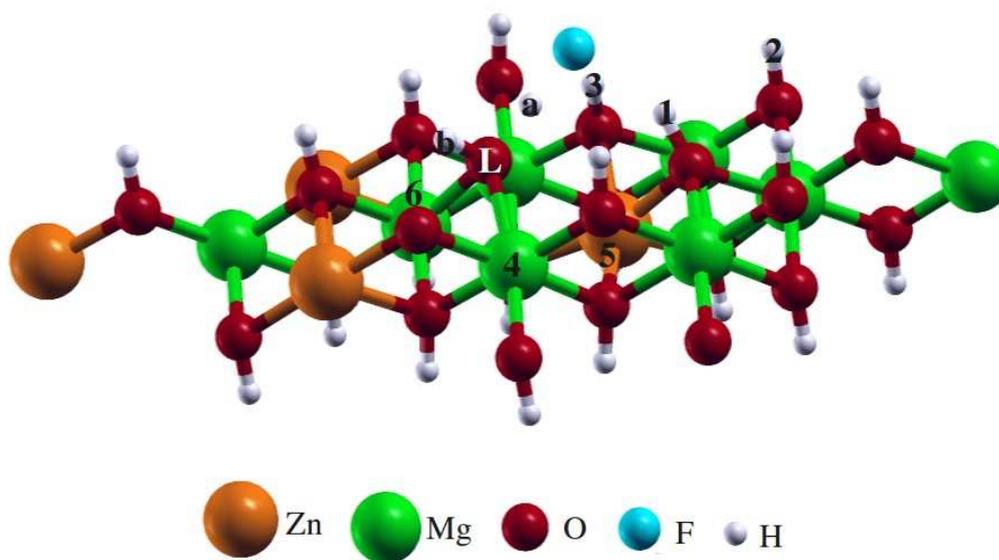


Figura 18 – Molécula de HF adsorvida sobre a superfície do  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

A quimissorção é confirmada pela diferença de densidade de carga eletrônica (Figura 19 e Figura 20) entre o sistema com a molécula de HF adsorvida sobre a superfície dos hidróxidos e os hidróxidos e HF livres. A diferença de densidade de carga eletrônica das Figuras 19 e 20 foi calculada através da equação 81. A densidade de carga eletrônica flui da região azul para a região vermelha, logo, existe uma forte transferência de carga das superfícies para a molécula.

Tabela 5 – Parâmetros geométricos calculados associados à formação da molécula de água durante a incorporação  $\text{F}^-$  na brucita. Os símbolos  $\text{ETR}_{2\text{HF}}$  corresponde ao estado de transição da reação  $\text{R}_{2\text{HF}}$ .

Estrutura	$\text{H}_b\text{-O}_L\text{-H}_a/^\circ$	$\text{O}_L\text{-H}_a/\text{Å}$	$\text{O}_L\text{-Mg}_4/\text{Å}$	$\text{O}_L\text{-Mg}_5/\text{Å}$	$\text{O}_L\text{-Mg}_6/\text{Å}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-	-	2,08	2,08	2,08
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \dots x(\text{HF})$	103,14	1,26	2,21	2,60	2,21
$\text{ETR}_{2\text{HF}}$	110,47	0,98	2,30	2,89	2,40
$[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+ \dots x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{F}_x^-$	110,45	0,98	2,27	2,91	2,37
$\text{H}_2\text{O}$ livre	104,37	0,97	-	-	-

Tabela 6 – Parâmetros geométricos calculados associados à formação da molécula de água durante a incorporação F no composto  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . Os símbolos  $ETR2_{HF}$  corresponde ao estado de transição da reação  $R2_{HF}$ .

Estrutura	$H_b-O_L-H_a/^\circ$	$O_L-H_a/\text{Å}$	$O_L-Mg_4/\text{Å}$	$O_L-Zn_5/\text{Å}$	$O_L-Mg_6/\text{Å}$
$Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$	-	-	2,08	2,14	2,08
$Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}(HF)$	105,43	1,18	2,18	2,92	2,18
$ETR2_{HF}$	104,70	0,99	2,29	2,83	2,92
$[Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}]^+ \cdot xH_2O \cdot F_x^-$	104,57	1,01	2,28	2,80	3,04
$H_2O$ livre	104,37	0,97	-	-	-

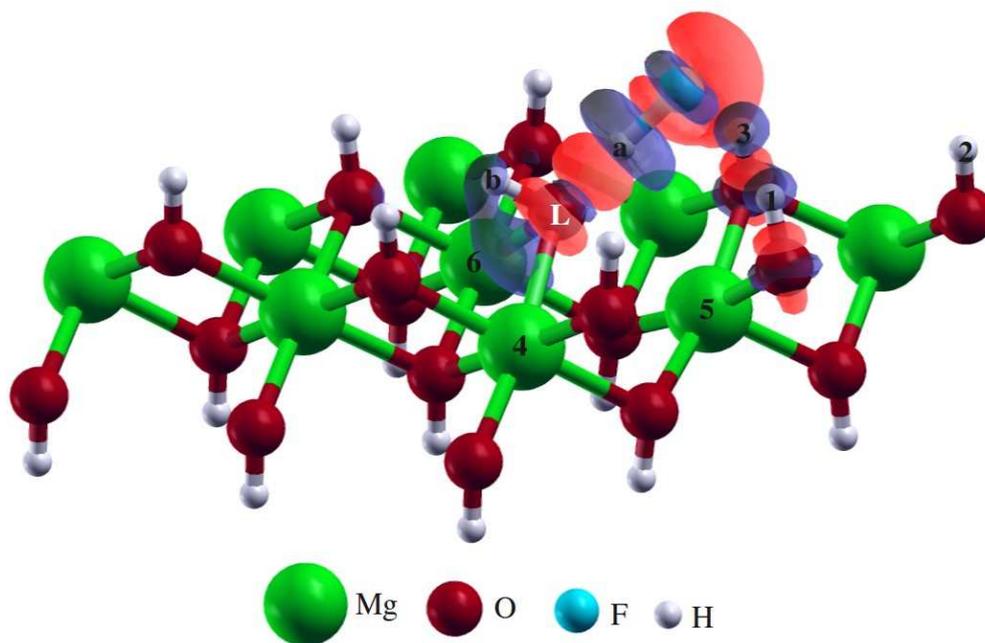


Figura 19 – Diferença de densidade de carga da molécula de HF adsorvida sobre a superfície da brucita. A densidade de carga eletrônica foi plotada no valor de contorno de  $0,003 \text{ eV/\text{Å}^3}$ . A densidade de carga negativa foi colorida de azul e a densidade de carga positiva de vermelho.

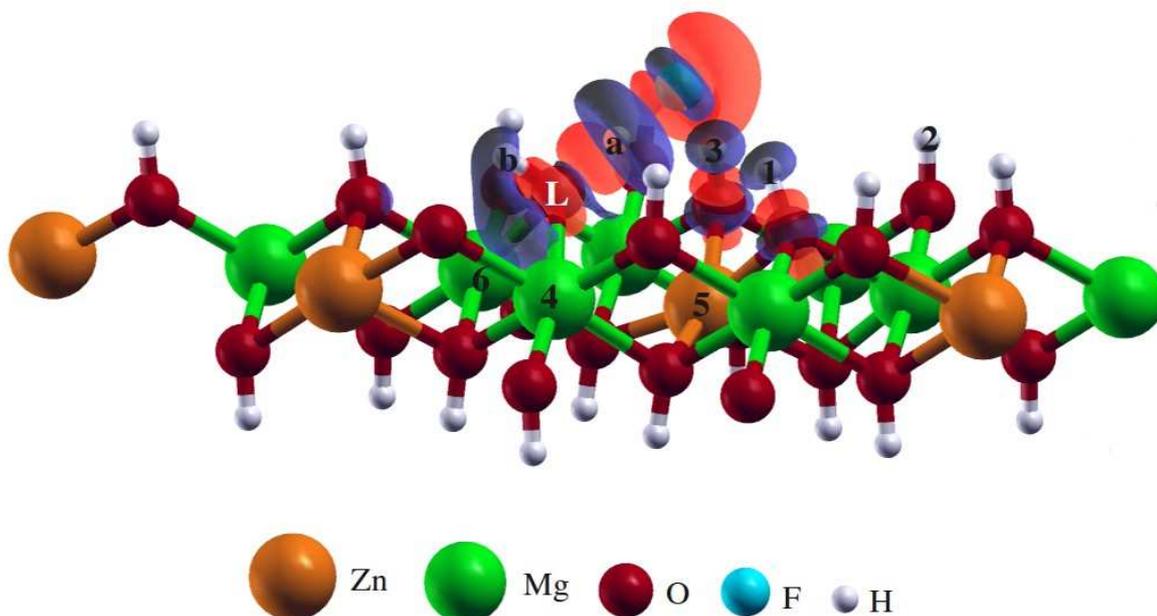


Figura 20 – Diferença de densidade de carga da molécula de HF adsorvida sobre a superfície do  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . A densidade de carga eletrônica foi plotada no valor de contorno de  $0,003 \text{ eV/\text{Å}^3}$ . A densidade de carga negativa foi colorida de azul e a densidade de carga positiva de vermelho.

Outro resultado que confirma a quimissorção é a distância  $\text{H}_a\text{-F}$  na molécula adsorvida sobre a brucita é  $1,13 \text{ \AA}$  (Tabela 7) e no  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  é  $1,21 \text{ \AA}$  (Tabela 8). Esta distância é  $0,17 \text{ \AA}$  e  $0,25 \text{ \AA}$  maior do que a distância  $\text{H}_a\text{-F}$  na molécula livre.

A análise da densidade de estados das superfícies, (DOS) e a densidade de estados projetadas dos oxigênios, (PDOS) mostradas na Figura 21, indica que há um aumento da densidade de elétrons próximos ao nível de Fermi do composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  em relação ao  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . O que significa que há uma maior probabilidade deste composto trocar elétrons com as moléculas de HF adsorvidas. Portanto, a troca de um átomo de magnésio por um átomo de zinco torna os oxigênios do composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  mais básicos. Isso explica a maior interação entre a molécula de HF e o composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  do que para o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , mostrada pelas distâncias  $\text{H}_a\text{-O}_L$  e  $\text{H}_a\text{-F}$ , citadas acima.

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Tabela 7 – Principais parâmetros geométricos associados à incorporação  $F^-$  no  $Mg(OH)_2$ . Os símbolos  $ETR2_{HF}$  e  $ETR4_{HF}$  correspondem aos estados de transição das reações  $R2_{HF}$  e  $R4_{HF}$ , respectivamente.

Estrutura	F-H <sub>a</sub> /Å	F-H <sub>1</sub> /Å	F-H <sub>2</sub> /Å	F-H <sub>3</sub> /Å
HF	0,96	-	-	-
$Mg(OH)_{2-x}(HF)_x$	1,13	2,01	4,03	1,99
$ETR2_{HF}$	2,73	1,56	2,25	1,56
$[Mg(OH)_{2-x}]^+ \cdot xH_2O \cdot F_x^-$	3,44	1,63	1,68	1,64
$[Mg(OH)_{2-x}]^+ F_x^-$	-	1,64	1,63	1,63
$ETR4_{HF}$	-	1,56	3,38	1,55
$Mg(OH)_{2-x} F_x$	-	3,31	5,36	3,32

Tabela 8 – Principais parâmetros geométricos associados à incorporação  $F^-$  no composto  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . Os símbolos  $ETR2_{HF}$  e  $ETR4_{HF}$  correspondem aos estados de transição das reações  $R2_{HF}$  e  $R4_{HF}$ , respectivamente.

Estrutura	F-H <sub>a</sub> /Å	F-H <sub>1</sub> /Å	F-H <sub>2</sub> /Å	F-H <sub>3</sub> /Å
HF	0,96	-	-	-
$Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}(HF)_x$	1,21	1,87	3,93	1,88
$ETR2_{HF}$	2,44	1,52	2,17	1,61
$[Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}]^+ \cdot xH_2O \cdot F_x^-$	2,89	1,55	1,73	1,67
$[Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}]^+ F_x^-$	-	1,65	1,66	1,64
$ETR4_{HF}$	-	1,60	3,67	1,60
$Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x} F_x$	-	2,03	2,27	2,03

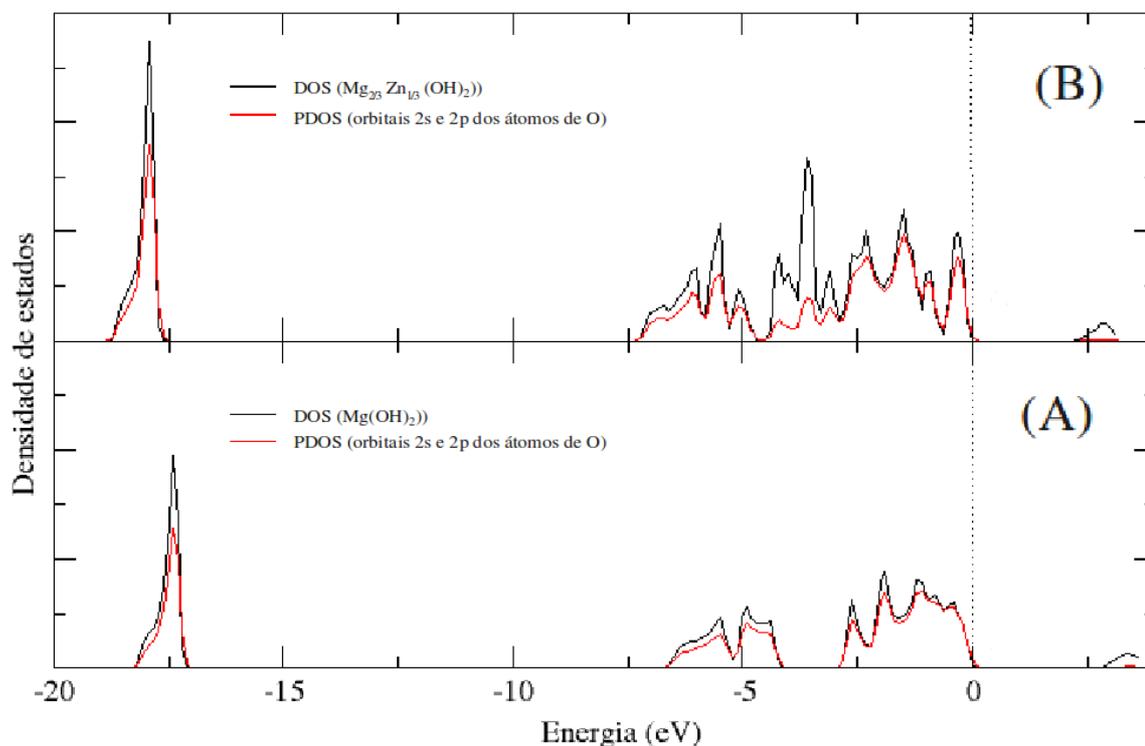


Figura 21 – Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (PDOS) (A) para o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e (B) para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

Outro importante resultado nesta etapa é o início da formação de uma molécula de água entre os átomos  $\text{H}_b\text{-O}_L\text{-H}_a$ , cujo ângulo para a brucita e para o composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  são, respectivamente,  $103,14^\circ$  e  $105,43^\circ$  (Tabelas 5 e 6). Estes ângulos estão bem próximos do ângulo da molécula de água livre.

A diferença de energia livre de Gibbs para a reação de adsorção foi  $\Delta G(\text{R1}_{\text{HF}}) = -25,1$  kcal/mol para brucita e  $\Delta G(\text{R1}_{\text{HF}}) = -18,8$  kcal/mol para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}$  (Tabela 9). Esses valores negativos indicam que HF adsorvido na superfície desses hidróxidos é energeticamente mais favorável do que as superfícies limpas e a molécula de HF livre.

Tabela 9 – Energia livre de Gibbs calculada para as reações R1<sub>HF</sub>, R2<sub>HF</sub>, R3<sub>HF</sub>, R4<sub>HF</sub> e para a reação global.

Reação	Energia livre / kcal.mol <sup>-1</sup>	
	Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg <sub>2/3</sub> Zn <sub>1/3</sub> (OH) <sub>2</sub>
R1 <sub>HF</sub>	-25,1	-18,8
R2 <sub>HF</sub>	19,4	15,3
R3 <sub>HF</sub>	17,8	14,2
R4 <sub>HF</sub>	-35,1	-28,8
Reação global	-23,0	-18,1

### 5.1.2. Dissociação da molécula de HF sobre a superfície do Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> e do Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>

Na segunda reação (R2<sub>HF</sub>) a molécula de HF adsorvida se dissocia nas superfícies, resultando numa molécula de água e fluoreto adsorvidos. As novas estruturas [Mg(OH)<sub>2-x</sub>].xH<sub>2</sub>O.F<sub>x</sub><sup>-</sup> e [Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2-x</sub>]<sup>+</sup>.xH<sub>2</sub>O.F<sub>x</sub><sup>-</sup> estão mostradas nas Figuras 22 e 23. A molécula de água é formada a partir do H<sup>+</sup> (H<sub>a</sub>) da molécula de HF dissociada e da hidroxila (O<sub>L</sub>-H<sub>b</sub>) interagente com a molécula de HF.

As Tabelas 5 e 6 apresentam as distâncias entre o oxigênio da nova molécula de água formada e os átomos de magnésio e zinco mais próximos a ele. As distâncias eram originalmente 2,21 Å, 2,60 Å e 2,21 Å para Mg(OH)<sub>2</sub>...x(HF), e tornaram-se 2,27 Å, 2,91 Å e 2,37 Å mostrando que as ligações O<sub>L</sub>-Mg<sub>4</sub>, O<sub>L</sub>-Mg<sub>5</sub> e O<sub>L</sub>-Mg<sub>6</sub> foram rompidas para a formação da molécula de água. As distâncias O<sub>L</sub>-Mg<sub>4</sub>, O<sub>L</sub>-Zn<sub>5</sub> e O<sub>L</sub>-Mg<sub>6</sub> eram 2,18 Å, 2,92 Å e 2,18 Å para Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>...x(HF), e tornaram-se 2,28 Å, 2,80 Å e 3,04 Å mostrando que para a formação da molécula de água foram quebradas as ligações O<sub>L</sub>-Mg<sub>4</sub>, O<sub>L</sub>-Zn<sub>5</sub> e O<sub>L</sub>-Mg<sub>6</sub>.

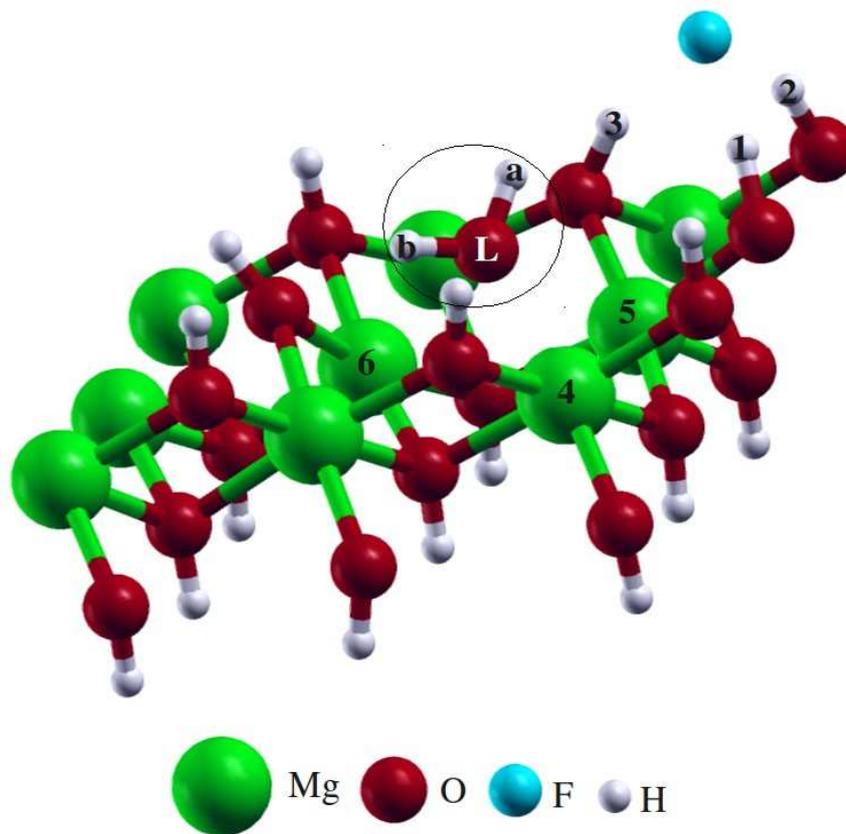


Figura 22 – Molécula de HF dissociada sobre a superfície do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

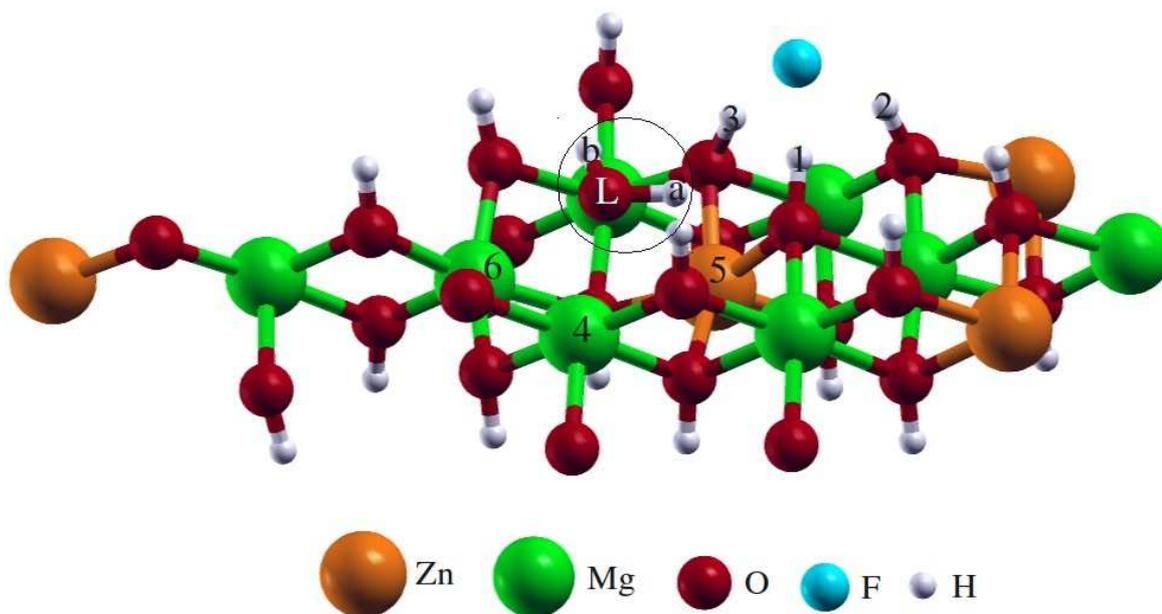


Figura 23 – Molécula de HF dissociada sobre a superfície do  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

As distâncias entre o fluoreto e os átomos de hidrogênio da brucita mais próximos,  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ , são 1,63 Å, 1,68 Å e 1,64 Å, respectivamente (Tabela 7). A distância F- $H_a$  no produto desta etapa é 3,44 Å. Já no composto  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  as distâncias entre o fluoreto e os átomos  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ , são 1,55 Å, 1,73 Å e 1,67 Å, respectivamente (Tabela 8) e a distância F- $H_a$  é 2,89 Å.

A diferença de energia livre de Gibbs calculada para a dissociação do HF sobre as superfícies do  $Mg(OH)_2$  e  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  foram, respectivamente, 19,4 kcal/mol e 15,3 kcal/mol (Tabela 9). Deste resultado, é visto que dissociação de HF sobre as superfícies desses hidróxidos, a partir da molécula quimissorvida, não é um processo espontâneo. Entretanto, a energia livre de dissociação considerando a dissociação a partir da molécula de HF livre, pode ser calculada como  $\Delta G(R1_{HF}) + \Delta G(R2_{HF})$  (Tabela 9); os valores são -5,7 kcal/mol (brucita) e -3,5 kcal/mol ( $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ ), sendo portanto, processos espontâneos.

O caminho de menor energia para a dissociação da molécula de HF sobre os hidróxidos lamelares também foi obtido. O resultado dos caminhos é mostrado na Figura 24.

A barreira energética de dissociação, a partir do  $M(OH)_{2-x}(HF)_x$  para  $[M(OH)_{2-x}]^+ \cdot xH_2O \cdot F_x^-$ , é obtida como a diferença da energia entre o estado de transição e o reagente,  $M(OH)_{2-x}(HF)_x$ . O valor calculado para a reação direta para brucita foi de 16,8 kcal/mol e para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  foi de 16,4 kcal/mol. Para a reação inversa foi obtida uma pequena barreira de 0,5 kcal/mol para brucita e de 1,0 kcal/mol para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . Esta barreira foi calculada pela diferença de energia entre o estado de transição e o produto,  $[M(OH)_{2-x}]^+ \cdot xH_2O \cdot F_x^-$ .

Com a superfície da brucita apenas uma frequência imaginária com número de onda de  $104,3i \text{ cm}^{-1}$  foi encontrada para o estado de transição, associada ao movimento do núcleo do fluoreto. Como dito anteriormente, na estrutura  $Mg(OH)_{2-x}(HF)_x$  (Figura 17) a molécula de água, formada pelos átomos  $H_a$ ,  $O_L$  e  $H_b$ , já possui um ângulo muito próximo da molécula de água livre, logo no caminho de reação de  $R2_{HF}$  para a brucita predominou o rearranjo do

fluoreto próximo dos átomos de hidrogênio  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ . No estado de transição as distâncias  $F-H_1$ ,  $F-H_2$  e  $F-H_3$  são, respectivamente, 1,56 Å, 2,25 Å e 1,56 Å (Tabela 7). A Figura 25 mostra o processo todo de dissociação do HF sobre a superfície do  $Mg(OH)_2$ .

Utilizando a superfície do  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  duas frequências imaginárias com os correspondentes números de onda  $171,0i\text{ cm}^{-1}$  e  $103,1i\text{ cm}^{-1}$  foram encontradas para o estado de transição. Diferente do resultado com brucita, as frequências imaginárias aqui estão associadas ao movimento da água no sentido do plano da molécula tornar paralelo ao plano formado pelas hidroxilas da superfície (Figura 22). Na estrutura  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2 \dots x(HF)$  (Figura 17) a molécula de água, formada pelos átomos  $H_a$ ,  $O_L$  e  $H_b$ , também já possui um ângulo muito próximo da molécula de água livre, portanto no caminho de reação de  $R2_{HF}$  para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  houve o rearranjo do fluoreto próximo dos átomos de hidrogênio  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  mas o movimento da água no sentido de ficar plana com a superfície foi o que predominou. No estado de transição as distâncias  $F-H_1$ ,  $F-H_2$  e  $F-H_3$  são, respectivamente, 1,52 Å, 2,17 Å e 1,61 Å (Tabela 6). A Figura 26 mostra o processo todo.

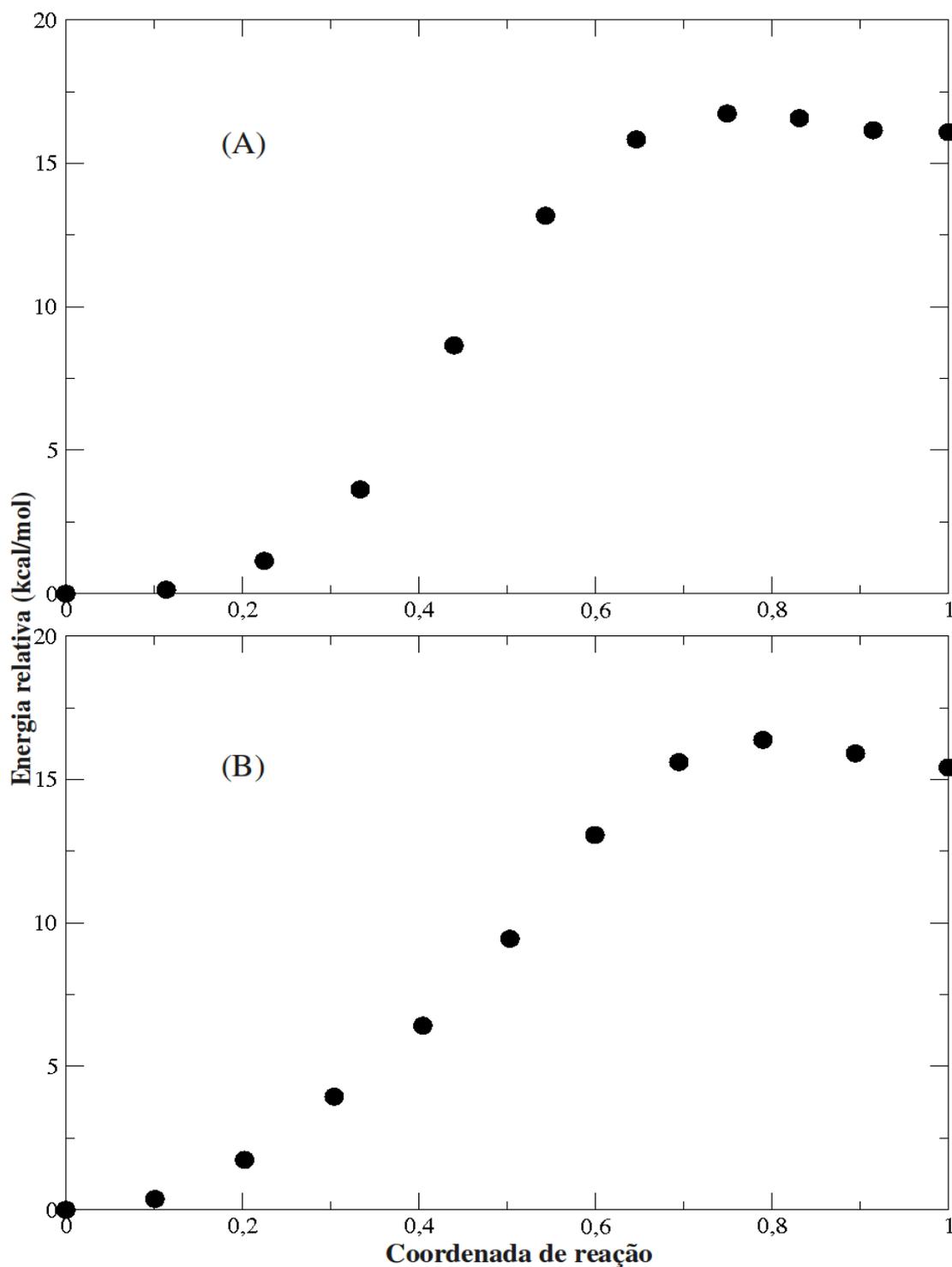


Figura 24 – Caminho de menor energia calculado para reação R2<sub>HF</sub> (A) para o Mg(OH)<sub>2</sub> (B) para o Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>. Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.

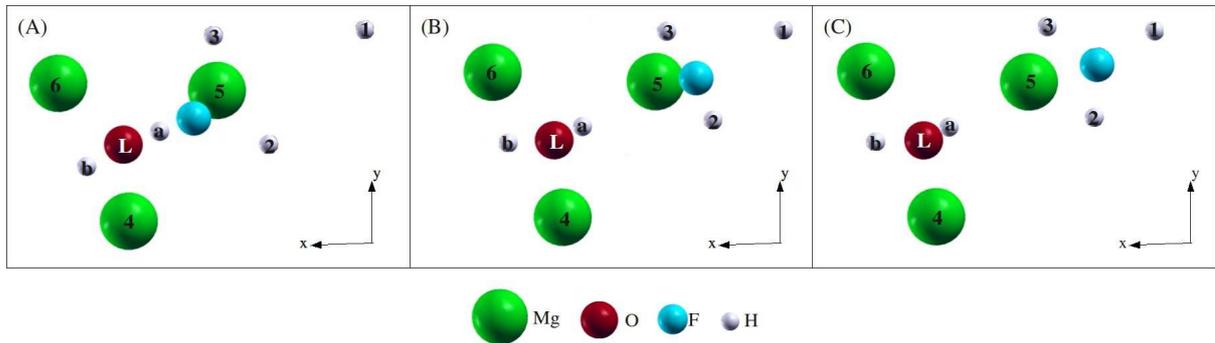


Figura 25 – Esquema da reação  $R2_{HF}$ . (A) HF adsorvido na superfície da brucita; (B) estado de transição e; (C) HF dissociado sobre a superfície da brucita. O esquema mostra somente os átomos envolvidos.

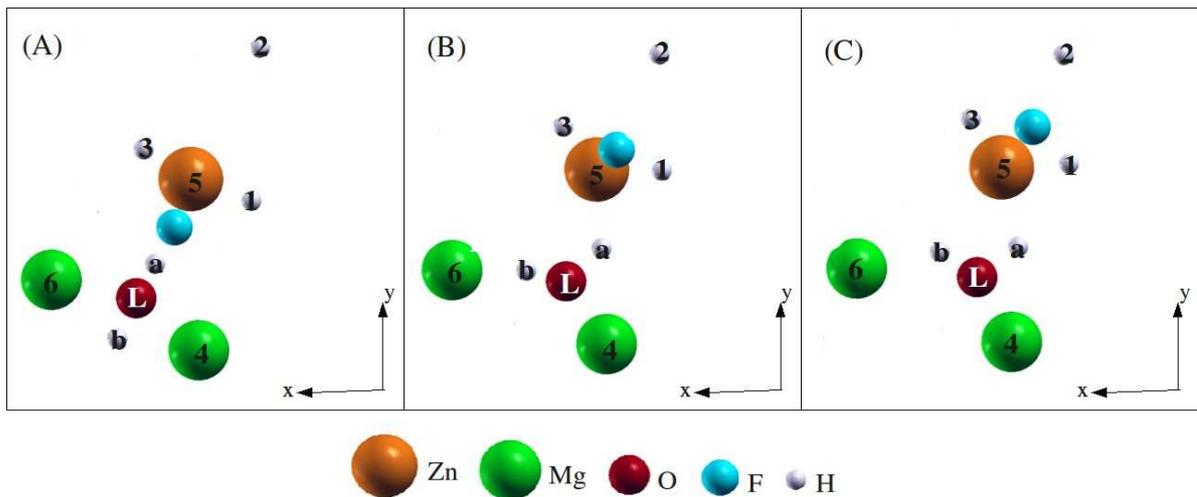


Figura 26 – Esquema da reação  $R2_{HF}$ . (A) HF adsorvido na superfície do composto  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ ; (B) estado de transição e; (C) HF dissociado sobre a superfície do composto  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.

### 5.1.3. Dessorção da molécula de água formada

Esta etapa corresponde à remoção da molécula de água, resultando na lamela carregada positivamente e o fluoreto adsorvido neutralizando a carga total,  $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^-$  (Figura 27) e  $[Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}]^+F_x^-$  (Figura 28). As distâncias entre o átomo de  $F^-$  e os

átomos de hidrogênio da brucita mais próximos são 1,64 Å, 1,63 Å e 1,63 Å (Tabela 7) no  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  são 1,65, 1,66 e 1,64 (Tabela 8). A diferença de energia livre de desorção obtida para a molécula de água desorvida para a brucita foi de  $\Delta G(\text{R3}_{\text{HF}}) = 17,8 \text{ kcal/mol}$  e  $\Delta G(\text{R3}_{\text{HF}}) = 14,2 \text{ kcal/mol}$  para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  (Tabela 9).

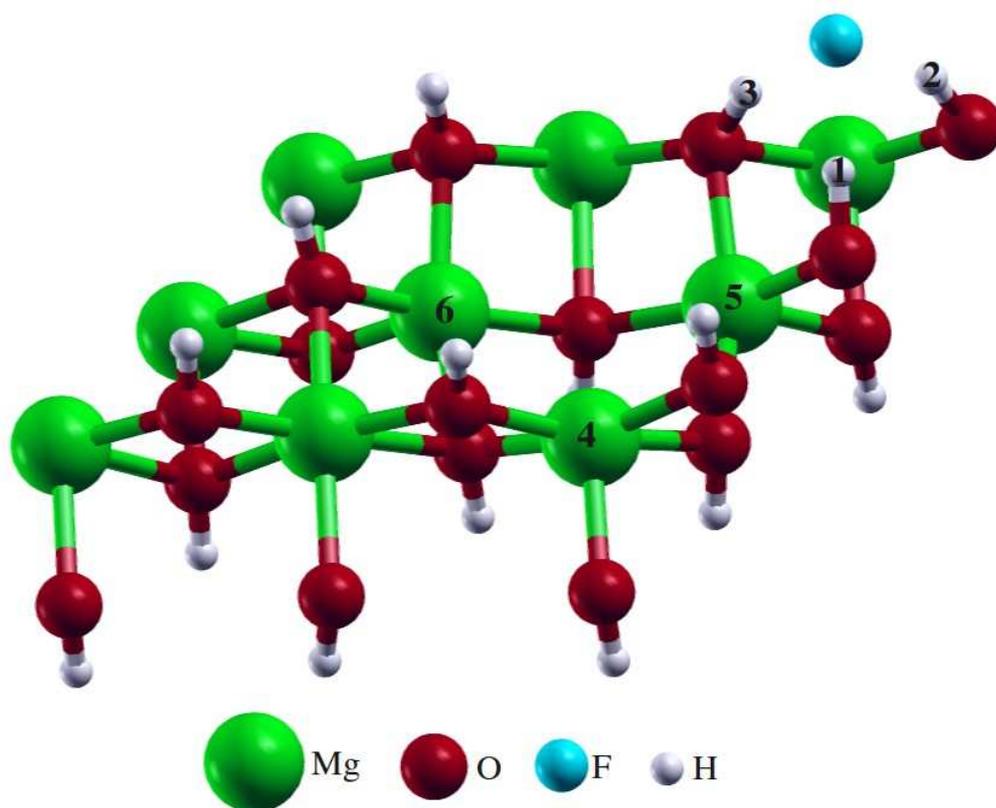


Figura 27 – Estrutura otimizada do produto,  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-$ , da reação  $\text{R3}_{\text{HF}}$ , a qual tem a lamela carregada positivamente e fluoreto adsorvido.

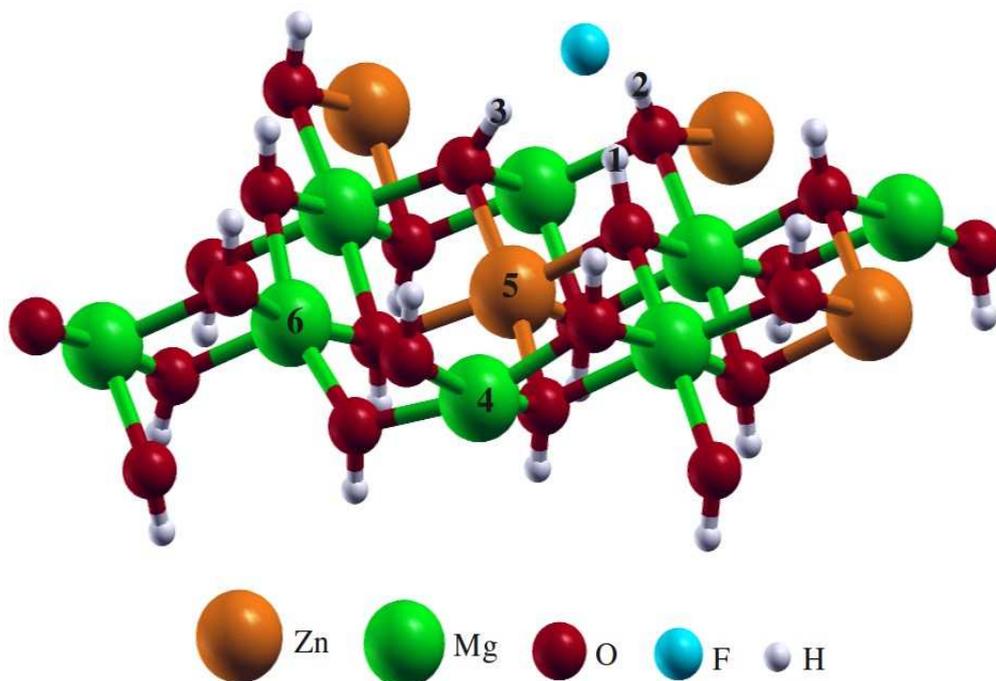


Figura 28 – Estrutura otimizada do produto,  $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-$ , da reação  $\text{R3}_{\text{HF}}$ , a qual tem a lamela carregada positivamente e fluoreto adsorvido.

#### 5.1.4. Formação dos compostos $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ e $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ a partir do $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-$ e do $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-$

Na última reação  $\text{R4}_{\text{HF}}$  foi estudada a migração do fluoreto para a vacância gerada pela saída da hidroxila dos hidróxidos, formando os produtos finais  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  e  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  mostrados nas Figuras 29 e 30. As distâncias entre o átomo de flúor e os átomos de magnésio mais próximos em  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  são 2,09 Å, enquanto que para a brucita as distâncias  $\text{O}_L\text{-Mg}$  calculadas são 2,10 Å. As distâncias  $\text{F-Mg}$  e  $\text{F-Zn}$  no  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  são, respectivamente, 2,03 Å e 2,27 Å; para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  as distâncias  $\text{Mg-O}_L$  e  $\text{Zn-O}_L$  são, respectivamente, 2,08 Å e 2,14 Å.

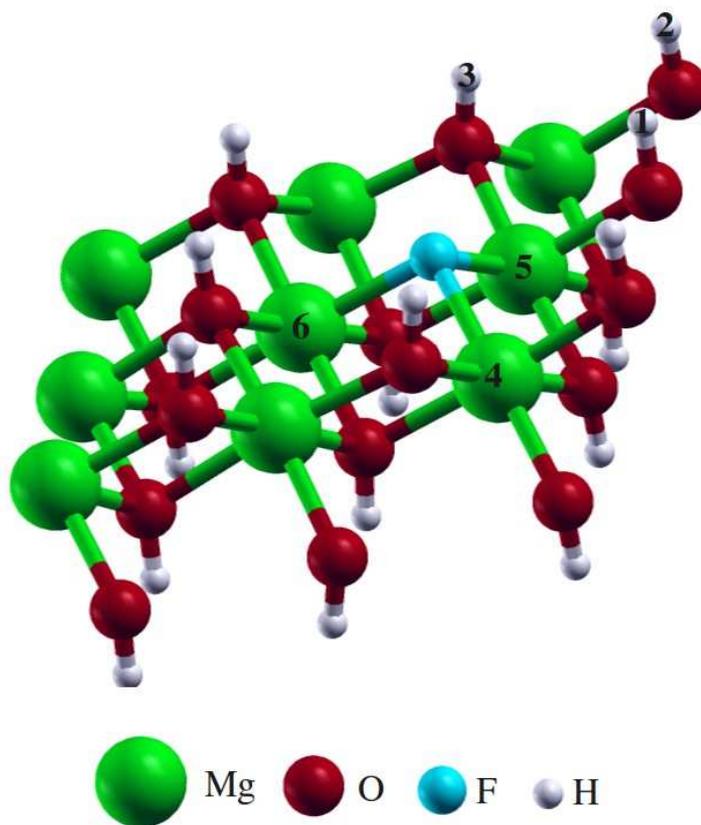


Figura 29 – Estrutura otimizada do composto  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ .

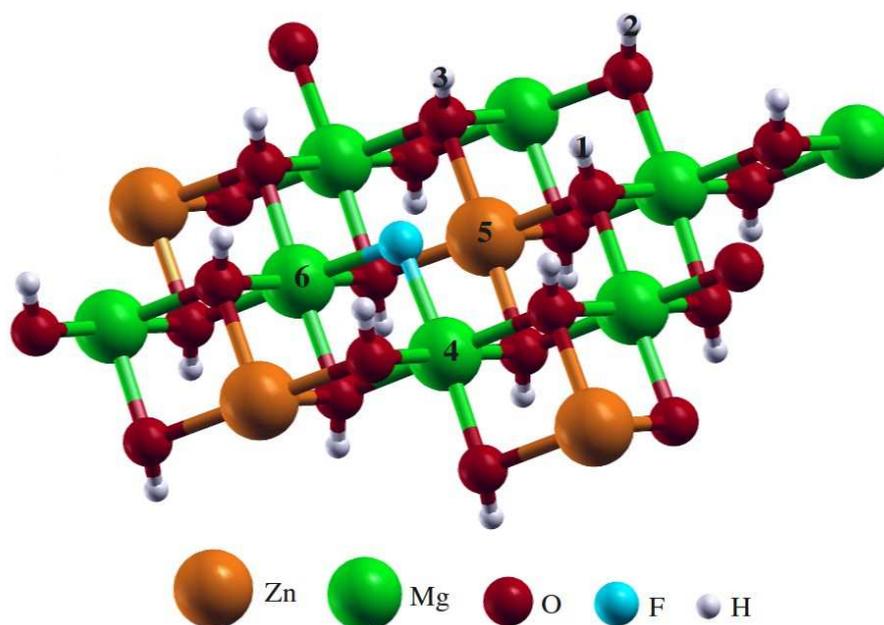


Figura 30 – Estrutura otimizada do composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ .

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

A diferença de energia livre de formação computada para o composto  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  em  $\text{R4}_{\text{HF}}$  foi -35,1 kcal/mol e para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  foi -28,8 kcal/mol (Tabela 9). O caminho de menor energia para  $\text{R4}_{\text{HF}}$  também foi estudado. O resultado é mostrado na Figura 31. A energia de ativação para a formação do composto  $\text{M}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  a partir do composto  $[\text{M}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-$  foi calculada usando a diferença entre o estado de transição e o reagente  $[\text{M}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-$ . A barreira energética encontrada para a reação direta para  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  foi de 6,6 kcal/mol e para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  foi 5,5 kcal/mol. O caminho inverso tem uma barreira de 40,2 kcal/mol para  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e de 32,9 kcal/mol para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ ; estas barreiras foram calculadas pela diferença de energia do estado de transição e do produto de  $\text{R4}_{\text{HF}}$ .

Em ambas as superfícies o estado de transição corresponde ao deslocamento do núcleo do  $\text{F}^-$  sobre os átomos de hidrogênio  $\text{H}_1$  e  $\text{H}_2$  dos hidróxidos. Na segunda parte do MEP, depois do estado de transição, o íon fluoreto move-se para a vacância deixada pela hidroxila, com a estrutura final tendo o fluoreto ligado aos três átomos mais próximos ( $\text{Mg}_4$ ,  $\text{Mg}_5$ ,  $\text{Mg}_6$ ) no  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  e ( $\text{Mg}_4$ ,  $\text{Zn}_5$ ,  $\text{Mg}_6$ ) no  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ . Esta migração corresponde somente uma frequência imaginária para o estado de transição, com número de onda de 85,7i  $\text{cm}^{-1}$  para brucita e 75,5i  $\text{cm}^{-1}$  para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . A banda mais intensa no espectro de infravermelho dos compostos  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  e  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ , que envolve o modo vibracional Mg-F corresponde a 342  $\text{cm}^{-1}$  na brucita e 272  $\text{cm}^{-1}$  no  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . As Figuras 32 e 33 mostram os processos de formação dos compostos  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  e  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ .

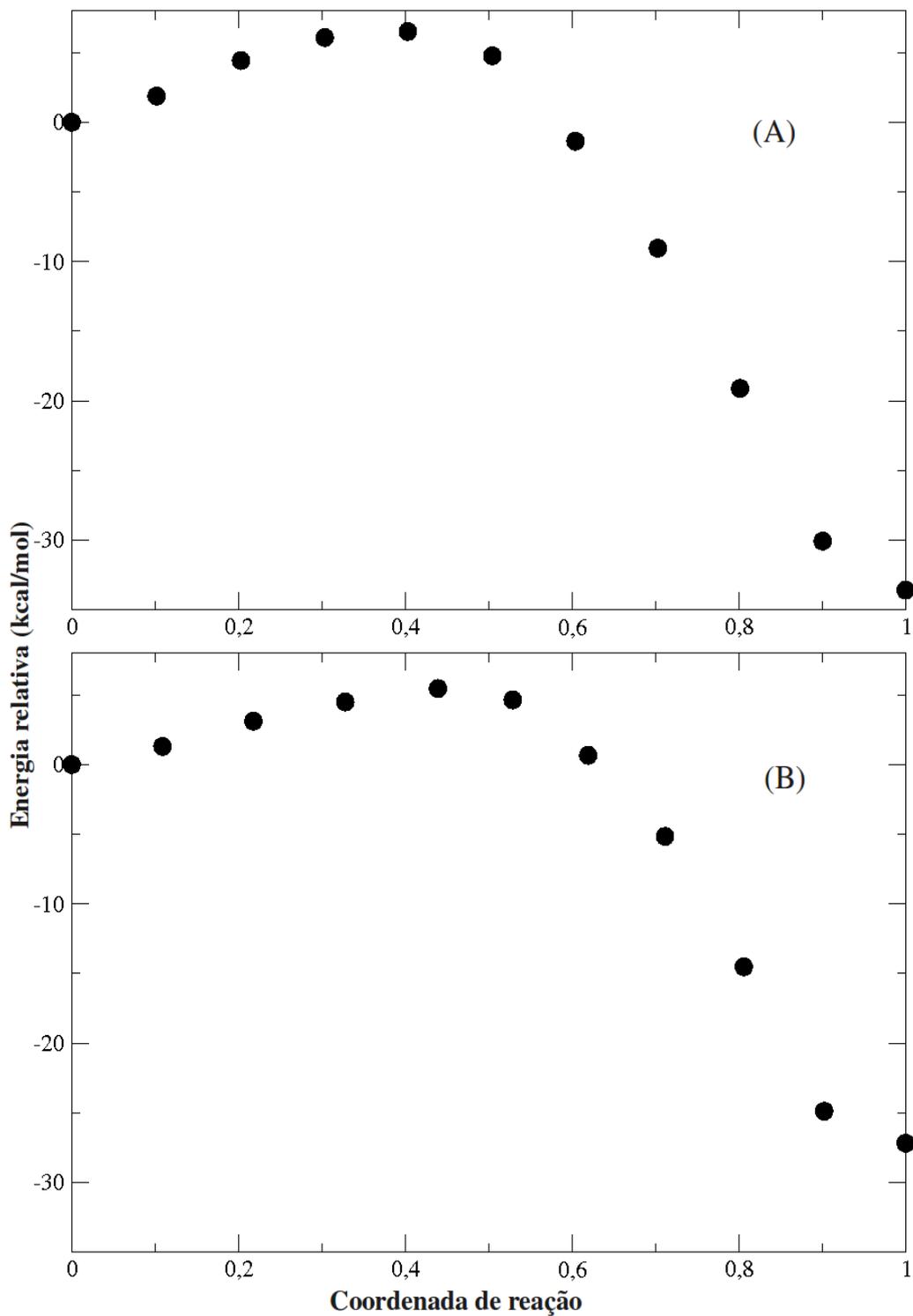


Figura 31 – Caminho de menor energia calculado para reação R4<sub>HF</sub> (A) para o Mg(OH)<sub>2</sub> (B) para o Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>. Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.

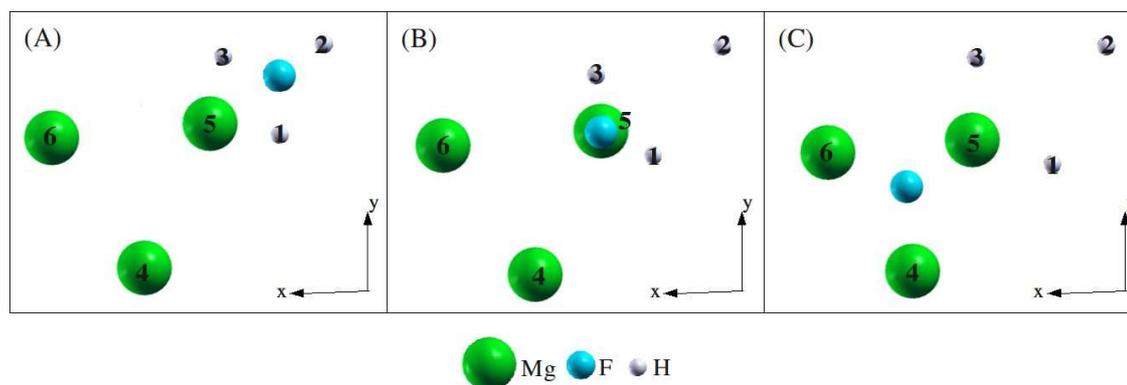


Figura 32 – Esquema da reação  $R4_{HF}$ . (A) Estrutura do  $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^-$ ; (B) estado de transição e; (C) estrutura do  $Mg(OH)_{2-x}F_x$ . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.

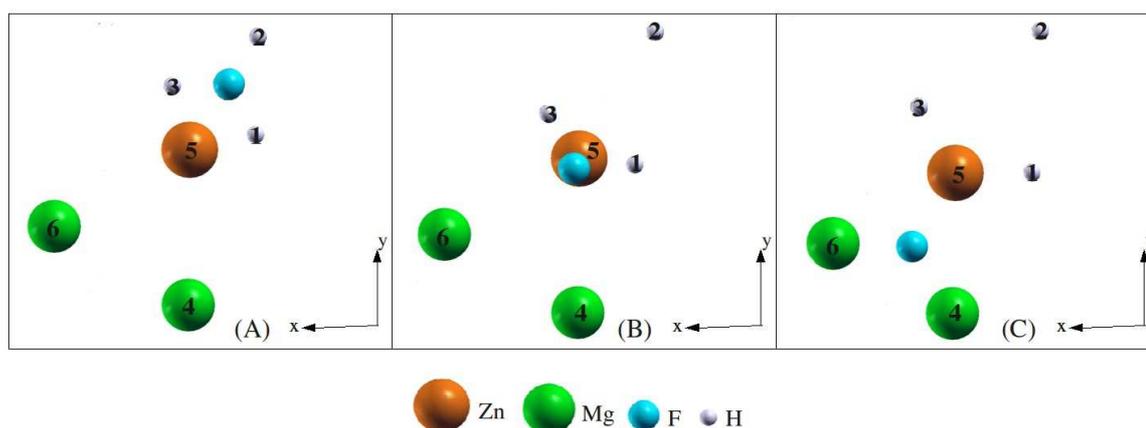


Figura 33 – Esquema da reação  $R4_{HF}$ . (A) Estrutura do  $[Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}]^+F_x^-$ ; (B) estado de transição e; (C) estrutura do  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}F_x$ . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.

#### 5.1.4. Reação Global

A energia livre para a reação global  $M(OH)_2 + xHF \rightarrow M(OH)_{2-x}F_x + xH_2O$  pode ser calculada usando a equação 98 para a reação global ou usando a expressão:  $\Delta GR1_{HF} + \Delta GR2_{HF} + \Delta GR3_{HF} + \Delta GR4_{HF} = -23$  kcal/mol para a brucita e  $-18,1$  kcal/mol para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  (Tabela 9). Por conseguinte, as reações globais são espontâneas, sendo a reação com brucita termodinamicamente mais favorável. Este resultado está de acordo com

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

trabalho experimental que estuda a adsorção de fluoreto em compostos lamelares (LV, 2007), que prevê como estável o composto formado pela substituição de  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$ . Como a formação dos compostos  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  e  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  são processos espontâneos e irreversíveis da reação de fluoreto com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ , numa reação deste tipo eles serão produtos estáveis e não intermediários. Estes resultados serão utilizados na reação de degradação do agente sarin na subseção 5.4.5.

Somando os  $\Delta\text{GR1}_{\text{HF}} + \Delta\text{GR2}_{\text{HF}} + \Delta\text{GR3}_{\text{HF}}$  (Tabela 9) nota-se que a adsorção de fluoreto é mais estável no composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  do que no  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , entretanto, a incorporação de fluoreto na estrutura lamelar da brucita é muito mais estável do que no  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

A barreira da reação direta para R2 é alta o suficiente para se considerar que a incorporação de  $\text{F}^-$  nas lamelas dos hidróxidos é mais lenta do que a difusão dentro da estrutura lamelar. Sadhukhan *et al.* (SADHUKHAN, 1999) apontam que métodos *ab initio* DFT com funcionais puros subestimam barreiras de desprotonação cerca de 2-3 kcal/mol. Portanto, a barreira para a reação inversa para R2 é um resultado somente qualitativo. A energia de ativação experimental para a reação de fluoreto com hidróxidos duplos lamelares é de 17,4 kcal/mol (LV, 2007), valor muito próximo da barreira energética obtida aqui, 16,8 kcal/mol para o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e 16,4 kcal/mol para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

A necessidade da formação da molécula de água explica o aumento da incorporação de fluoreto quando a acidez é elevada. A formação de água é a primeira etapa para se produzir uma vacância  $\text{OH}^-$  que permite a incorporação de um  $\text{F}^-$  substituindo uma hidroxila.

A adsorção de HF inicial pode ser substituída por protonação das lamelas dos hidróxidos por meio de outras espécies ácidas. No entanto, a carga balanceada deve ser alcançada em sistemas sólidos ou líquidos reais. Na sequência do processo, adsorção de  $\text{F}^-$  é o resultado mais eficiente porque nenhuma outra aproximação do ânion  $\text{F}^-$  é necessária e a barreira de ativação para R4 é somente 6,6 kcal/mol para o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e 5,5 kcal/mol para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . A reação inversa R4 tem uma barreira de 40,2 kcal/mol para  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e

32,9 kcal/mol para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ , e por esta razão, a última etapa na formação do  $\text{M}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ , e a reação global, são praticamente irreversíveis. A energia livre para a formação do  $\text{M}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  a partir da estrutura com água e fluoreto adsorvidos pode ser computada como  $\Delta\text{GR}_{3\text{HF}} + \Delta\text{GR}_{4\text{HF}} = -17,3$  kcal/mol (brucita) e  $-14,6$  kcal/mol ( $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ ). Portanto, a espécie ácida que doa prótons para a formação de água pode ser outra distinta do HF, que mesmo assim o produto final é formado.

Embora a interação de HF com a superfície de  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ , vista na  $\text{R1}_{\text{HF}}$ , seja mais forte, a substituição de um átomo de magnésio por um de zinco não abaixa as barreiras energéticas das reações, de forma apreciável. Isso pode ser explicado devido ao fato da barreira energética de  $\text{R2}_{\text{HF}}$  estar relacionada com o movimento do flúor e não com a formação da água, na qual há a participação dos átomos de oxigênio das superfícies.

Estes resultados encontram-se publicados no trabalho Vaiss *et al.* (VAISS, 2009).

## 5.2. Formação de hidroxila sobre a superfície dos compostos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$

### 5.2.1. Formação de hidroxila a partir da dissociação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e do $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$

Na primeira proposta de formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos lamelares uma hidroxila da própria lamela do hidróxido migra para a superfície de acordo com a equação  $\text{M}(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{M}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}^-_x$ . A diferença de energia livre de Gibbs calculada para a formação dos compostos  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}^-_x$  (Figura 34) e  $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}^-_x$  (Figura 35) foram 37,5 kcal/mol 29,7 kcal/mol (Tabela 10), respectivamente. Os valores mostram que não se trata de um processo espontâneo.

As Tabelas 11 e 12 mostram as distâncias entre o átomo  $\text{O}_L$  e os átomos de magnésio e zinco que estavam ligados a ele. As três distâncias  $\text{O}_L\text{-Mg}_4$ ,  $\text{O}_L\text{-Mg}_5$ ,  $\text{O}_L\text{-Mg}_6$  eram iguais à 2,10 Å antes da hidroxilação da superfície do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e tornaram-se 5,80 Å, 3,53 Å e 5,82 Å para a estrutura do  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}^-_x$ . No composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  as distâncias  $\text{O}_L\text{-Mg}_4$ ,  $\text{O}_L\text{-Zn}_5$ ,  $\text{O}_L\text{-Mg}_6$  eram 2,08 Å, 2,14 Å e 2,08 Å e tornaram-se 5,83 Å, 3,46 Å e 5,85 Å

para a estrutura do  $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}^-_x$ .

Tabela 10 – Energia livre de Gibbs calculada para a formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos lamelares.

Reação	Energia livre / kcal.mol <sup>-1</sup>	
	Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg <sub>2/3</sub> Zn <sub>1/3</sub> (OH) <sub>2</sub>
R <sub>ads</sub>	5,2	4,7
R <sub>dis</sub>	27,2	22,5
R <sub>des</sub>	5,1	2,5
Reação global	37,5	29,7

R<sub>ads</sub> é a reação de adsorção de uma molécula de água sobre hidróxidos lamelares;

R<sub>dis</sub> é a reação de dissociação de uma molécula de água sobre hidróxidos lamelares;

R<sub>des</sub> é a reação de dessorção de uma molécula de água formada sobre hidróxidos lamelares.

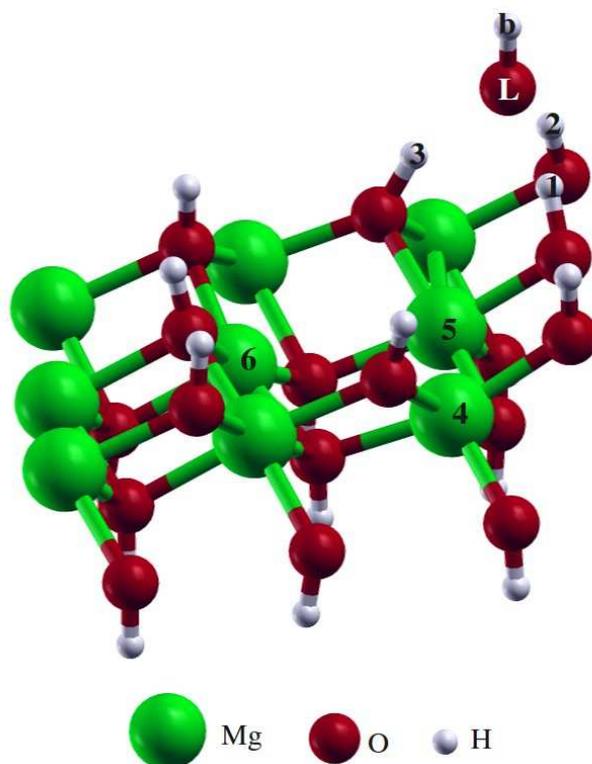


Figura 34 – Estrutura do composto  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}^-_x$ .

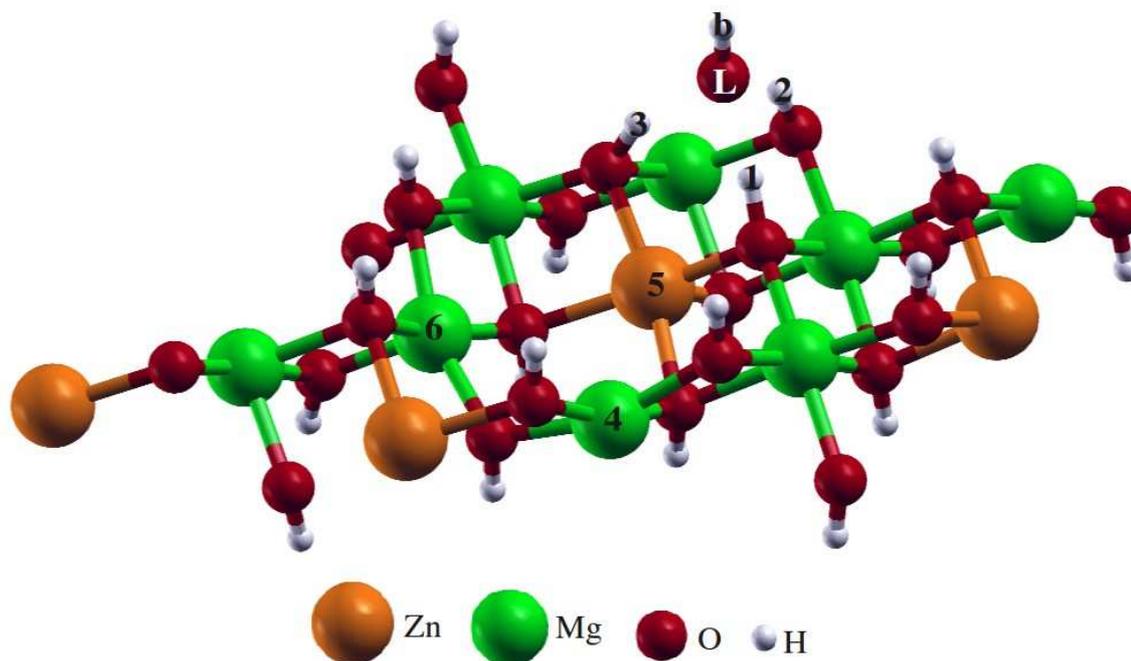


Figura 35 – Estrutura do composto  $[Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_{2-x}]^+OH^-_x$ .

Tabela 11 – Parâmetros geométricos calculados durante a formação de  $OH^-$  a partir da dissociação de hidroxila da superfície da brucita. O símbolo ET corresponde ao estado de transição da reação.

Estrutura	$O_L-Mg_4/\text{Å}$	$O_L-Mg_5/\text{Å}$	$O_L-Mg_6/\text{Å}$	$O_L-H_1/\text{Å}$	$O_L-H_2/\text{Å}$	$O_L-H_3/\text{Å}$
$Mg(OH)_2$	2,10	2,10	2,10	3,27	5,50	3,27
ET	4,63	3,06	4,64	1,56	3,25	1,57
$[Mg(OH)_{2-x}]^+OH^-_x$	5,80	3,53	5,82	1,65	1,67	1,66

Tabela 12 – Parâmetros geométricos calculados durante a formação de OH<sup>-</sup> a partir da dissociação de hidroxila da superfície do composto Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>. O símbolo ET corresponde ao estado de transição da reação.

Estrutura	O <sub>L</sub> -Mg <sub>4</sub> /Å	O <sub>L</sub> -Zn <sub>5</sub> /Å	O <sub>L</sub> -Mg <sub>6</sub> /Å	O <sub>L</sub> -H <sub>1</sub> /Å	O <sub>L</sub> -H <sub>2</sub> /Å	O <sub>L</sub> -H <sub>3</sub> /Å
Mg <sub>2/3</sub> Zn <sub>1/3</sub> (OH) <sub>2</sub>	2,08	2,14	2,08	5,58	6,41	3,30
ET	3,71	2,59	3,68	1,72	4,17	1,70
[Mg <sub>2/3</sub> Zn <sub>1/3</sub> (OH) <sub>2-x</sub> ] <sup>+</sup> OH <sub>x</sub> <sup>-</sup>	5,83	3,46	5,85	1,64	1,68	1,68

Os caminhos de menor energia para a formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos são mostrados na Figura 36. A energia de ativação para a formação do composto [M(OH)<sub>2-x</sub>]<sup>+</sup>OH<sub>x</sub><sup>-</sup> a partir do M(OH)<sub>2</sub> foi calculado usando a diferença entre o ponto de sela e a estrutura do M(OH)<sub>2</sub>. O valor obtido para reação direta foi de 43,2 kcal/mol para a brucita e de 32,2 kcal/mol para o Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>. O caminho inverso tem uma barreira de 5,7 kcal/mol (Mg(OH)<sub>2</sub>) e de 2,6 kcal/mol (Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>); estas barreiras foram calculadas pela diferença entre o ponto de sela e o composto [M(OH)<sub>2-x</sub>]<sup>+</sup>OH<sub>x</sub><sup>-</sup>.

O estado de transição tem apenas uma frequência imaginária, com correspondentes números de onda 53,7i cm<sup>-1</sup> para brucita e 76,5i cm<sup>-1</sup> para o Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>, correspondente ao deslocamento do núcleo da hidroxila para perto dos átomos H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>. Na estrutura do estado de transição as distâncias O<sub>L</sub>-H<sub>1</sub>, O<sub>L</sub>-H<sub>2</sub> e O<sub>L</sub>-H<sub>3</sub> são respectivamente 1,56 Å, 3,25 Å e 1,57 Å para brucita e 1,72 Å, 4,17 Å e 1,70 Å para o Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub> (Tabelas 11 e 12). As Figuras 37 e 38 mostram os processos de formação de hidroxila.

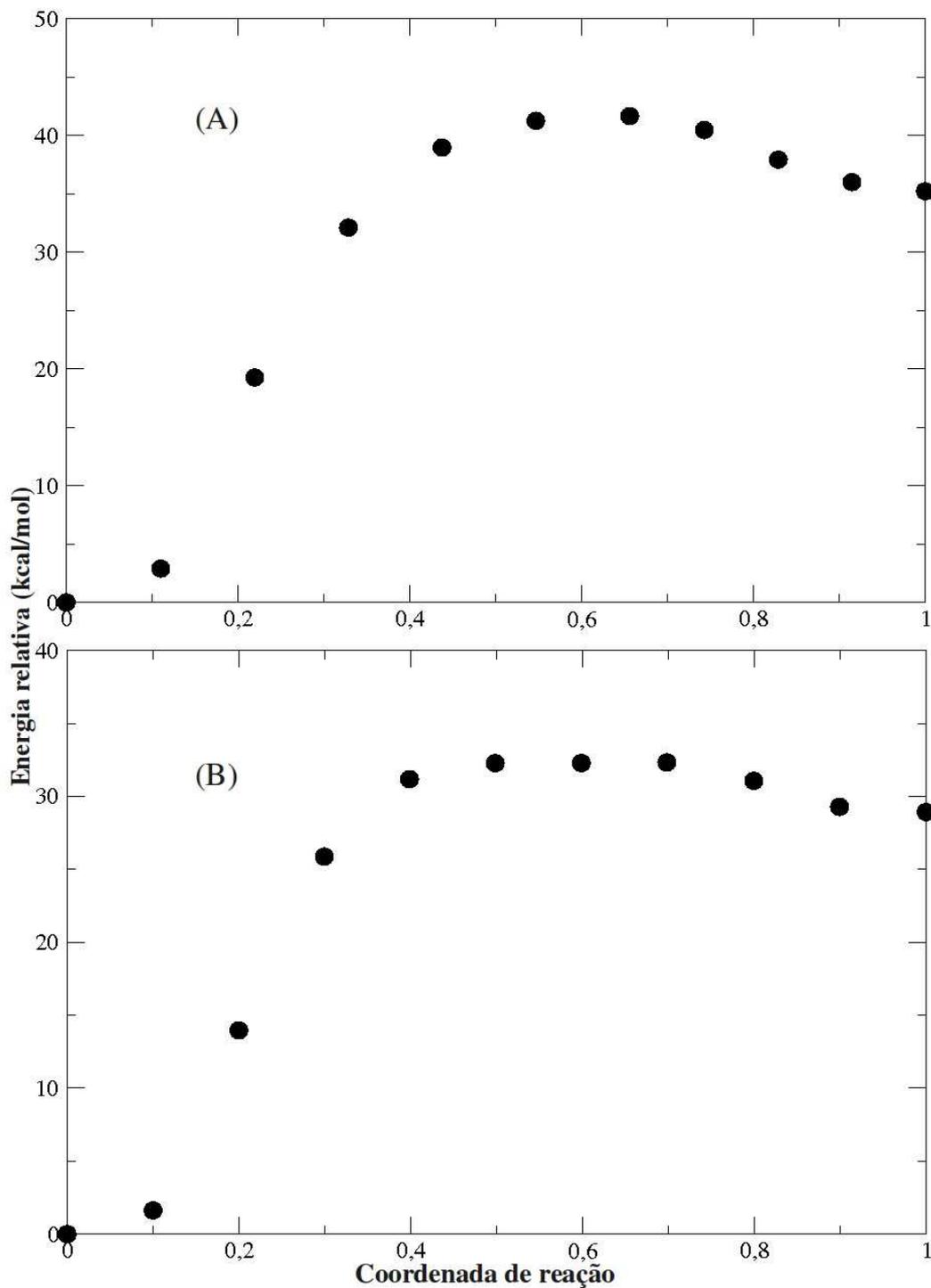


Figura 36 – Caminho de menor energia calculado para formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos lamelares (A) para o Mg(OH)<sub>2</sub> (B) para o Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>. Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.

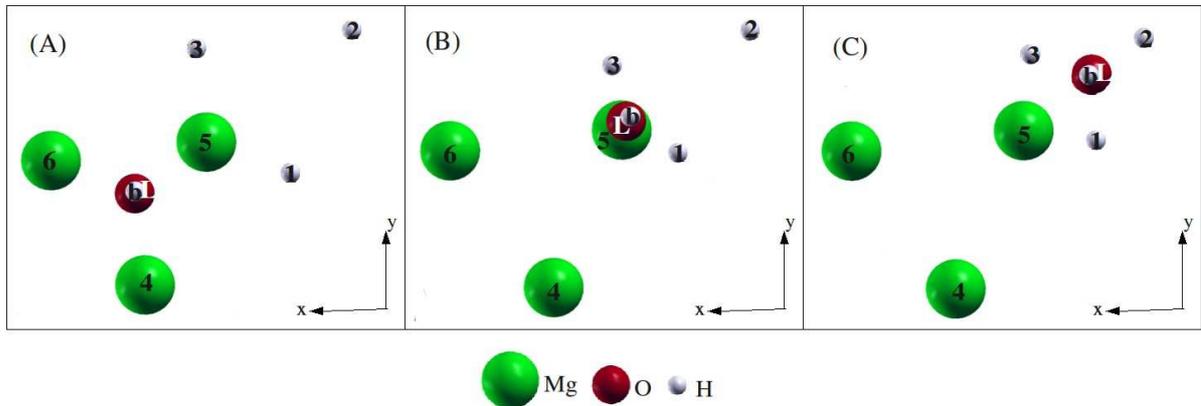


Figura 37 – Esquema da formação de hidroxila sobre a superfície da brucita. (A) Estrutura da brucita; (B) estado de transição e; (C) estrutura do  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}^-_x$ . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.

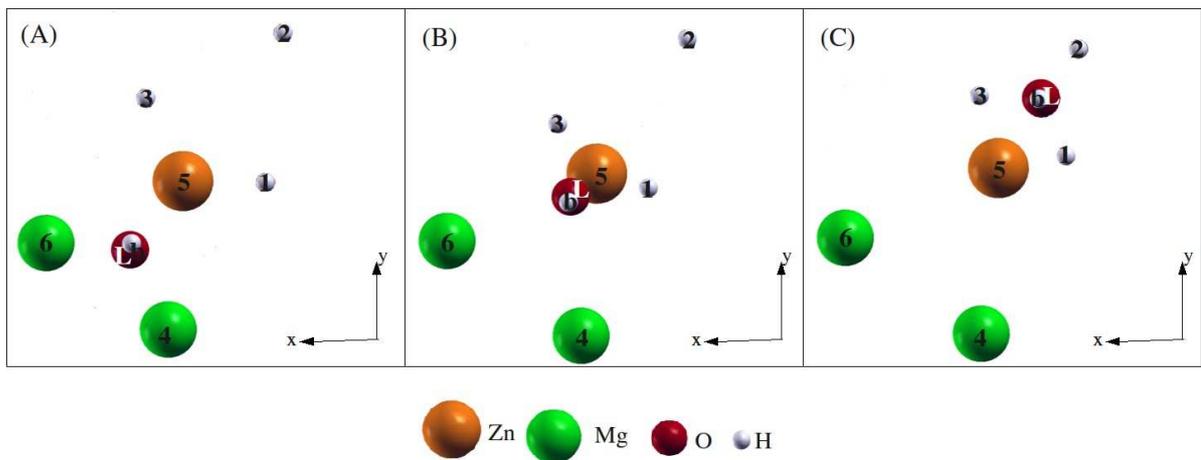
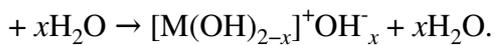


Figura 38 – Esquema da formação de hidroxila sobre a superfície do  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . (A) Estrutura do  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ ; (B) estado de transição e; (C) estrutura do  $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{OH}^-_x$ . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.

### 5.2.2. Formação de hidroxila a partir da dissociação de molécula de $\text{H}_2\text{O}$ sobre a superfícies de hidróxidos

A segunda proposta de hidroxilação de hidróxidos lamelares envolve a dissociação de uma molécula de água sobre a superfície do hidróxido de acordo com a reação global  $\text{M}(\text{OH})_2$



A primeira etapa da reação de uma molécula de água com a superfície de hidróxidos lamelares é a adsorção mostrada nas Figuras 39 e 40. Os principais parâmetros geométricos obtidos na otimização das estruturas estão apresentados nas Tabelas 13 e 14.

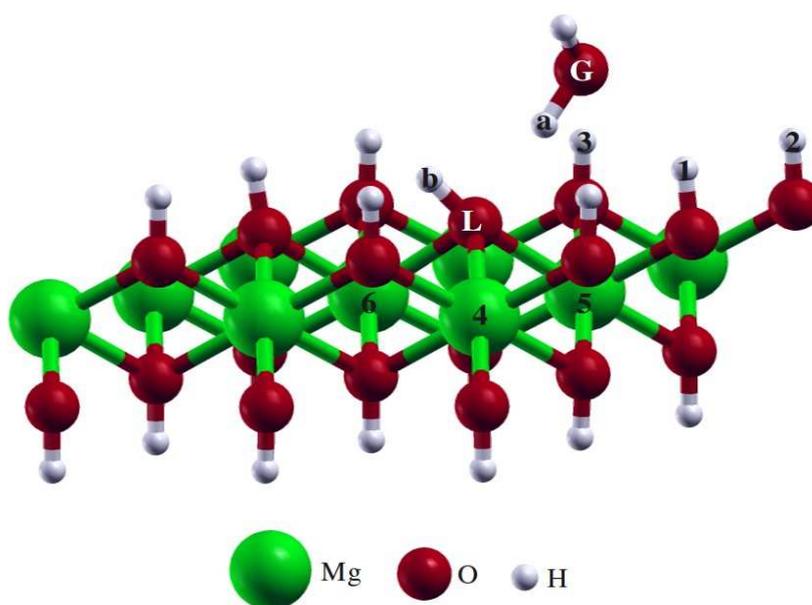


Figura 39 – Molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida sobre a superfície do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

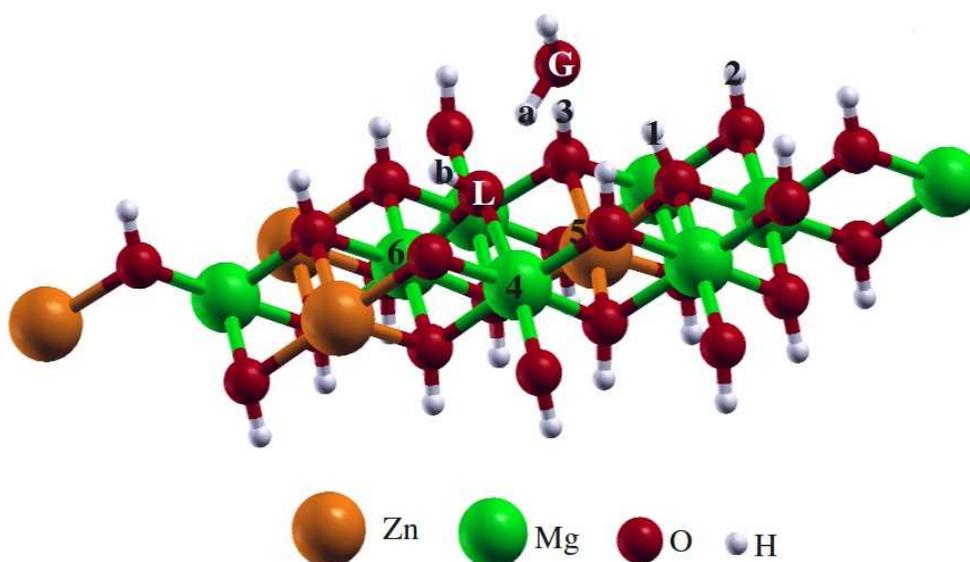


Figura 40 – Molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida sobre a superfície do  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Assim como ocorre com molécula de HF, na adsorção de água sobre hidróxidos lamelares existe uma forte interação entre o átomo de hidrogênio da água ( $H_a$ ) e o átomo de oxigênio ( $O_L$ ) da hidroxila do hidróxido lamelar, pois a distância  $O_L-H_a$  para brucita é 1,71 Å e para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  é 1,58 Å (Tabelas 13 e 14). Esta forte interação indica que a água está quimissorvida sobre a superfície dos hidróxidos. Isto é confirmado pela diferença de densidade de carga eletrônica, calculada com a equação 81, entre os hidróxidos com água adsorvida e água e hidróxidos isolados (Figura 41 e 42). A distribuição de carga mostra uma transferência de densidade eletrônica da superfície para a molécula de água. Outro resultado que reforça a quimissorção é a distância  $O_G-H_a$  1,02 Å para brucita e 1,04 Å para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  maior do que na molécula livre (Tabelas 13 e 14). A diferença de energia livre de Gibbs para adsorção foi de 5,2 kcal/mol (brucita) e de 4,7 kcal/mol ( $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ ) (Tabela 10).

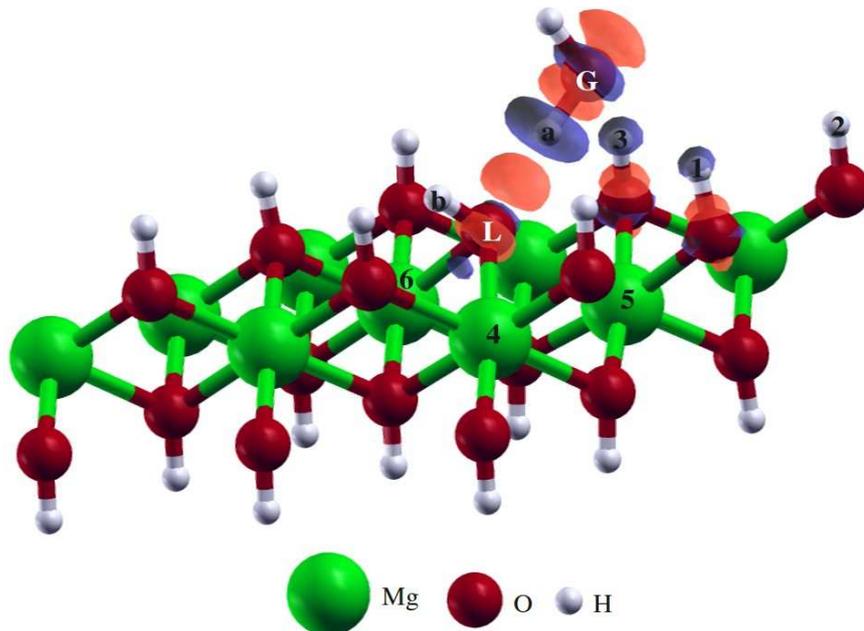


Figura 41 – Diferença de densidade de carga da molécula de água adsorvida sobre a superfície da brucita. A densidade de carga eletrônica foi plotada no valor de contorno de  $0,003 \text{ eV/\text{Å}^3}$ . A densidade de carga negativa foi colorida de azul e a densidade de carga positiva de vermelho.

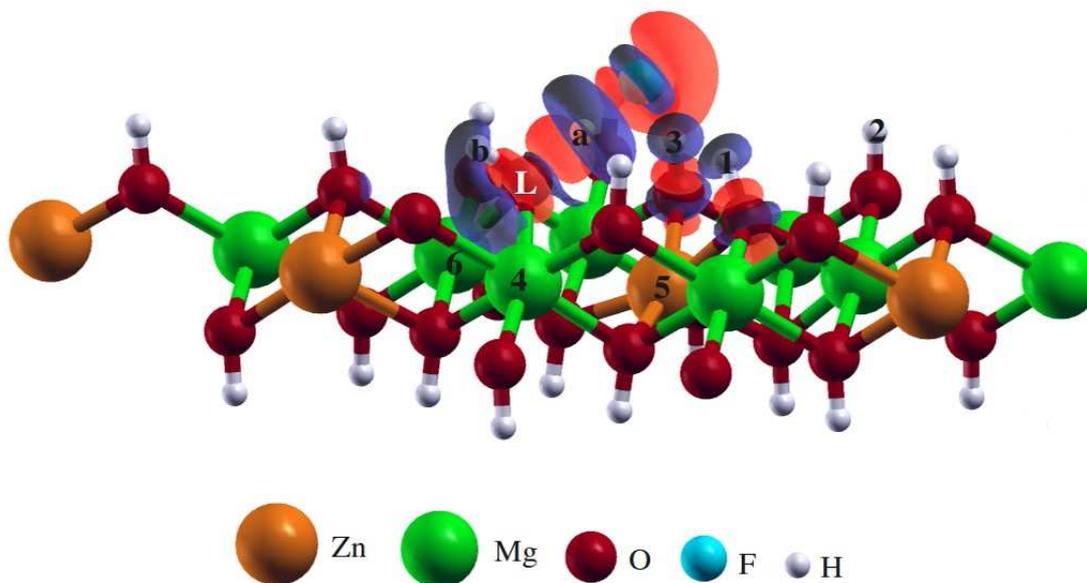


Figura 42 – Diferença de densidade de carga da molécula de água adsorvida sobre a superfície do  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . A densidade de carga eletrônica foi plotada no valor de contorno de  $0,003 \text{ eV}/\text{Å}^3$ . A densidade de carga negativa foi colorida de azul e a densidade de carga positiva de vermelho.

Tabela 13 – Parâmetros geométricos calculados associados à formação da molécula de água durante a formação de  $OH^-$  a partir de dissociação de água sobre a superfície da brucita. O símbolo  $ETR_{dis}$  corresponde ao estado de transição da reação  $R_{dis}$ .

Estrutura	$H_b-O_L-H_a/^\circ$	$O_L-H_a/\text{Å}$	$O_G-H_a/\text{Å}$	$O_G-H_1/\text{Å}$	$O_G-H_2/\text{Å}$	$O_G-H_3/\text{Å}$
$H_2O$	104,37	-	0,97	-	-	-
$Mg(OH)_2 \dots x(H_2O)$	87,73	1,71	1,02	2,23	3,93	2,15
$ETR_{dis}$	110,26	0,98	2,80	1,62	2,08	1,62
$[Mg(OH)_{2-x}]^+ \cdot xH_2O \cdot OH_x^-$	110,43	0,98	3,34	1,66	1,74	1,68

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Tabela 14 – Parâmetros geométricos calculados associados à formação da molécula de água durante a formação de  $\text{OH}^-$  a partir de dissociação de água sobre a superfície do  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . O símbolo  $\text{ETR}_{\text{dis}}$  corresponde ao estado de transição da reação  $\text{R}_{\text{dis}}$ .

Estrutura	$\text{H}_b\text{-O}_L\text{-H}_a/\text{Å}$	$\text{O}_L\text{-H}_a/\text{Å}$	$\text{O}_G\text{-H}_a/\text{Å}$	$\text{O}_G\text{-H}_1/\text{Å}$	$\text{O}_G\text{-H}_2/\text{Å}$	$\text{O}_G\text{-H}_3/\text{Å}$
$\text{H}_2\text{O}$	104,37	-	0,97	-	-	-
$\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})$	98,87	1,58	1,04	1,99	3,99	2,16
$\text{ETR}_{\text{dis}}$	104,12	0,98	2,59	1,58	1,90	1,64
$[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+ \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}_x^-$	105,28	0,98	2,89	1,59	1,73	1,68

A molécula de água quimissorvida se dissocia sobre a superfície dos hidróxidos formando uma nova molécula de água e hidroxila adsorvidas; as estruturas resultantes  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+ \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}_x^-$  e  $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+ \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}_x^-$  são mostradas nas Figuras 43 e 44. A nova molécula de água é formada pelo  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_a$ ) da molécula de água dissociada com a hidroxila  $\text{O}_L\text{-H}_b$  dos hidróxidos.

As Tabelas 15 e 16 apresentam as distâncias entre o átomo de oxigênio da nova molécula de água e os átomos de magnésio mais próximos. Estas distâncias eram originalmente 2,16 Å, 2,31 Å e 2,14 Å para a estrutura do  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{H}_2\text{O})$  e 2,10 Å, 2,79 Å e 2,12 Å para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}(\text{OH})$  e tornaram 2,26 Å, 2,90 Å e 2,38 Å para o  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+ \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}_x^-$  e 2,29 Å, 2,80 Å e 2,84 Å para o  $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+ \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}_x^-$ . As distâncias entre  $\text{O}_G$  e  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$  e  $\text{H}_a$  são 1,66 Å, 1,74 Å, 1,68 Å e 3,34 (Tabela 13) para  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+ \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}_x^-$  e 1,59 Å, 1,73 Å, 1,68 Å e 2,89 Å para o  $[\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_{2-x}]^+ \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}_x^-$  (Tabela 14).

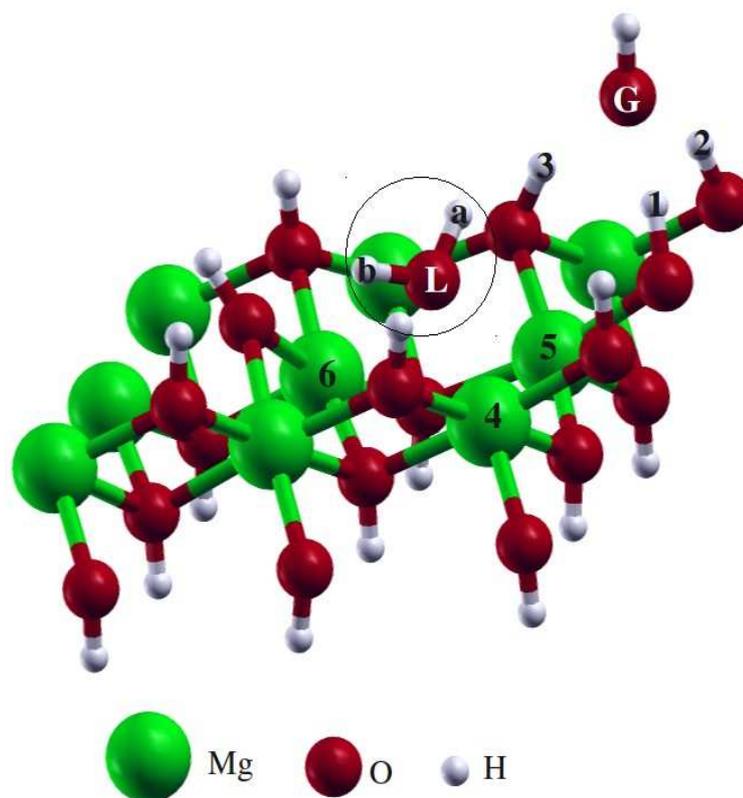


Figura 43 – Molécula de água dissociada sobre a superfície do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

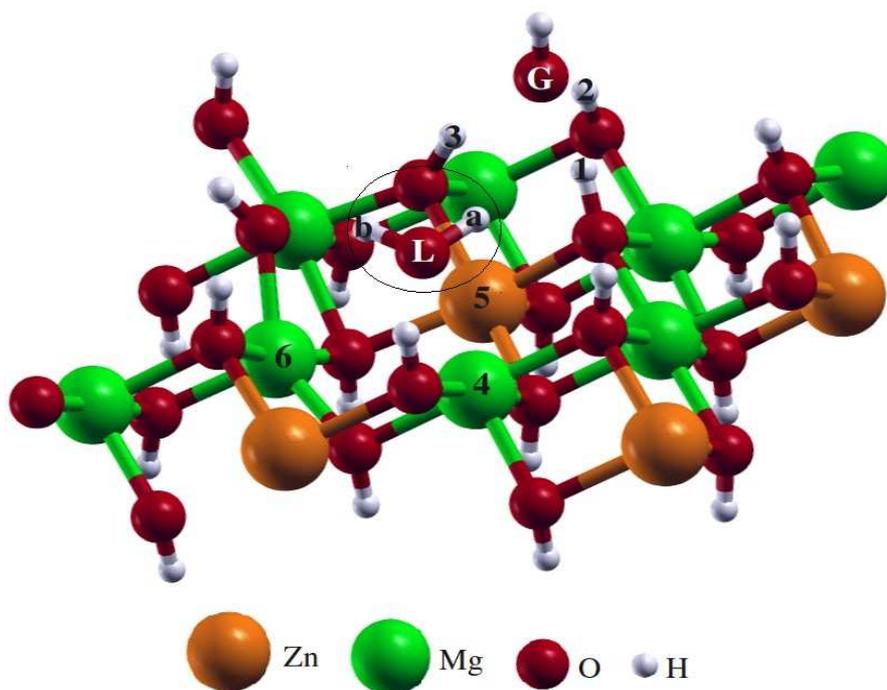


Figura 44 – Molécula de água dissociada sobre a superfície do  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ .

Tabela 15 – Parâmetros geométricos associados à formação de OH<sup>-</sup> a partir de dissociação de água sobre a superfície da brucita. O símbolo ETR<sub>dis</sub> corresponde ao estado de transição da reação R<sub>dis</sub>.

Estrutura	O <sub>L</sub> -Mg <sub>4</sub> /Å	O <sub>L</sub> -Mg <sub>5</sub> /Å	O <sub>L</sub> -Mg <sub>6</sub> /Å
Mg(OH) <sub>2</sub>	2,10	2,10	2,10
Mg(OH) <sub>2</sub> ...x(H <sub>2</sub> O)	2,16	2,31	2,14
ETR <sub>dis</sub>	2,29	2,85	2,41
[Mg(OH) <sub>2-x</sub> ] <sup>+</sup> .xH <sub>2</sub> O.OH <sub>x</sub> <sup>-</sup>	2,26	2,90	2,38

Tabela 16 – Parâmetros geométricos associados à formação de OH<sup>-</sup> a partir de dissociação de água sobre a superfície do Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>. O símbolo ETR<sub>dis</sub> corresponde ao estado de transição da reação R<sub>dis</sub>.

Estrutura	O <sub>L</sub> -Mg <sub>4</sub> /Å	O <sub>L</sub> -Zn <sub>5</sub> /Å	O <sub>L</sub> -Mg <sub>6</sub> /Å
Mg <sub>2/3</sub> Zn <sub>1/3</sub> (OH) <sub>2</sub>	2,08	2,14	2,08
Mg <sub>2/3</sub> Zn <sub>1/3</sub> (OH) <sub>2</sub> ...x(H <sub>2</sub> O)	2,10	2,79	2,12
ETR <sub>dis</sub>	2,34	2,78	2,85
[Mg <sub>2/3</sub> Zn <sub>1/3</sub> (OH) <sub>2-x</sub> ] <sup>+</sup> .xH <sub>2</sub> O.OH <sub>x</sub> <sup>-</sup>	2,29	2,80	2,84

A diferença de energia livre de dissociação calculada para a dissociação de H<sub>2</sub>O sobre a superfície do Mg(OH)<sub>2</sub> foi 27,2 kcal/mol e para a dissociação de H<sub>2</sub>O sobre a superfície do Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub> foi 22,5 kcal/mol (Tabela 10). O resultado dos caminhos de menor energia para a dissociação está mostrado na Figura 45. A energia de ativação a partir do M(OH)<sub>2</sub>...x(H<sub>2</sub>O) para o [M(OH)<sub>2-x</sub>]<sup>+</sup>.xH<sub>2</sub>O.OH<sub>x</sub><sup>-</sup> é obtida como a diferença de energia entre a estrutura de sela e a estrutura M(OH)<sub>2</sub>...x(H<sub>2</sub>O). O valor calculado foi de 27,6 kcal/mol para brucita e de 26,8 kcal/mol para o Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>. O caminho inverso tem uma barreira de 0,5 kcal/mol e de 4,3 kcal/mol para o Mg(OH)<sub>2</sub> e o Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>, respectivamente. Esta

barreira foi calculada pela diferença de energia entre a estrutura do estado de transição e o  $[M(OH)_{2-x}]^+ \cdot xH_2O \cdot OH_x^-$ .

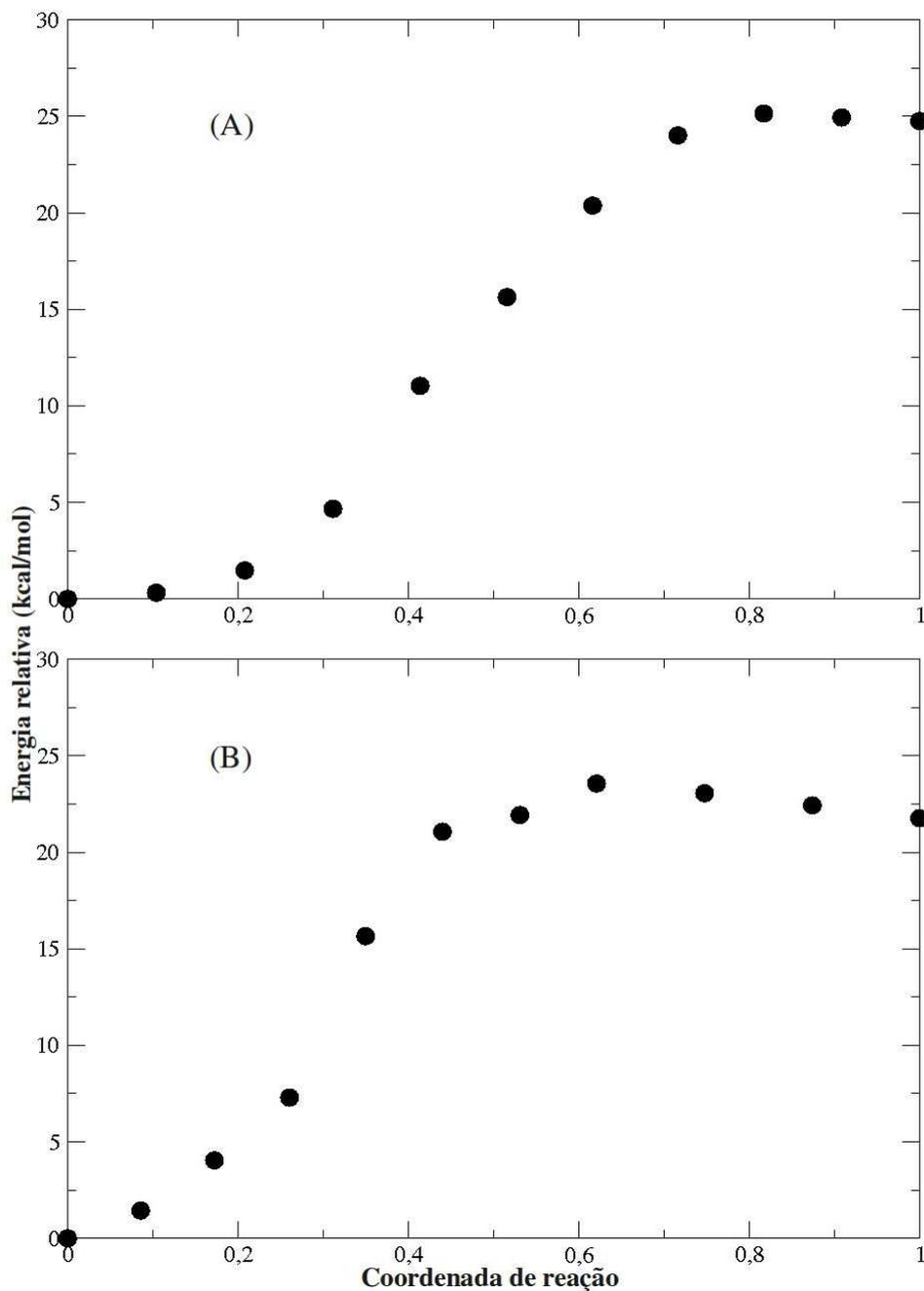


Figura 45 – Caminho de menor energia calculado para reação R2<sub>A</sub> (A) para o Mg(OH)<sub>2</sub> (B) para o Mg<sub>2/3</sub>Zn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub>. Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Foi encontrada apenas uma frequência imaginária para o estado de transição, com números de onda de  $98,3i \text{ cm}^{-1}$ , para a brucita e  $60,8i \text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ , correspondentes ao movimento da hidroxila para o mais próximo dos átomos  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_3$ . Na estrutura do estado de transição as distâncias  $\text{O}_L\text{-H}_1$ ,  $\text{O}_L\text{-H}_2$  e  $\text{O}_L\text{-H}_3$  são respectivamente  $1,62 \text{ \AA}$ ,  $2,08 \text{ \AA}$  e  $1,62 \text{ \AA}$  para brucita e  $1,58 \text{ \AA}$ ,  $1,90 \text{ \AA}$  e  $1,64 \text{ \AA}$  para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  (Tabelas 13 e 14). As Figuras 46 e 47 mostram os processos de formação de hidroxila a partir da dissociação da molécula de água.

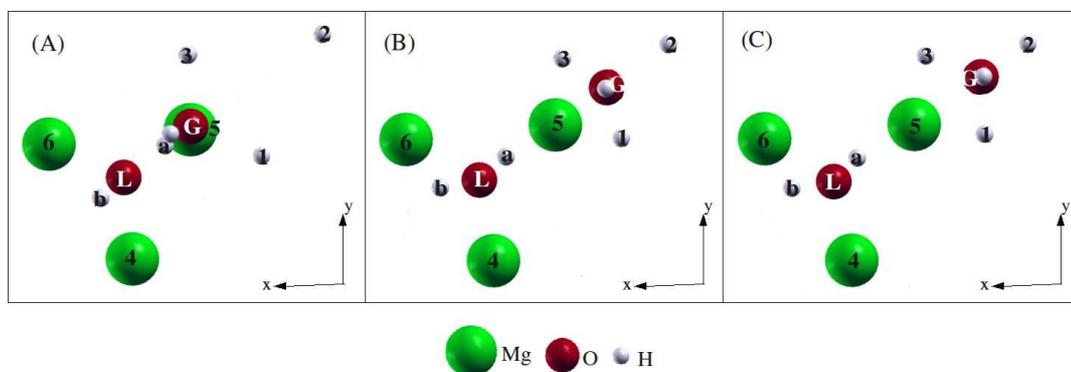


Figura 46 – Esquema da reação  $R_{\text{dis}}$ . (A) Água adsorvida na superfície da brucita; (B) estado de transição e; (C) água dissociada sobre a superfície da brucita. O esquema mostra somente os átomos envolvidos.

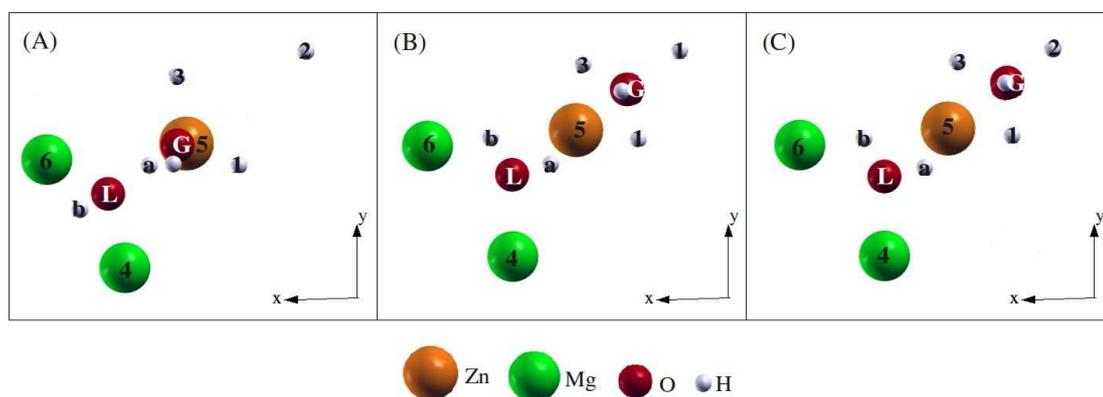


Figura 47 – Esquema da reação  $R_{\text{dis}}$ . (A) Água adsorvida na superfície do composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ ; (B) estado de transição e; (C) água dissociada sobre a superfície do composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . O esquema mostra somente os átomos envolvidos.

Fazendo a dessorção da molécula de água formada em  $R_{dis}$ , o resultado é a lamela dos hidróxidos carregada positivamente com uma hidroxila adsorvida neutralizando a estrutura. A diferença de energia livre de dessorção calculada para a dessorção da molécula de água para brucita foi 5,1 kcal/mol e para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  foi 2,5 kcal/mol (Tabela 10).

### 5.2.3. Comparação entre as propostas de formação de hidroxila sobre hidróxidos lamelares

A diferença de energia livre de Gibbs para a reação global para a formação de hidroxila, a partir da dissociação de uma molécula de água sobre a superfície de hidróxidos, pode ser calculada pela soma de todas as energias envolvidas no processo. Para a brucita é 37,5 kcal/mol e 29,7 kcal/mol para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  (Tabela 10). Como o  $\Delta G$  do processo de formação do  $[M(OH)_{2-x}]^+OH_x^-$  é positivo, este composto não será o produto de uma reação deste tipo, mas poderá ser um intermediário da reação de degradação do sarin estudada na subseção 5.4.5.

Se não for considerada a dessorção da molécula de água a energia livre de formação é 32,4 kcal/mol para  $Mg(OH)_2$  e 27,2 kcal/mol para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . Como a diferença de energia livre de Gibbs sem a reação de dessorção é menor, o produto mais estável para a formação de hidroxila a partir da dissociação de água é o  $[M(OH)_{2-x}]^+.xH_2O.OH_x^-$ .

A barreira de reação para a formação de  $OH^-$  a partir da dissociação de  $H_2O$  sobre hidróxidos lamelares com valor de 27,6 kcal/mol para brucita e de 26,8 kcal/mol para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$  é menor do que a barreira de reação para formação de  $OH^-$  a partir dos hidróxidos, 43,2 kcal/mol para brucita e 32,2 kcal/mol para o  $Mg_{2/3}Zn_{1/3}(OH)_2$ . Logo, a reação de formação de  $OH^-$  a partir dos hidróxidos é mais lenta do que a partir da dissociação da molécula de água; portanto, pode-se considerar que a água age como um catalisador da reação.

A substituição de um átomo de magnésio por um de zinco não abaixa

consideravelmente a barreira energética da reação de formação de OH<sup>-</sup> a partir da dissociação da molécula de água sobre os hidróxidos, pois a barreira energética não está relacionada com a formação de água na qual há a participação do átomo de oxigênio da superfície. Entretanto, na reação de formação de OH<sup>-</sup> a partir dos hidróxidos, essa substituição é eficiente para abaixar a barreira da reação, pois neste caso a barreira está relacionada com o movimento da hidroxila oriunda da superfície.

### 5.3. Reação de hidrólise do agente sarin

Como descrito na subseção 1.4, a hidrólise é um dos métodos de desativação do agente neurotóxico sarin formando os subprodutos isopropil metilfosfonato e ácido fluorídrico:



Todas as estruturas envolvidas nesta reação foram otimizadas. A otimização das moléculas foi feita numa caixa de dimensão igual a super-célula de brucita usada para a reação de sarin em brucita. Como as dimensões desta super-célula são grandes, pode-se considerar que as interações entre as moléculas e as moléculas de células vizinhas são desprezíveis.

A Figura 48 mostra a molécula de sarin livre otimizada, e os principais parâmetros geométricos obtidos na otimização comparados com os da literatura estão mostrados nas Tabelas 17 e 18. Os parâmetros calculados no trabalho estão em boa concordância com os parâmetros calculados por Walker *et al.* (WALKER, 2001) usando DFT com bases localizadas gaussianas e por Kaczmarek *et al.* (KACZMAREK, 2004) usando teoria de perturbação de segunda ordem Moller-Plessett.

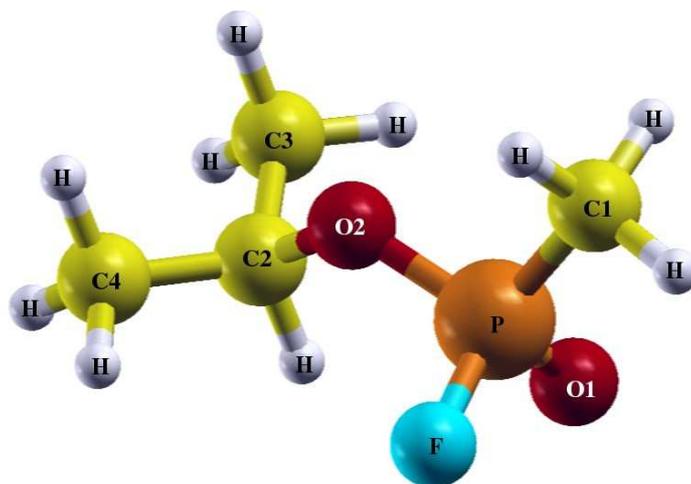


Figura 48 – Estrutura otimizada do sarin.

Tabela 17 – Principais parâmetros geométricos de ligação calculados da molécula de sarin comparados com dados da literatura.

Ligação	Distância de ligação / Å	
	Calculada nesta tese	Calculada <sup>a</sup>
P–C1	1,79	1,78
P–O1	1,48	1,47
P–F	1,62	1,60
P–O2	1,60	1,59
O2–C2	1,48	1,46
H–C2	1,10	1,09
C3–C2	1,52	1,51
C4–C2	1,52	1,52

<sup>a</sup>(WALKER, 2001)

Tabela 18 – Principais parâmetros geométricos de ângulo calculados da molécula de sarin comparados com dados da literatura.

Ângulo	Ângulo de ligação /°	
	Calculada nesta tese	Calculada <sup>a</sup>
P-O2-C2	120,4	120,4
O2-P-O1	117,1	116,5
O2-P-F	102,8	102,8

<sup>a</sup>(KACZMAREK, 2004)

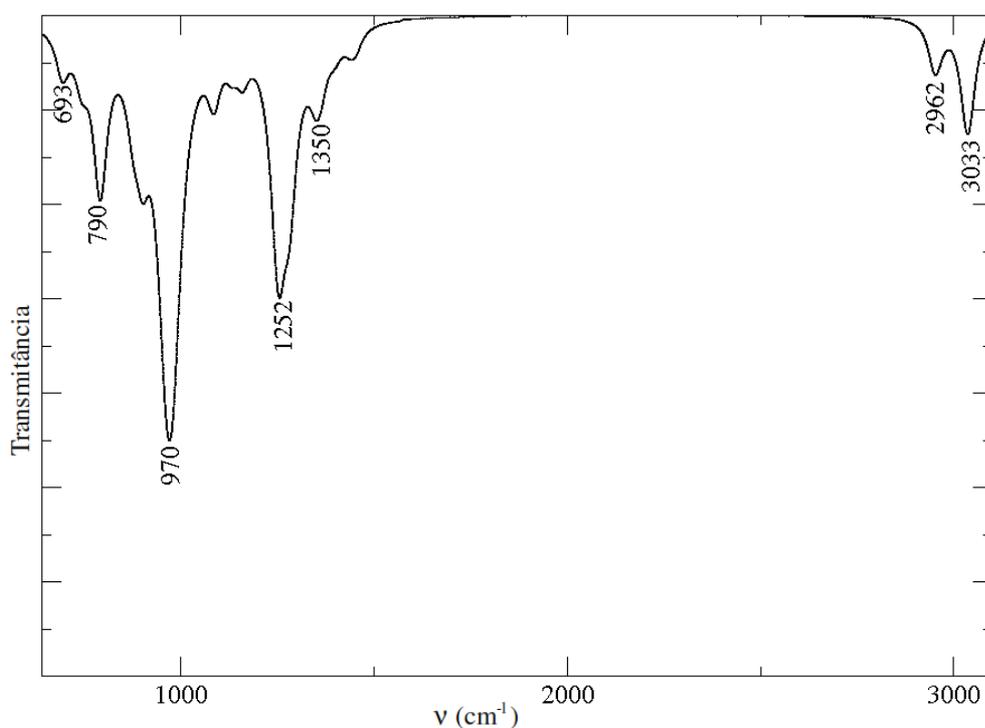


Figura 49 – Espectro infravermelho simulado da molécula de sarin. O espectro mostra bandas entre 640 cm-1 e 3100 cm-1.

O espectro vibracional na região do infravermelho calculado da molécula de sarin está mostrado na Figura 49 e os principais modos de vibração apresentados na Tabela 19. Existe uma boa concordância entre as frequências calculadas no trabalho com as frequências calculadas por Bermudez *et al.* (BERMUDEZ, 2007) e experimentais (MORAVIE, 1989), apesar de alguns modos serem significativamente afetados por interações intermoleculares na

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

fase líquida que não são incluídas no cálculo.

Tabela 19 – Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) na região do infravermelho calculadas e observadas da molécula de sarin.

Modo <sup>a</sup>	Observado (líq.) <sup>b</sup>	Calculado (gás) <sup>c</sup>	Calculado nesta tese (gás)
$\nu_a$ (CH <sub>3</sub> )	2985	3016	3033
$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	2932	2940	2950
$\nu$ (CH)	2878	2970	2962
$\bar{\delta}_a$ (CH <sub>3</sub> ,iPr)	1461	1466	1452
$\bar{\delta}_a$ (PCH <sub>3</sub> )	1419	1434	1425
$\bar{\delta}_s$ (CH <sub>3</sub> ,iPr)	1390	1393	1398
$\bar{\delta}$ (CH)	1351	1342	1350
$\nu$ (P=O)	1277	1255	1252
$\nu$ (C–O)	1014	971	970
$\nu_s$ (C–C–C))	884	861	877
$\nu$ (P–F)	835	815	790
$\nu$ (P–C)	778	740	743
$\nu$ (P–O)	721	695	693

<sup>a</sup>Modos atribuídos por Moravie *et al.* (MORAVIE, 1989) citado por Bermudez (BERMUDEZ, 2007).  $\nu$  = estiramento;  $\bar{\delta}$  = deformação angular; a = assimétrico; s = simétrico; iPr refere-se ao grupo isopropil e  $\nu_a$  e  $\nu_s$  são modos do grupo isopropil. <sup>b</sup> (MORAVIE, 1989). <sup>c</sup> (BERMUDEZ, 2007).

As maiores diferenças são verificadas nos modos vibracionais referentes a grupos que contém o átomo de hidrogênio; isto pode está relacionado a não inclusão do tratamento da anarmonicidade no cálculo, especialmente importante para átomos leves. A banda em  $693 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação P–O, o estiramento da ligação P–F aparece em  $790 \text{ cm}^{-1}$ , a banda em  $970 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação C–O e em  $1252 \text{ cm}^{-1}$  o

estiramento da ligação P=O. A banda em  $2962\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento do grupo CH e em  $3033\text{ cm}^{-1}$  é corresponde ao estiramento assimétrico do  $\text{CH}_3$ .

A molécula do subproduto isopropil metilfosfonato é mostrada na Figura 50, e as Tabelas 20 e 21 exibem os principais parâmetros geométricos otimizados.

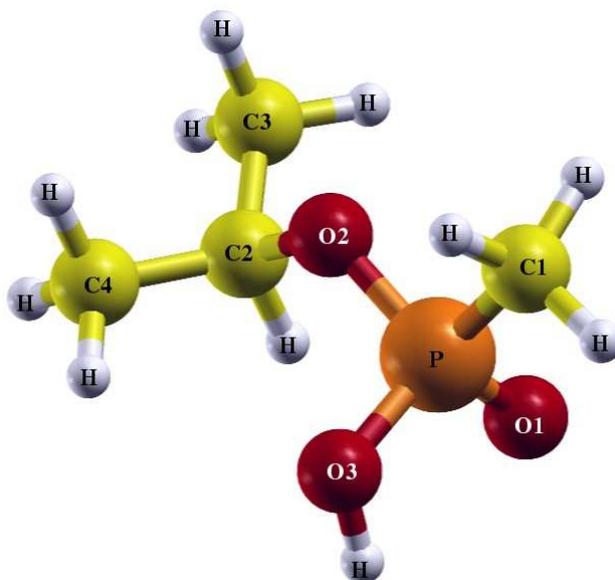


Figura 50 – Estrutura otimizada do isopropil metilfosfonato.

Tabela 20 – Principais parâmetros geométricos de ligação calculados da molécula de isopropil metilfosfonato.

Ligação	Distância de ligação /Å
P–C1	1,80
P–O1	1,49
P–O3	1,64
P–O2	1,61
O2–C2	1,47
H–C2	1,10
C3–C2	1,52
C4–C2	1,52

Tabela 21 – Principais parâmetros geométricos de ângulo calculados da molécula de isopropil metilfosfonato.

Ângulo	Ângulo de ligação /°
P–O2–C2	119,99
O2–P–O1	116,76
O2–P–O3	104,58

A Figura 51 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho calculado da molécula de isopropil metilfosfonato e os principais modos de vibração estão dispostos na Tabela 22.

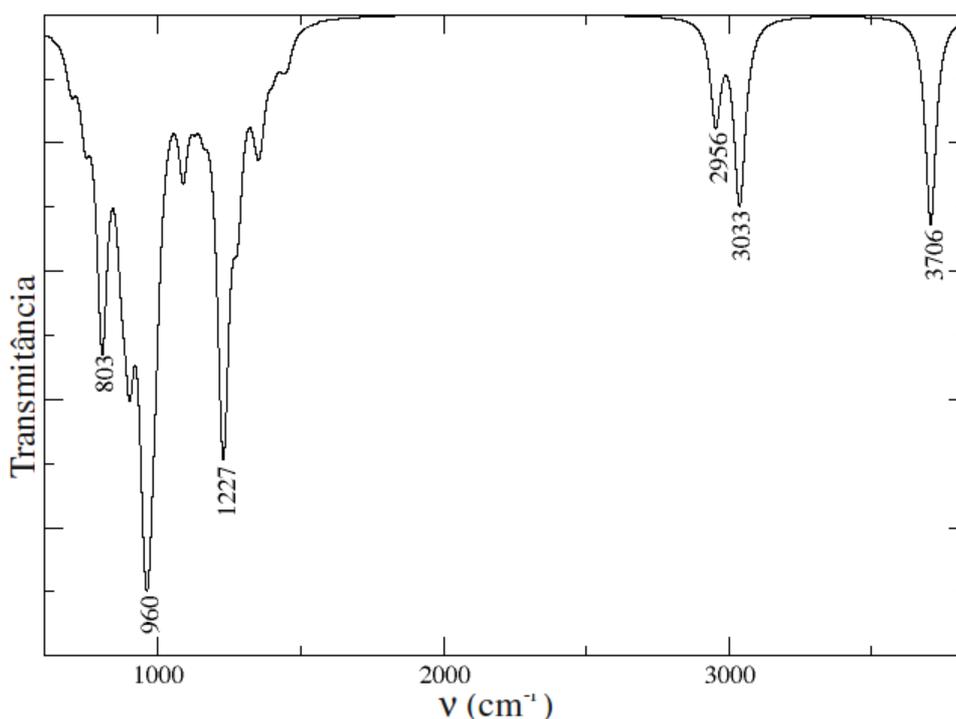


Figura 51 – Espectro infravermelho simulado da molécula de isopropil metilfosfonato. O espectro mostra bandas entre  $640\text{ cm}^{-1}$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$ .

A banda em  $3706\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento do grupo OH, o estiramento assimétrico do grupo  $\text{CH}_3$  aparece em  $3033\text{ cm}^{-1}$  e o simétrico em  $2956\text{ cm}^{-1}$ , a banda em

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

1227  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação P=O. A banda intensa em 960  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação C–O e em 803  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação P–OH.

Tabela 22 – Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) na região do infravermelho calculadas da molécula de isopropil metilfosfonato.

Modo <sup>a</sup>	Calculado nesta tese
$\nu$ (OH)	3706
$\nu_a$ (CH <sub>3</sub> )	3033
$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	2956
$\nu$ (CH)	2949
$\delta_a$ (CH <sub>3</sub> ,iPr)	1453
$\delta_a$ (PCH <sub>3</sub> )	1424
$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> ,iPr)	1399
$\delta$ (CH)	1349
$\nu$ (P=O)	1227
$\nu$ (C–O)	960
$\nu_s$ (C–C–C))	873
$\nu$ (P–OH)	803
$\nu$ (P–C)	744
$\delta$ (P–O)	694

<sup>a</sup>Modos atribuídos por Moravie et al. (MORAVIE, 1989) citado por Bermudez (BERMUDEZ, 2007).  $\nu$  = estiramento;  $\delta$  = deformação angular; a = assimétrico; s = simétrico; iPr refere-se ao grupo isopropil e  $\nu_a$  e  $\nu_s$  são modos do grupo isopropil.

A diferença de energia livre de Gibbs calculada para a reação de hidrólise do sarin foi -2,7 kcal/mol. Este resultado mostra que a reação de hidrólise do sarin é espontânea e que, concordante com a literatura, a hidrólise pode ser um dos métodos para degradar o GB.

#### 5.4. Desativação do agente neurotóxico sarin utilizando a brucita

#### 5.4.1. Adsorção da molécula de sarin sobre a superfície do Mg(OH)<sub>2</sub>

A primeira interação da molécula de sarin com a superfície da brucita se dá pela adsorção. As estruturas otimizadas da molécula de sarin interagindo com a superfície da brucita por meio dos átomos de flúor e oxigênio são mostradas nas Figuras 52 e 53 e alguns parâmetros geométricos são apresentados na Tabela 23.

Os resultados mostram que existe uma fraca interação entre a molécula de sarin e a superfície da brucita, a distância F–H<sub>b</sub> é 2,41 Å e a distância O–H<sub>b</sub> é 2,27 Å (Tabela 23). Esta fraca interação indica que a molécula de sarin está fisissorvida sobre a superfície da brucita. Isto é confirmado pelo resultado do cálculo da diferença de densidade eletrônica (não apresentado), onde não foi observada nenhuma transferência de carga entre a molécula de sarin e a superfície da brucita. Outro resultado indicativo da fisissorção são as distâncias P–F igual a 1,62 Å e P–O igual a 1,48 Å, na adsorção permanecem iguais às da molécula livre, e as distâncias O<sub>L</sub>–Mg<sub>1</sub> = O<sub>L</sub>–Mg<sub>2</sub> = O<sub>L</sub>–Mg<sub>3</sub> iguais a 2,07 Å (Tabela 23) que são praticamente iguais às da superfície limpa.

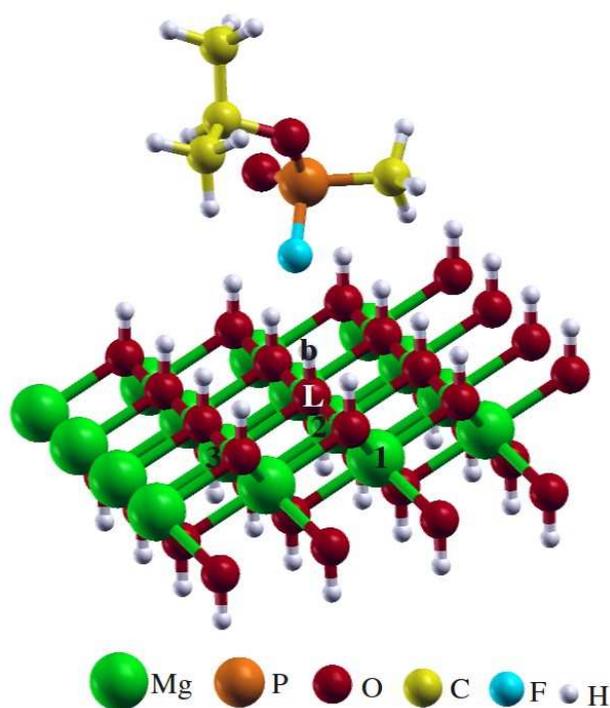


Figura 52 – Molécula de sarin adsorvida sobre a superfície da brucita interagindo via o átomo de flúor.

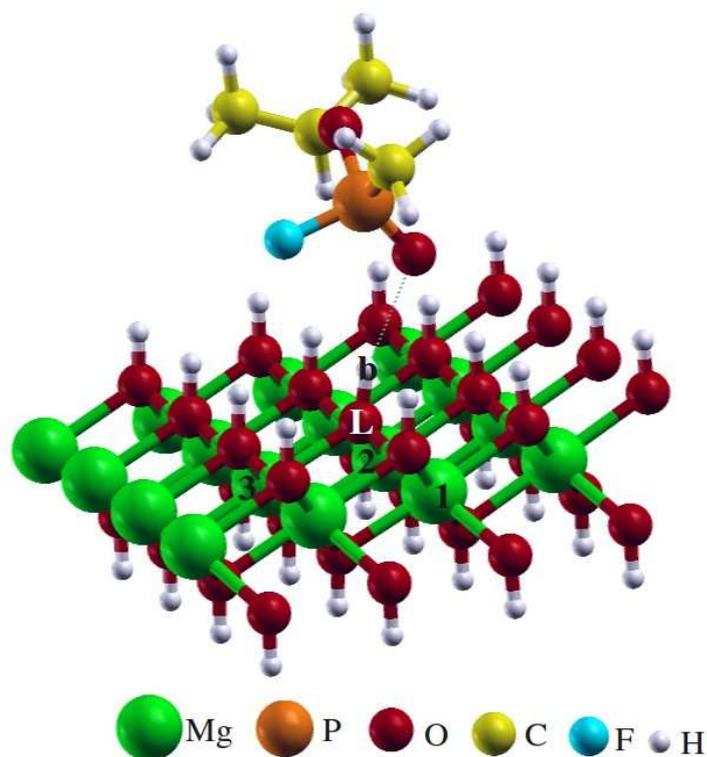


Figura 53 – Molécula de sarin adsorvida sobre a superfície da brucita interagindo via o átomo de oxigênio.

Tabela 23 – Alguns parâmetros geométricos associados a adsorção da molécula de sarin sobre a superfície da brucita.

Estrutura	P-F/Å	P-O/Å	F-H <sub>b</sub> /Å	O-H <sub>b</sub> /Å	O <sub>L</sub> -H <sub>b</sub> /Å	O <sub>L</sub> -Mg/Å
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> PF	1,62	1,48	-	-	-	-
Mg(OH) <sub>2</sub> ...xC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> PF via F	1,62	1,48	2,41	3,78	0,97	2,07
Mg(OH) <sub>2</sub> ...xC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> PF via O	1,62	1,48	3,03	2,27	0,97	2,07
Mg(OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,97	2,08

A análise da Figura 54 e dos dados da Tabela 24 confirma a fraca interação entre a molécula de sarin e a superfície da brucita, pois as bandas referentes aos modos vibracionais das principais ligações da molécula de sarin envolvidas na adsorção sofrem pequenos deslocamentos com relação a molécula livre. As bandas referente aos estiramentos das ligações P-F e P=O, no sarin adsorvido via o átomo de flúor e via o átomo de oxigênio em

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

785  $\text{cm}^{-1}$  e 1249  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, sofrem um deslocamento para baixas frequências na molécula adsorvida se comparadas com a molécula livre. A diferença é de -5  $\text{cm}^{-1}$  para o sarin adsorvido via o átomo de flúor e -3  $\text{cm}^{-1}$  para o sarin adsorvido via o átomo de oxigênio. As outras bandas sofrem um pequeno desvio para frequências altas.

Tabela 24 – Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) na região do infravermelho calculadas para sarin adsorvido sobre a superfície da brucita.

Modo <sup>a</sup>	sarin livre	sarin adsorvido	
		via F	via O
$\nu_a(\text{CH}_3)$	3033	3033	3034
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2950	2952	2953
$\nu(\text{CH})$	2962	2957	2958
$\delta_a(\text{CH}_3, \text{iPr})$	1452	1452	1453
$\delta_a(\text{PCH}_3)$	1425	1426	1425
$\delta_s(\text{CH}_3, \text{iPr})$	1398	1400	1400
$\delta(\text{CH})$	1350	1352	1352
$\nu(\text{P=O})$	1252	1255	1249
$\nu(\text{C-O})$	970	972	973
$\nu_s(\text{C-C-C})$	877	881	881
$\nu(\text{P-F})$	790	785	792
$\nu(\text{P-C})$	743	743	745
$\nu(\text{P-O})$	693	696	693

<sup>a</sup>Modos atribuídos por Moravie et al. (MORAVIE, 1989) citado por Bermudez (BERMUDEZ, 2007).  $\nu$  = estiramento;  $\delta$  = deformação angular; a = assimétrico; s = simétrico; iPr refere-se ao grupo isopropil e  $\nu_a$  e  $\nu_s$  são modos do grupo isopropil.

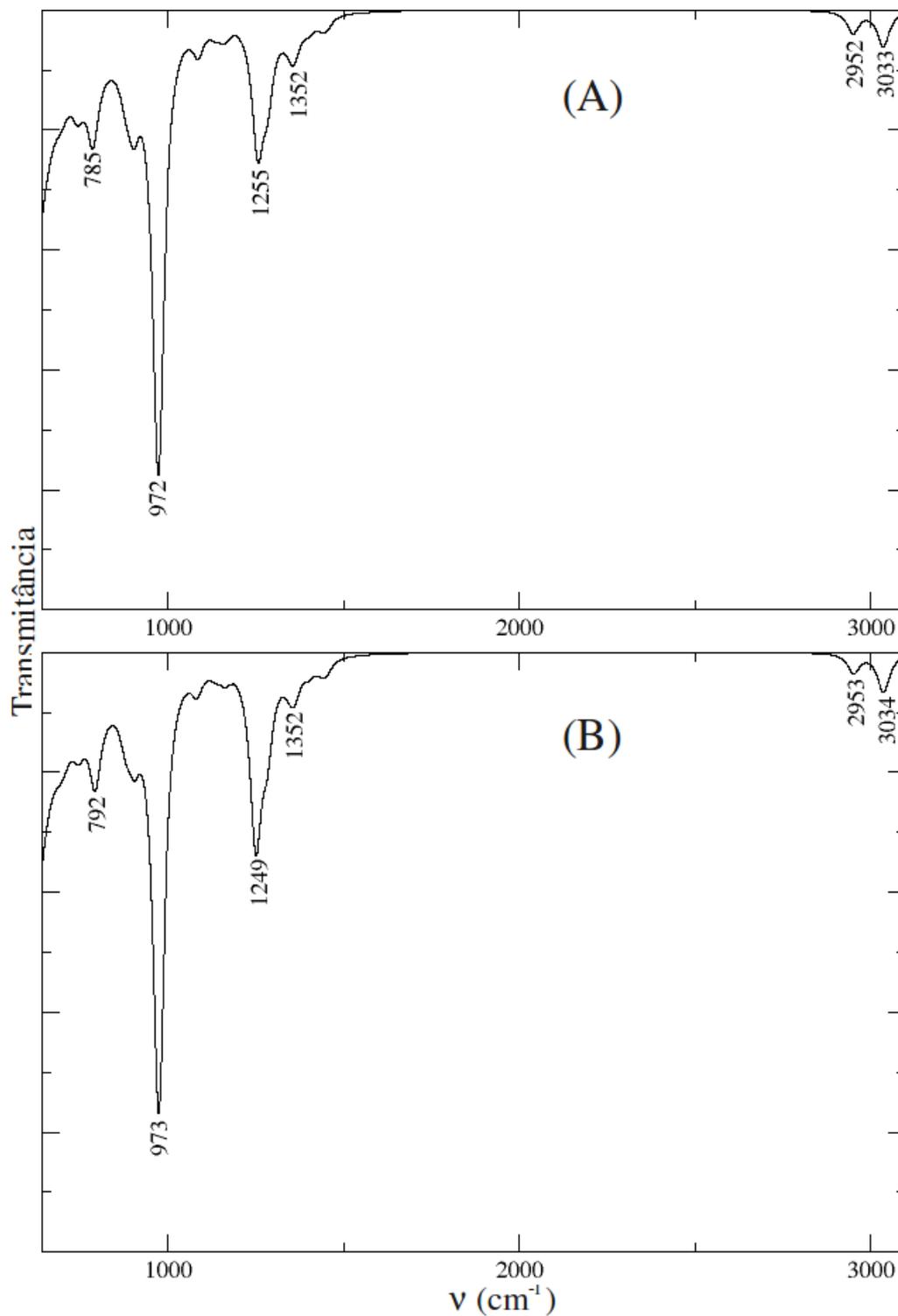


Figura 54 – Espectro infravermelho simulado da molécula de sarin adsorvida sobre a superfície da brucita. (A) sarin adsorvido via o átomo de flúor (B) sarin adsorvido via o átomo de oxigênio. O espectro mostra bandas entre  $640 \text{ cm}^{-1}$  e  $3100 \text{ cm}^{-1}$ .

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

A diferença de energia livre de Gibbs de adsorção da molécula de sarin sobre a superfície da brucita foi de 5,9 kcal/mol para a adsorção via o átomo de flúor e de 4,9 kcal/mol para adsorção via o átomo de oxigênio. Apesar da entalpia de formação dos sistemas adsorvidos, -5,1 kcal/mol (adsorção via o átomo de flúor) e -5,3 kcal/mol (adsorção via o átomo de oxigênio) ser negativa, o valor do termo -ST igual a 11,0 kcal/mol e 10,3 kcal/mol (Tabela 25) para a adsorção via o átomo de flúor e via o átomo de oxigênio, respectivamente, é maior, contribuindo, desta forma, mais para o valor da diferença de energia livre de Gibbs.

Tabela 25 – Energias envolvidas nos processos de adsorção via o átomo de flúor e via o átomo de oxigênio.

Energias/kcalmol <sup>-1</sup>	Estrutura	
	Mg(OH) <sub>2</sub> ...xC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> PF via F	Mg(OH) <sub>2</sub> ...xC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> PF via O
E	-0,9	-1,2
ZPE	-4,4	-4,5
-TS	11,0	10,3
H	-5,1	-5,3
U	-4,5	-4,8
A	6,5	5,5
G	5,9	4,9

#### 5.4.2. Formação do intermediário [Mg(OH)<sub>2-x</sub>]<sup>+</sup>F<sub>x</sub><sup>-</sup>...xC<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>P

O átomo de oxigênio da hidroxila O<sub>L</sub>H<sub>a</sub> ataca a molécula de sarin adsorvida na superfície da brucita rompendo a ligação P-F e formando a ligação P-O<sub>L</sub>, resultando numa molécula de isopropil metilfosfonato e fluoreto adsorvidos na superfície da brucita carregada positivamente. A estrutura do intermediário formado, [Mg(OH)<sub>2-x</sub>]<sup>+</sup>F<sub>x</sub><sup>-</sup>...xC<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>P, é mostrada na Figura 55. Como a diferença de interação com a superfície da brucita na adsorção via o átomo de flúor e via o átomo de oxigênio é muito pequena, no estudo da degradação do sarin, rompendo a ligação P-F, foi utilizada a estrutura da molécula de sarin adsorvida via o átomo de flúor.

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

As distâncias P-F, O<sub>L</sub>-P e F-H<sub>b</sub> na molécula de sarin adsorvida eram 1,62 Å, 4,50 Å e 2,41 Å, respectivamente, depois da dissociação da molécula, no intermediário [Mg(OH)<sub>2-x</sub>]<sup>+</sup>F<sub>x</sub><sup>-</sup>...xC<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>P, tornaram-se 3,34 Å, 1,58 Å e 1,24 Å (Tabela 26).

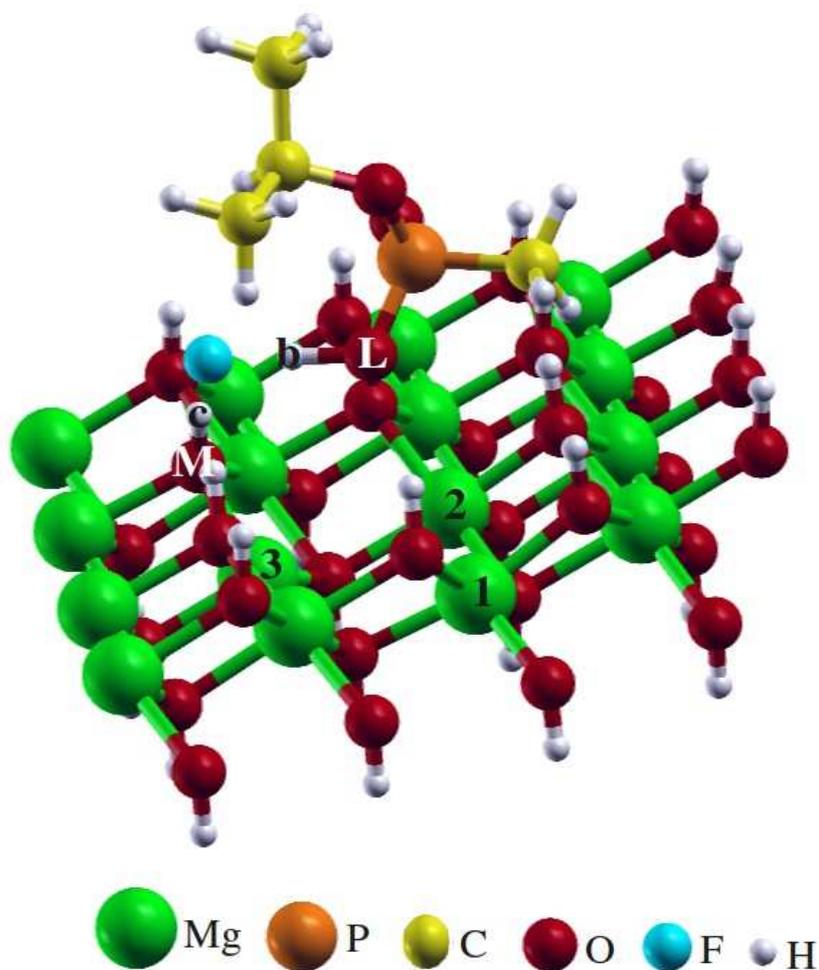


Figura 55 – Estrutura do intermediário [Mg(OH)<sub>2-x</sub>]<sup>+</sup>F<sub>x</sub><sup>-</sup>...xC<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>P. Esta estrutura é formada pela adsorção da molécula de isopropil metilfosfonato e de fluoreto sobre a superfície da brucita carregada positivamente.

A diferença de energia livre de Gibbs calculada para a formação do intermediário [Mg(OH)<sub>2-x</sub>]<sup>+</sup>F<sub>x</sub><sup>-</sup>...xC<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>P foi de -0,5 kcal/mol. Este resultado mostra que a quebra da ligação P-F e posterior formação da molécula de isopropil metilfosfonato é um processo

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

espontâneo.

O resultado do caminho de menor energia para a formação do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  é disposto na Figura 56. A energia de ativação a partir do  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PF}$  para o  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  é obtida como a diferença da energia entre o estado de transição e o reagente  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PF}$ . O valor computado para a reação direta foi de 32,6 kcal/mol. Para a reação inversa foi computada uma barreira de 33,1 kcal/mol; esta barreira foi calculada pela diferença entre o estado de transição e o produto  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ .

Tabela 26 – Alguns parâmetros geométricos associados à dissociação da molécula de sarin sobre a superfície da brucita. ET1 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ .

Estrutura	P-F/Å	F-H <sub>b</sub> /Å	O <sub>L</sub> -P/Å	O <sub>L</sub> -H <sub>b</sub> /Å
$\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PF}$	1,62	2,41	4,50	0,97
ET1	1,74	1,92	1,94	0,98
$[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	3,34	1,24	1,58	1,15

Tabela 27 – Alguns parâmetros geométricos associados às modificações na estrutura da superfície da brucita durante a reação com sarin. ET1 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ .

Estrutura	O <sub>L</sub> -Mg <sub>1</sub> /Å	O <sub>L</sub> -Mg <sub>2</sub> /Å	O <sub>L</sub> -Mg <sub>3</sub> /Å
$\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PF}$	2,07	2,07	2,08
ET1	2,43	2,81	3,06
$[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	3,84	4,29	4,01

No cálculo de frequência vibracional para o estado de transição foi obtida apenas uma frequência imaginária com o número de onda de  $111,6i \text{ cm}^{-1}$  relacionada com o movimento do

núcleo da hidroxila  $O_LH_a$  em direção ao átomo de fósforo e o movimento do núcleo do flúor em direção a posição dele no intermediário  $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$  (Figura 55). A distância P–F aumenta de 1,62 Å no composto  $Mg(OH)_{2-x} \dots xC_4H_{10}O_2PF$  para 1,74 Å no estado de transição e a distância P– $O_L$  diminui de 4,50 Å no  $Mg(OH)_{2-x} \dots xC_4H_{10}O_2PF$  para 1,94 Å no estado de transição (Tabela 26). No estado de transição as ligações  $O_L-Mg_1$ ,  $O_L-Mg_2$  e  $O_L-Mg_3$  são rompidas, nesta estrutura essas distâncias são 2,43 Å, 2,81 Å e 3,06 Å (Tabela 27), respectivamente.

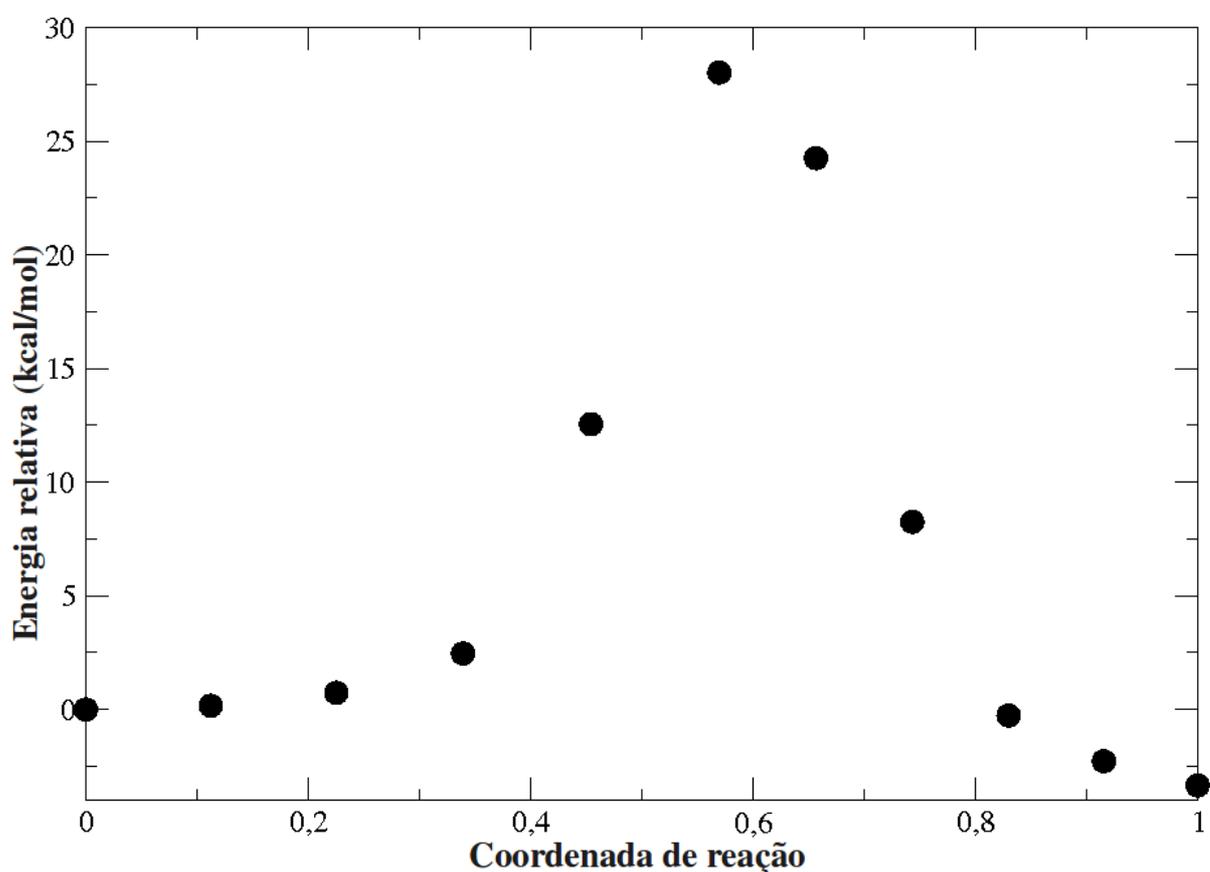


Figura 56 – Caminho de menor energia calculado para reação de formação do intermediário  $[Mg(OH)_{2-x}]^+F_x^- \dots xC_4H_{11}O_3P$ . Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.

A partir do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  dois outros intermediários podem ser formados. O intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ , formado pela migração do fluoreto adsorvido na superfície da brucita para a vacância deixada pela hidroxila  $\text{O}_L\text{H}_b$  e o intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$  formado pelo ataque do átomo de oxigênio da hidroxila  $\text{O}_M\text{H}_c$  ao átomo de hidrogênio  $\text{H}_b$ . A formação dos dois intermediários será discutida a seguir.

### 5.4.3. Formação do intermediário $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$

O fluoreto adsorvido na superfície da brucita no intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  migra para a vacância deixada pela hidroxila  $\text{O}_L\text{H}_b$  formando o intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  disposto na Figura 57. A estrutura deste intermediário é formada pela molécula de isopropil metilfosfonato adsorvida sobre a superfície do composto  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ . As distâncias  $\text{F}-\text{H}_b$ ,  $\text{F}-\text{Mg}_1$ ,  $\text{F}-\text{Mg}_2$  e  $\text{F}-\text{Mg}_3$  no intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  eram, respectivamente, 1,24 Å, 5,22 Å, 5,25 Å e 3,56 Å, no intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  passaram para 1,50 Å, 2,15 Å, 2,14 Å e 2,13 Å (Tabelas 28 e 29), nesta ordem.

Tabela 28 – Alguns parâmetros geométricos associados a formação do intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  a partir do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . ET2 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ .

Estrutura	P-F/Å	F-H <sub>b</sub> /Å	O <sub>L</sub> -P/Å	O <sub>L</sub> -H <sub>b</sub> /Å
$[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	3,34	1,24	1,58	1,15
ET2	3,17	1,20	1,58	1,15
$\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x\dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	3,58	1,50	1,60	1,03

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Tabela 29 – Alguns parâmetros geométricos associados às modificações na estrutura da superfície da brucita durante a incorporação de fluoreto na estrutura lamelar. ET2 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ .

Estrutura	F-Mg <sub>1</sub> /Å	F-Mg <sub>2</sub> /Å	F-Mg <sub>3</sub> /Å
$[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	5,22	5,25	3,56
ET2	4,04	4,06	2,79
$\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	2,15	2,14	2,13
$\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$	2,08	2,08	2,08

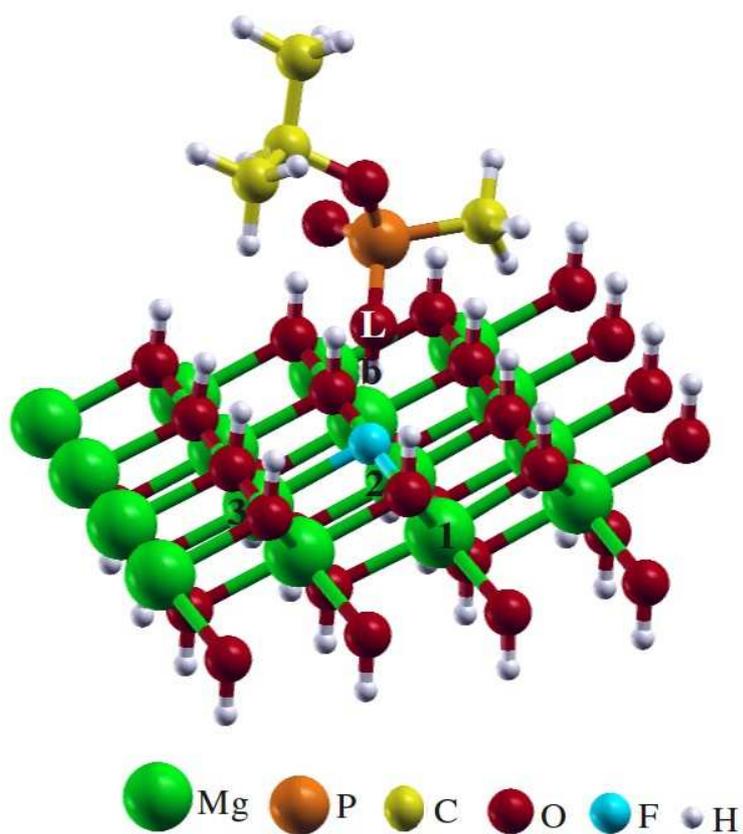


Figura 57 – Intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . Esta estrutura é formada pela a adsorção de uma molécula de isopropil metilfosfonato sobre a superfície do composto  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ .

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

A diferença de energia livre de Gibbs de formação do intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  obtida foi de -27,0 kcal/mol. Este valor mostra que a formação do composto  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  com uma molécula de isopropil metilfosfonato adsorvida sobre sua superfície é um processo espontâneo.

O resultado do caminho de menor energia para a formação do intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  é mostrado na Figura 58. A barreira energética da reação direta do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  para o intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  foi de 5,6 kcal/mol e foi encontrada pela diferença entre o estado de transição e o reagente  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . A barreira para a reação inversa foi de 32,6 kcal/mol, esta barreira foi calculada pela diferença entre o estado de transição e o produto  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ .

No cálculo de frequência vibracional para o estado de transição foi obtida apenas uma frequência imaginária com o número de onda de  $108,7i \text{ cm}^{-1}$  relacionada com o movimento do núcleo do átomo de flúor em direção a vacância deixada pela hidroxila  $\text{O}_L-\text{H}_b$ . As distâncias  $\text{F}-\text{H}_b$ ,  $\text{F}-\text{Mg}_1$ ,  $\text{F}-\text{Mg}_2$ ,  $\text{F}-\text{Mg}_3$  diminuem de 1,24 Å, 5,22 Å, 5,25 Å e 3,56 Å no composto  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  para 1,20 Å, 4,04 Å, 4,06 Å e 2,79 Å no estado de transição (Tabelas 28 e 29).

Fazendo a dessorção da molécula isopropil metilfosfonato adsorvida no intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  obtém-se a molécula de isopropil metilfosfonato e o composto  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$  livres. A diferença de energia livre de Gibbs de dessorção calculada foi de 1,9 kcal/mol.

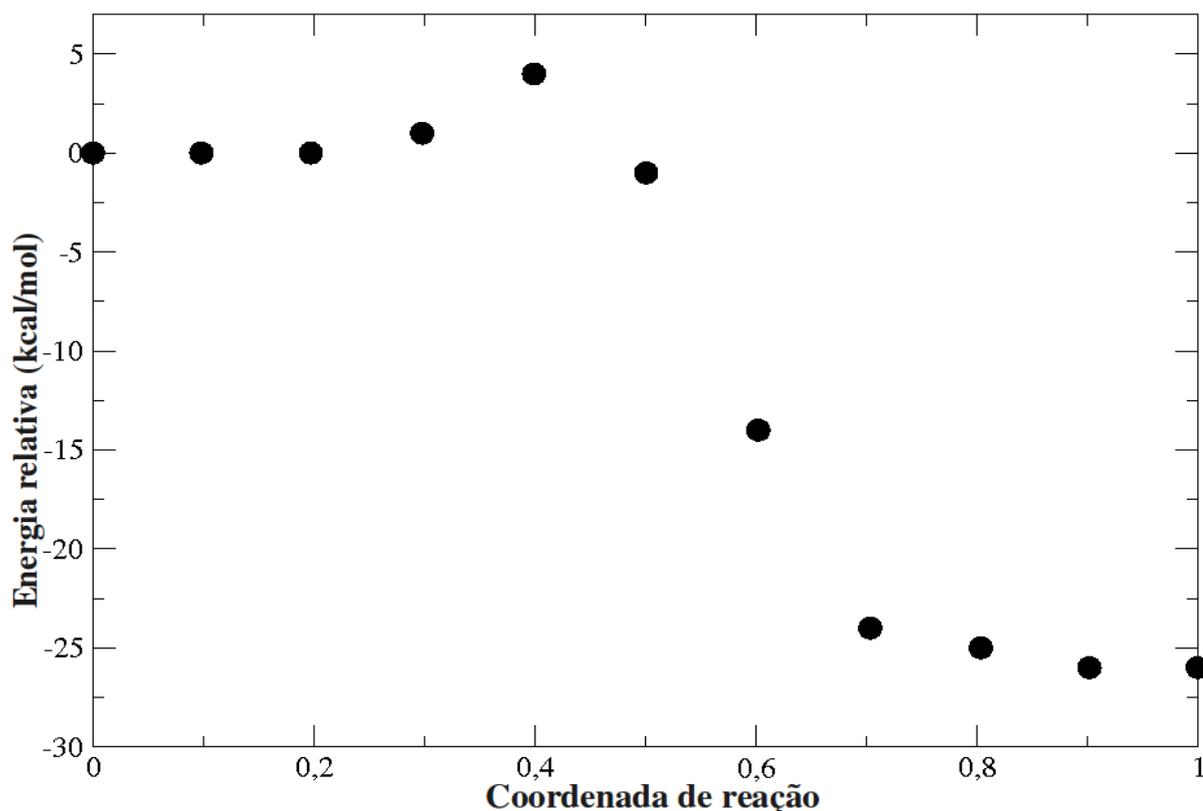


Figura 58 – Caminho de menor energia calculado para reação de formação do intermediário  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . Onze imagens foram computadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde a diferença de energia entre cada imagem e o reagente.

#### 5.4.4. Formação do intermediário $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PHF}$

O intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P} \dots \text{HF}$  é formado pelo ataque do átomo de oxigênio da hidroxila  $\text{O}_\text{M}\text{H}_\text{c}$  ao átomo de hidrogênio  $\text{H}_\text{b}$  no intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  com posterior reconstituição das ligações  $\text{O}_\text{L}-\text{Mg}_1$ ,  $\text{O}_\text{L}-\text{Mg}_2$  e  $\text{O}_\text{L}-\text{Mg}_3$  como mostra a Figura 59. As distâncias das ligações  $\text{O}_\text{M}-\text{H}_\text{b}$ ,  $\text{O}_\text{M}-\text{H}_\text{c}$  e  $\text{F}-\text{H}_\text{c}$  no intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots x\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  eram 3,13 Å, 0,98 Å e 1,74 Å, nesta ordem, tornaram-se 1,00 Å, 1,16 Å e 1,23 Å (Tabela 30), respectivamente, no intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:x\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P} \dots \text{HF}$ . As distâncias das ligações  $\text{O}_\text{L}-\text{Mg}_1$ ,  $\text{O}_\text{L}-\text{Mg}_2$  e  $\text{O}_\text{L}-\text{Mg}_3$ , neste intermediário, são 2,21 Å, 2,47 Å e 2,28 Å (Tabela 31).

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

A diferença de energia livre de Gibbs de formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$  obtida foi de -14,9 kcal/mol. Este valor mostra que a formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$  a partir do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  é um processo espontâneo.

Tabela 30 – Alguns parâmetros geométricos associados à formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$  a partir do intermediário  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$ . ET3 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$ .

Estrutura	$\text{O}_M\text{-H}_c/\text{Å}$	$\text{O}_M\text{-H}_b/\text{Å}$	$\text{F-H}_c/\text{Å}$	$\text{O}_L\text{-P}/\text{Å}$
$[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	0,98	3,13	1,74	1,58
ET3	1,01	2,10	1,57	1,62
$\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$	1,16	1,00	1,23	1,55
$\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$	0,97	-	-	1,55

Tabela 31 – Alguns parâmetros geométricos associados às modificações na estrutura da superfície da brucita durante a formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$ . ET3 corresponde ao estado de transição da reação de formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$ .

Estrutura	$\text{O}_L\text{-Mg}_1/\text{Å}$	$\text{O}_L\text{-Mg}_2/\text{Å}$	$\text{O}_L\text{-Mg}_3/\text{Å}$
$[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$	5,22	5,25	3,56
ET3	3,37	3,19	4,79
$\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$	2,21	2,47	2,28
$\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$	2,26	2,42	2,34

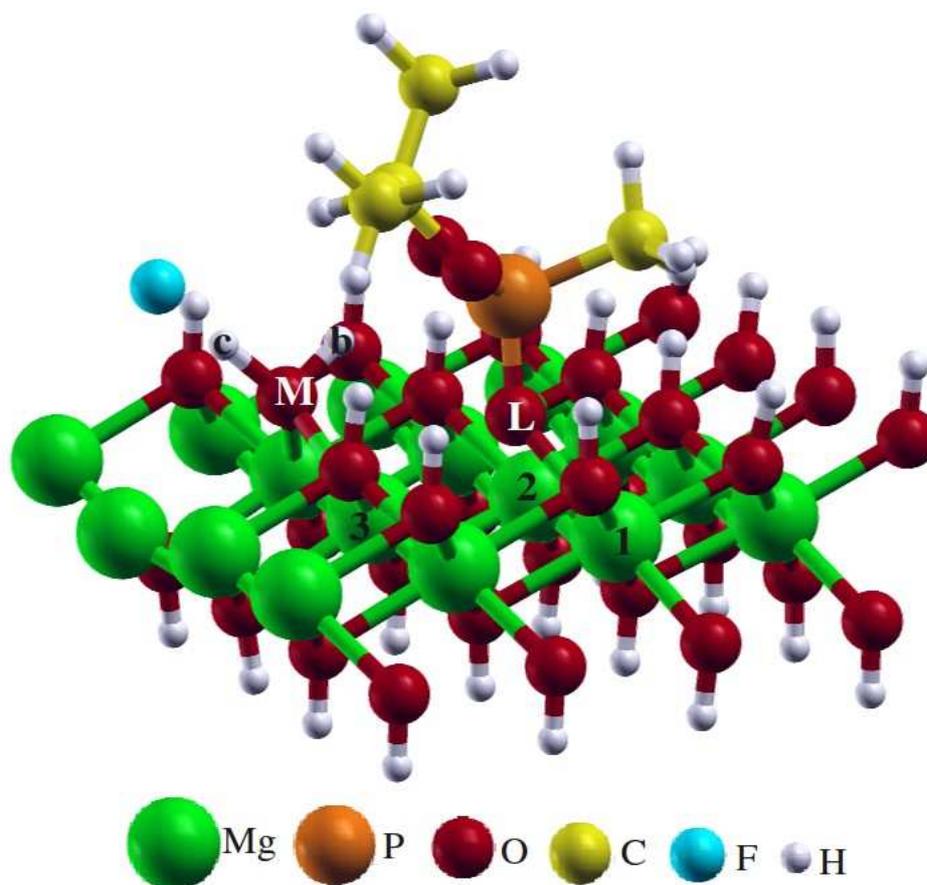


Figura 59 – Estrutura do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$ .

O resultado do caminho de menor energia para a formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$  é mostrado na Figura 60. A barreira energética da reação direta de formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$  foi de 16,1 kcal/mol e para a reação inversa foi de 31,1 kcal/mol. Essas barreiras foram encontradas, respectivamente, pela diferença entre o ponto de sela e o reagente  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^- \dots \text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  e o ponto de sela e o produto  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$ .

No cálculo de frequência vibracional para o estado de transição foi obtida apenas uma frequência imaginária com número de onda de  $137,6i \text{ cm}^{-1}$  relacionada em maior proporção ao deslocamento do núcleo do átomo de hidrogênio  $\text{H}_b$  em direção à formação da ligação  $\text{O}_M-\text{H}_b$  e em menor proporção ao deslocamento do núcleo do átomo de fluoreto em direção a posição

dele no intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$  (Figura 59). A distância  $\text{O}_\text{M}-\text{H}_\text{c}$  aumenta de 0,98 Å no composto  $[\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}]^+\text{F}_x^-\dots\text{x}\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$  para 1,01 Å no estado de transição e, as distâncias  $\text{O}_\text{M}-\text{H}_\text{b}$ ,  $\text{F}-\text{H}_\text{c}$  diminuem de 3,13 Å, 1,74 Å para 2,10 Å e 1,57 Å (Tabela 30).

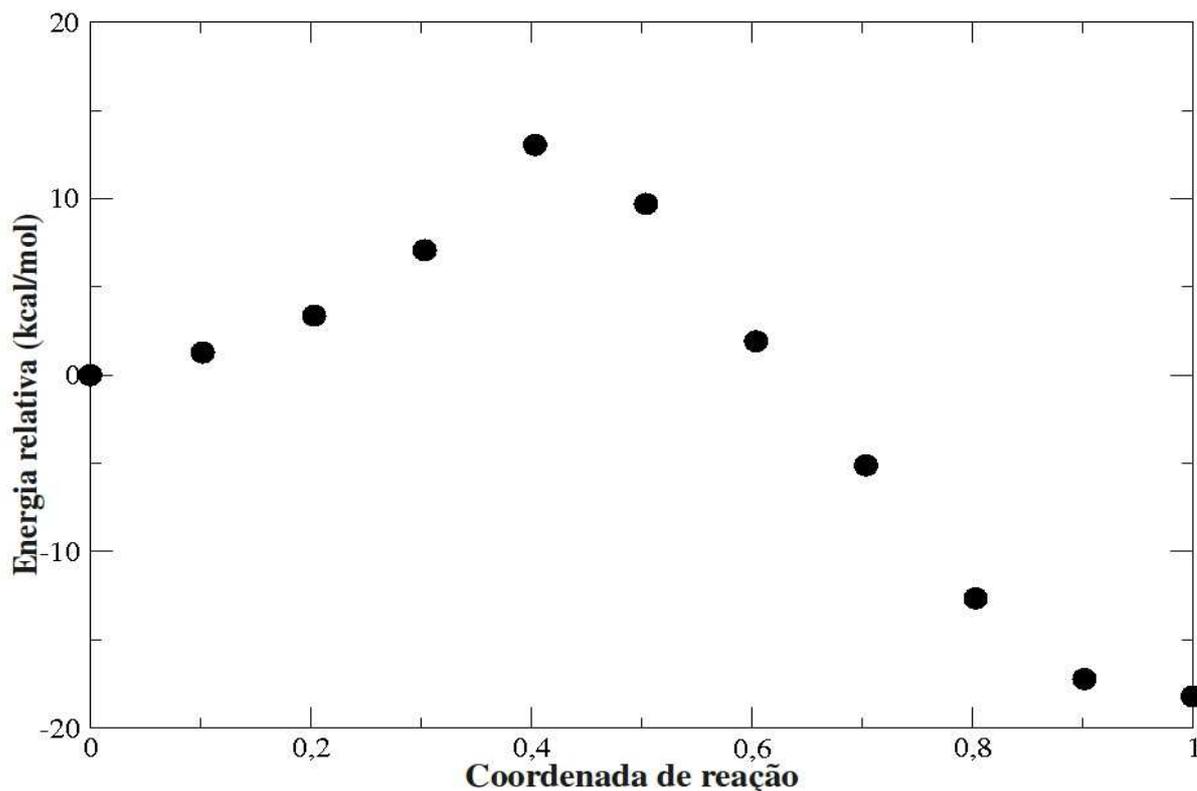


Figura 60 – Caminho de menor energia calculado para reação de formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$ . Onze imagens foram calculadas ao longo do caminho. A energia relativa corresponde à diferença de energia entre cada imagem e o reagente.

O cálculo da dessorção da molécula de HF no intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$  resulta no intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$  mostrado na Figura 61. As distâncias  $\text{O}_\text{L}-\text{Mg}_1$ ,  $\text{O}_\text{L}-\text{Mg}_2$  e  $\text{O}_\text{L}-\text{Mg}_3$  são 2,26 Å, 2,42 Å, 2,34 Å (Tabela 31).

A diferença de energia livre de Gibbs de formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$  calculada foi de -5,0 kcal/mol. Este valor mostra que a formação do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$  a partir do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}\dots\text{HF}$  é

um processo espontâneo.

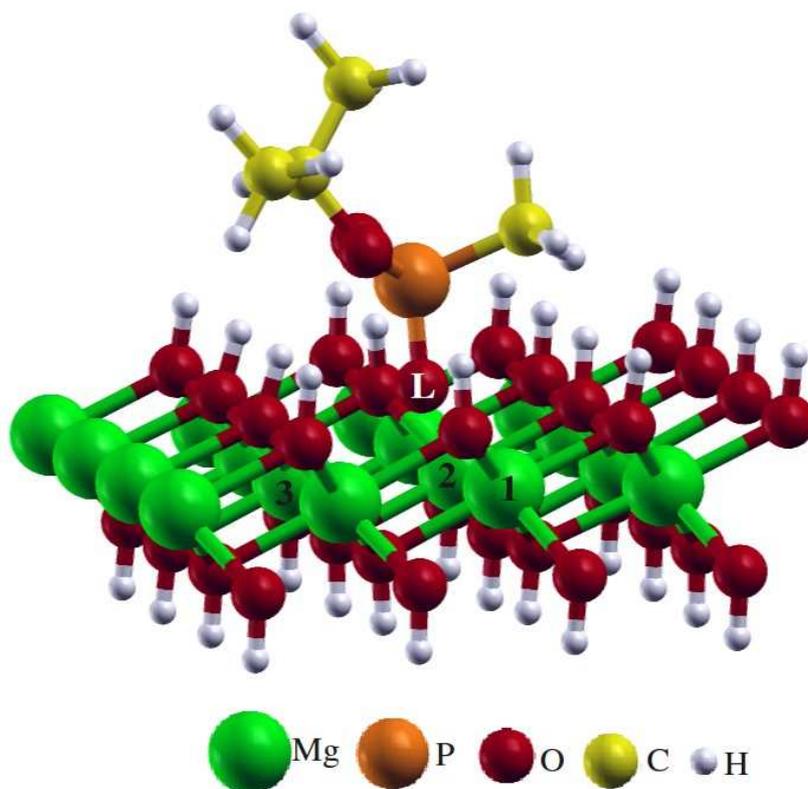


Figura 61 – Estrutura do intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x}:\text{x}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$ .

#### 5.4.5. Hipóteses de mecanismos para a degradação da molécula de sarin utilizando a brucita

Baseado nas estruturas obtidas para a dissociação e quimissorção da molécula de sarin relatadas nas subseções 5.4.1, 5.4.2, 5.4.3, 5.4.4 e nos resultados encontrados para a hidrólise do sarin na subseção 5.3, observa-se que podem existir duas reação de desativação do agente sarin utilizando a brucita. A primeira reação é a hidrólise do sarin (reação 1), na qual a brucita pode participar como um catalisador, e a outra é a degradação do sarin utilizando a própria brucita (reação 2).

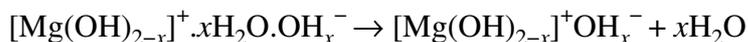
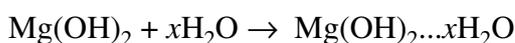


## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

A diferença de energia livre de Gibbs para a reação de hidrólise foi de -2,7 kcal/mol e para a desativação utilizando a brucita foi de -19,8 kcal/mol. Ao comparar os valores da diferença de energia de Gibbs das duas reações nota-se que a desativação do agente neurotóxico sarin utilizando a brucita é termodinamicamente muito mais favorável do que a reação de hidrólise.

Algumas hipóteses, mostradas abaixo, para o mecanismo das duas reações foram propostas. A construção dos mecanismos foram baseados nas estruturas obtidas para a dissociação e quimissorção da molécula de sarin (subseções 5.4.1, 5.4.2, 5.4.3, 5.4.4) e nos resultados encontrados nas subseções 5.1, nas quais o composto  $\text{Mg(OH)}_{2-x}\text{F}_x$  é o produto final da reação entre o  $\text{Mg(OH)}_2$  e  $\text{F}^-$ , e 5.2, nas quais o composto  $[\text{Mg(OH)}_{2-x}]^+\text{OH}_x^-$  pode ser um intermediário da reação.

Hipótese 1:



Na qual as três primeiras reações são os resultados obtidos na subseção 5.2.2 e a quarta reação seria o ataque da hidroxila livre à molécula de sarin, formando uma molécula de isopropil metilfosfonato e o composto  $\text{Mg(OH)}_{2-x}\text{F}_x$ . O  $\Delta G$  da reação global é de -19,8 kcal/mol. A Figura 62 mostra o esquema deste mecanismo.

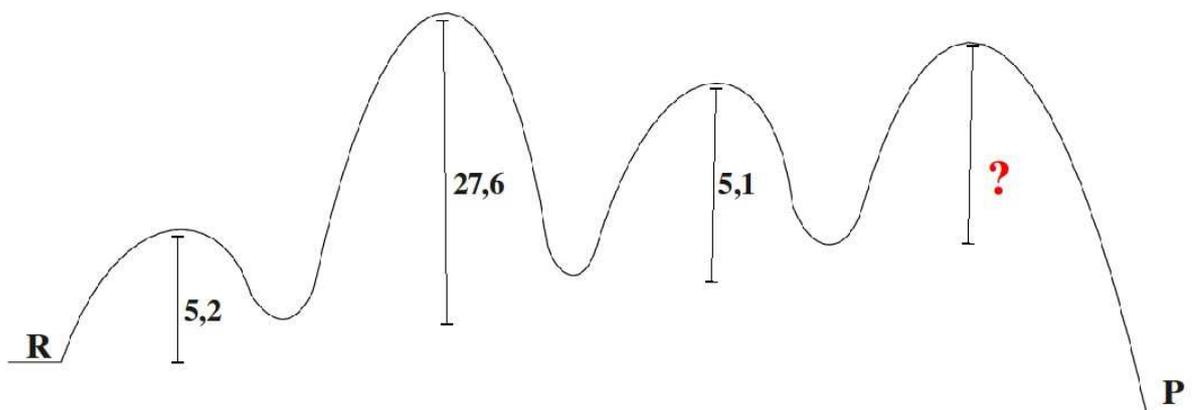


Figura 62 – Esquema do mecanismo da hipótese 1.

Hipótese 2:



A primeira reação corresponde à formação de hidroxila a partir da migração de uma hidroxila da superfície da brucita (subseção 5.2.1) e a segunda reação seria o ataque da hidroxila à molécula de sarin formando a molécula de isopropil metilfosfonato e o composto  $\text{Mg(OH)}_{2-x}\text{F}_x$ . O  $\Delta G$  da reação global é de -19,8 kcal/mol. O esquema deste mecanismo é mostrado na Figura 63.

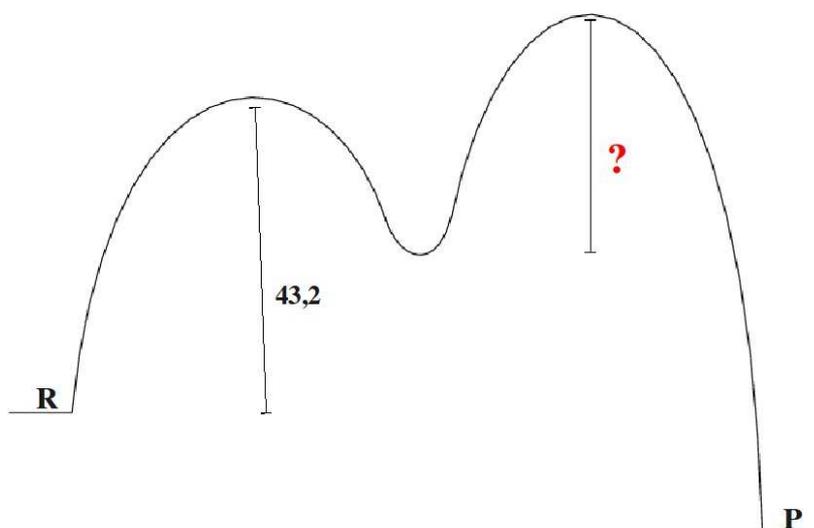
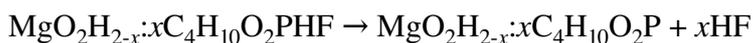
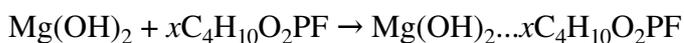


Figura 63 – Esquema do mecanismo da hipótese 2.

Hipótese 3:



As quatro primeiras reações são os resultados obtidos nas subseções 5.4.1, 5.4.2 e 5.4.4, respectivamente. A quinta reação seria o ataque da molécula de água ao intermediário  $\text{MgO}_2\text{H}_{2-x} : \text{MgC}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}$  formando uma molécula de isopropil metilfosfonato e liberando a brucita. O  $\Delta G$  da reação global é de -2,7 kcal/mol. A Figura 64 mostra o esquema deste mecanismo.

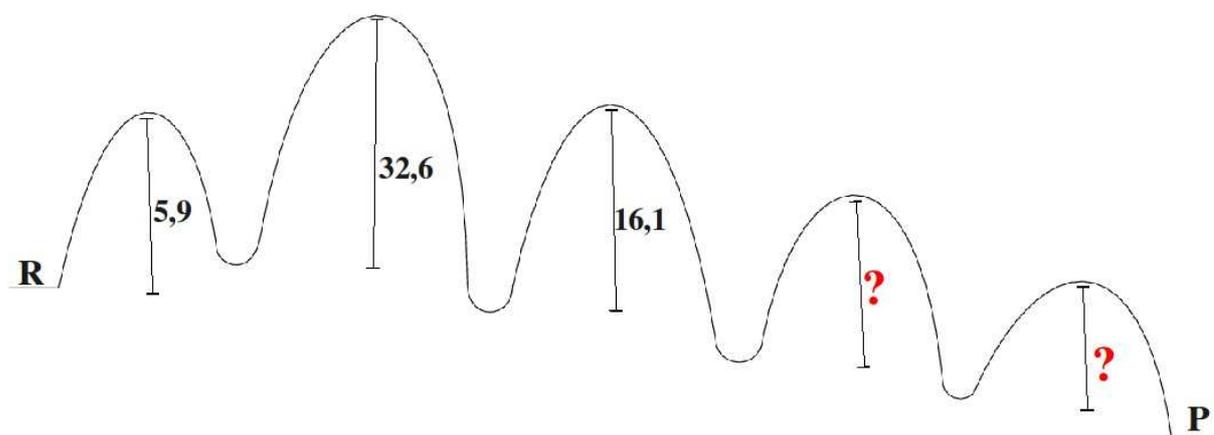
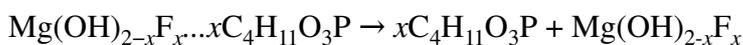
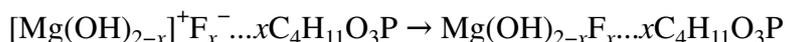
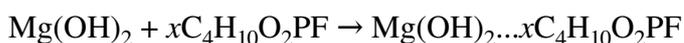


Figura 64 – Esquema do mecanismo da hipótese 3.

Hipótese 4:



Todas as quatro reações são os resultados obtidos nas subseções 5.4.1, 5.4.2 e 5.4.3,

respectivamente. O  $\Delta G$  da reação global é de -19,8 kcal/mol. O esquema deste mecanismo é mostrado na Figura 65.

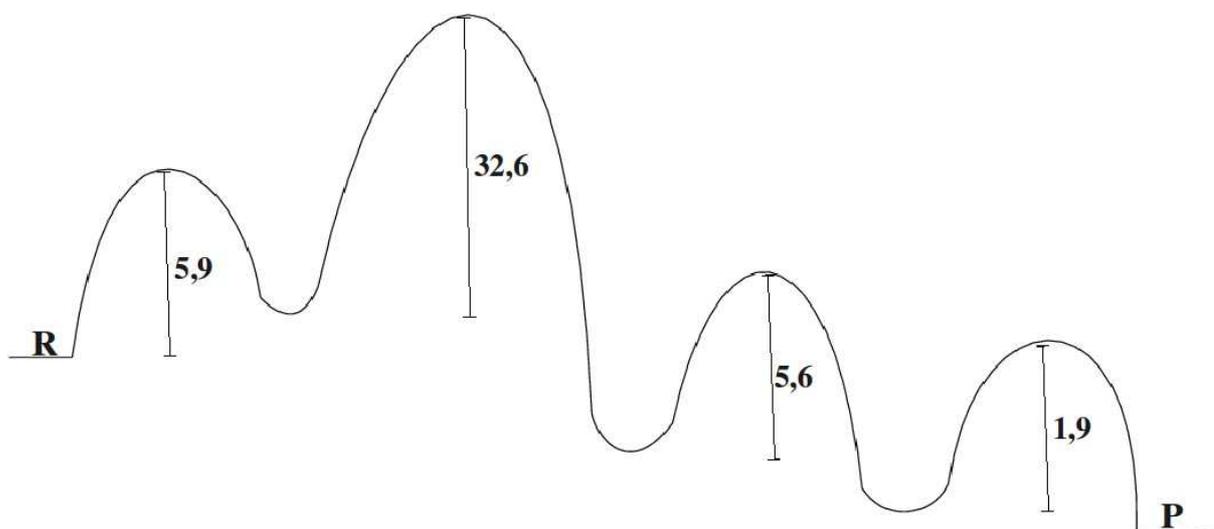


Figura 65 – Esquema do mecanismo da hipótese 4.

Dentre as hipóteses propostas pode-se descartar as hipóteses 2 e 3 pelas seguintes razões: a hipótese 2 apresenta a barreira energética mais alta de todas as hipóteses, sendo, portanto, cineticamente a menos favorecida. A hipótese 3, além de ser a menos favorecida termodinamicamente, a terceira barreira energética é maior do que a terceira barreira da hipótese 4. Assim, os dois mecanismos mais razoáveis são os das hipóteses 1 e 4, sendo que as duas hipóteses apresentam mecanismos para a desativação do agente neurotóxico sarin utilizando a brucita.

Apesar da segunda barreira da hipótese 1, ataque da hidroxila a molécula de sarin, não ser conhecida, pode-se prever que esta barreira será menor que a segunda barreira, ataque de uma hidroxila da brucita ao sarin, da hipótese 4, pois a hidroxila na hipótese 1 está livre. Com base nisso, verifica-se que a molécula de água na hipótese 1 funciona como um catalisador para abaixar a barreira energética da reação de degradação do agente neurotóxico sarin utilizando a brucita.

### 5.5. Influência dos ânions intercalados nos HDL na desativação do sarin

Devido as propriedades e a diversificação, os hidróxidos duplos lamelares são mais interessantes do que a brucita, entretanto espera-se que os resultados obtidos nas reações com a lamela neutra da brucita sejam similares com as lamelas dos HDL. Para comparação, algumas reações foram analisadas com HDL. A análise da influência dos ânions intercalados na região interlamelar dos HDL na desativação do sarin foi feita apenas qualitativamente, ou seja, foi calculada somente a energia eletrônica das estruturas.

Na superfície dos HDL estudados existem dois tipos de oxigênios: o oxigênio  $O_1$  que está ligado a três átomos de magnésio e o oxigênio  $O_2$  que está ligado a dois átomos de magnésio e a um átomo de alumínio, como mostrado pela estrutura do composto sup\_Mg-Al-Cl na Figura 66.

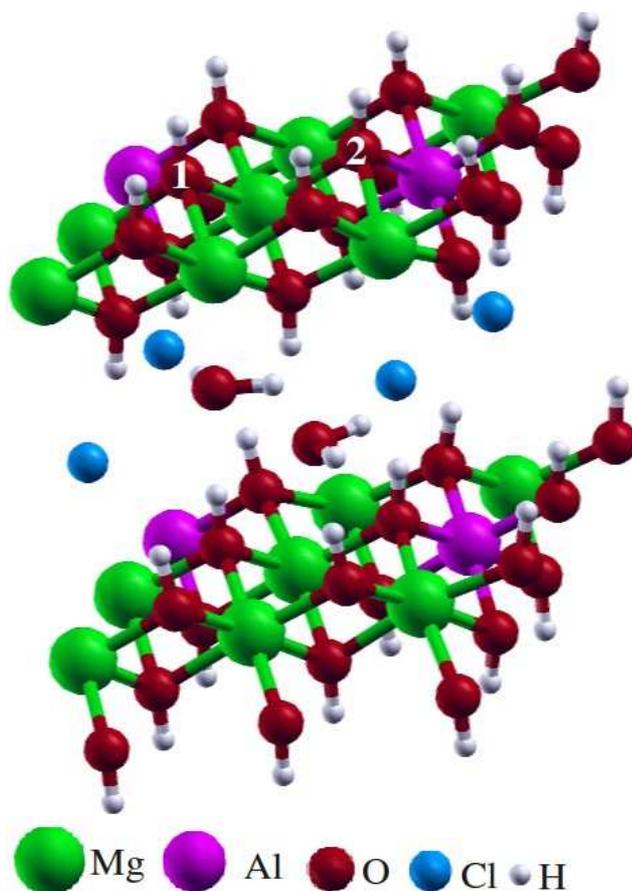


Figura 66 – Estrutura do composto sup\_Mg-Al-Cl.

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Analisando a PDOS dos HDL (Figura 67) verifica-se que o oxigênio ligado à três átomos de magnésio é mais básico do que o oxigênio ligado à dois átomos de magnésio e a um átomo de alumínio porque possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi. Com base nisso, o estudo da degradação da molécula de sarin foi feito pelo ataque do oxigênio mais básico, ou seja, pelo oxigênio  $O_1$  da molécula. Além disso, observa-se que os oxigênios da superfície do composto sup\_Mg-Al-F são os mais básicos e os oxigênios do composto sup\_Mg-Al-Br são os menos básicos. A ordem de basicidade dos átomos de oxigênio da superfície dos HDL estudados é : sup\_Mg-Al-F > sup\_Mg-Al-OH > sup\_Mg-Al-CO<sub>3</sub> > sup\_Mg-Al-Cl > sup\_Mg-Al-Br.

Como descrito na subseção 5.4.2, na degradação do agente sarin, o oxigênio de uma das hidroxilas do hidróxido lamelar, no caso  $O_1$ , ataca a molécula de sarin formando uma molécula de isopropil metilfosfonato e fluoreto adsorvidos na superfície do hidróxido como mostrado na Figura 68. A Tabela 32 apresenta as energias eletrônicas de degradação da molécula de sarin utilizando a brucita e os HDL listados. Pode-se observar que os hidróxidos duplos lamelares são mais eficientes do que a brucita na degradação do sarin. Além disso, as diferenças entre as energias eletrônicas obtidas no processo de degradação para os diferentes ânions intercalados na região interlamelar é pequena. Isto mostra que o poder de degradação do agente sarin por um HDL não muda consideravelmente com o ânion intercalado, mas os resultados mostram que existe uma tendência de que o ânion intercalado que gera os oxigênios da superfície mais básicos tende a ter maior poder na degradação do sarin.

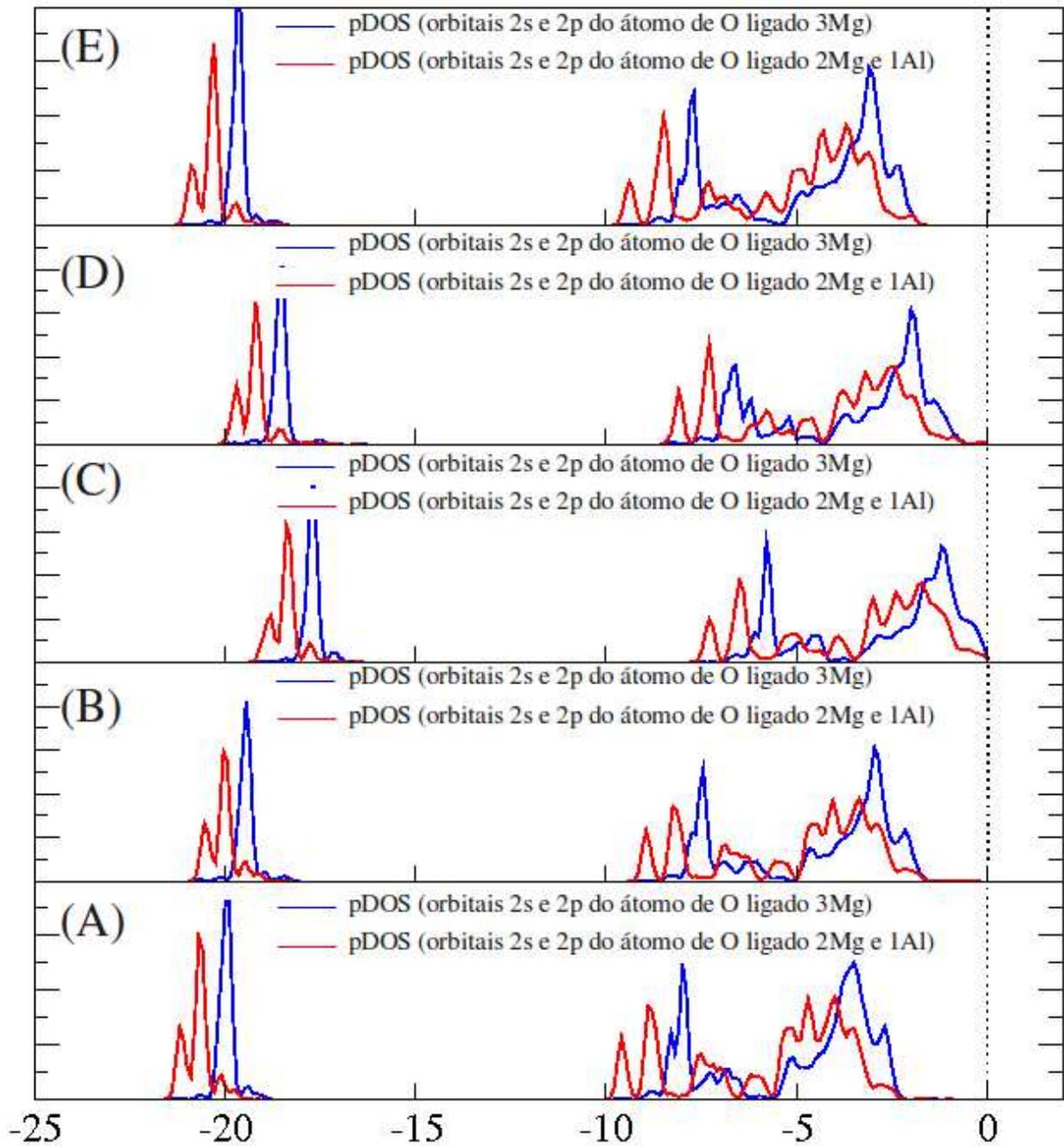


Figura 67 – Densidade de estados projetada (pDOS) para os HDL estudados. (A) sup\_Mg-Al-Br (B) sup\_Mg-Al-Cl (C) sup\_Mg-Al-F (D) sup\_Mg-Al-OH (E) sup\_Mg-Al-CO.

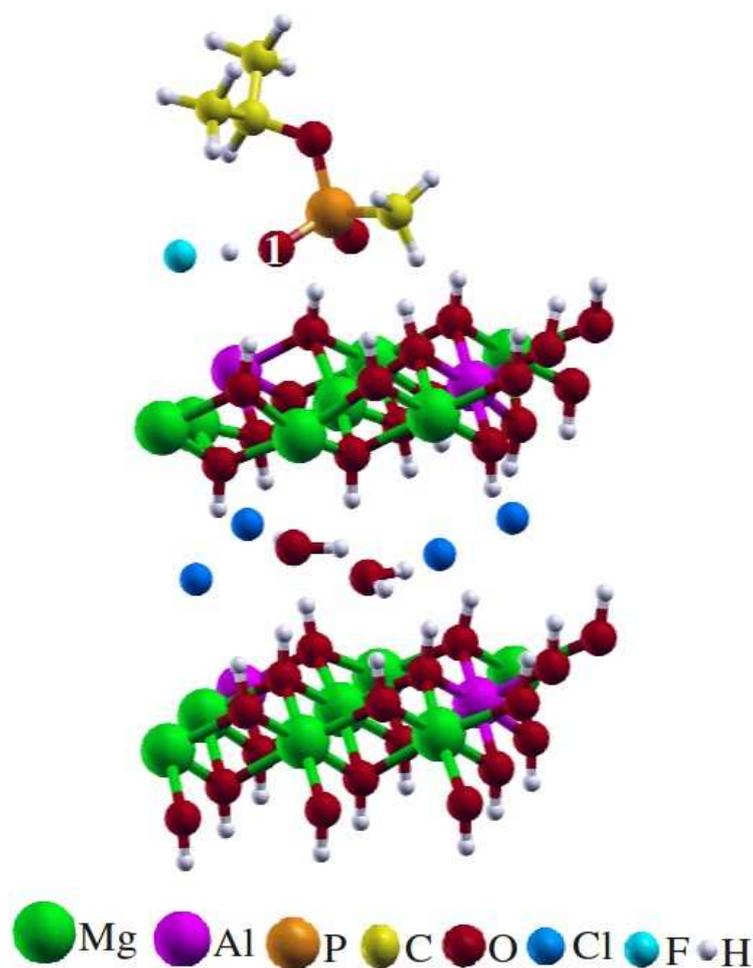


Figura 68 – Estrutura da molécula de isopropil metilfosfonato e fluoreto adsorvidos sobre a superfície do composto sup\_Mg-Al-Cl.

Tabela 32 – Energias eletrônicas para a dissociação do agente sarin utilizando a brucita e os HDL estudados.

Hidróxido	Energia eletrônica /kcal.mol <sup>-1</sup>
Mg(OH) <sub>2</sub>	-12,4
sup_Mg-Al-Br	-27,5
sup_Mg-Al-Cl	-28,8
sup_Mg-Al-F	-29,9
sup_Mg-Al-OH	-27,0
sup_Mg-Al-CO <sub>3</sub>	-28,0

Além da degradação, também foram estudados os processos de quimissorção do sarin na superfície dos HDL (Figura 69) e a intercalação do fluoreto na estrutura lamelar dos HDL (Figura 70). A mesma tendência apresentada na degradação do sarin foi verificada na quimissorção (Tabela 33). Os HDL apresentam um poder levemente maior de quimissorver o sarin em suas superfícies do que a brucita. Portanto, a utilização de HDL na degradação do sarin deve ser mais eficiente do que a brucita.

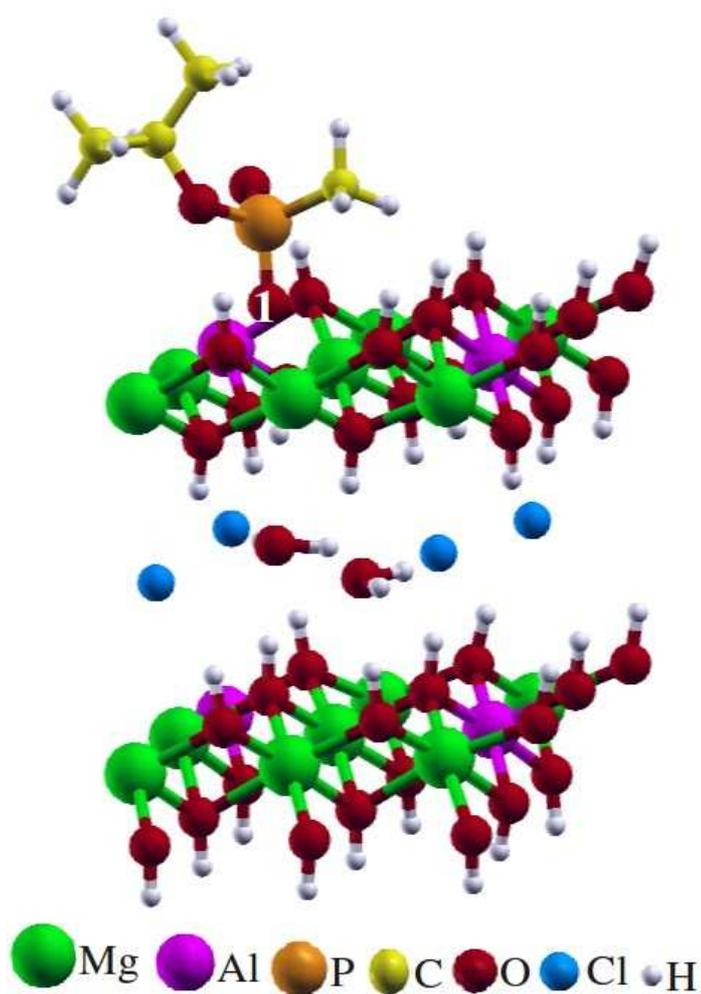


Figura 69 – sarin quimissorvido na superfície do composto sup\_Mg-Al-Cl.

Ao contrário do apresentado para a degradação e quimissorção do sarin, a Tabela 34 mostra que a incorporação de fluoreto na estrutura lamelar dos HDL é menos efetiva do que na brucita, pois o processo é mais favorecido na brucita do que em HDL.

Tabela 33 – Energias eletrônicas para a quimissorção do agente sarin sobre a superfície da brucita e dos HDL estudados.

Hidróxido	Energia eletrônica /kcal.mol <sup>-1</sup>
Mg(OH) <sub>2</sub>	-5,0
sup_Mg-Al-Br	-6,3
sup_Mg-Al-Cl	-7,5
sup_Mg-Al-F	-8,5
sup_Mg-Al-OH	-6,1
sup_Mg-Al-CO <sub>3</sub>	-8,9

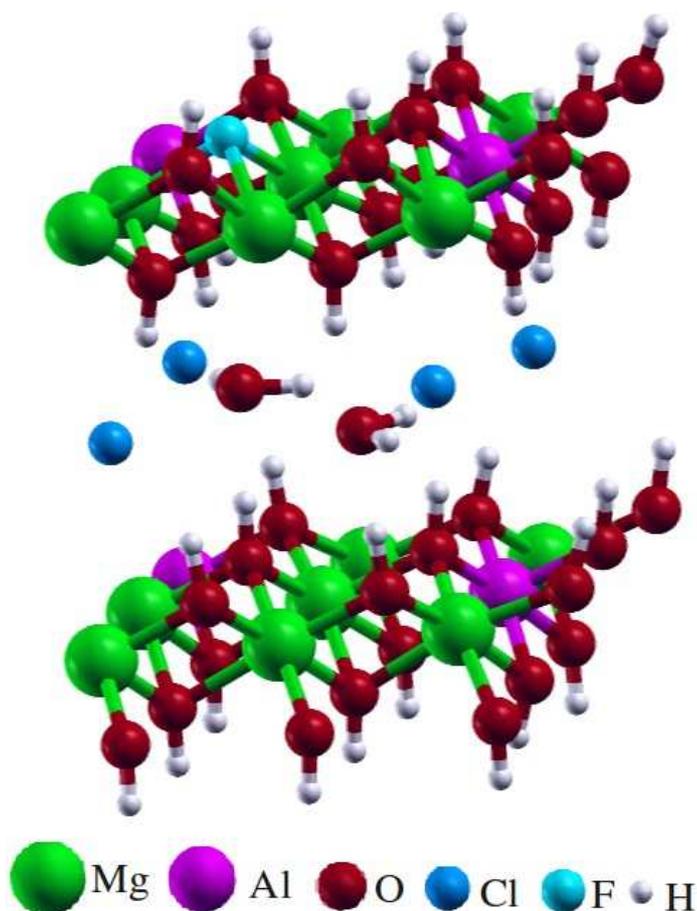


Figura 70 – Estrutura do composto formado pela incorporação de fluoreto na estrutura lamelar do HDL sup\_Mg-Al-Cl.

Tabela 34 – Energias eletrônicas para a incorporação de fluoreto na estrutura lamelar da brucita e dos HDL.

Hidróxido	Energia eletrônica /kcal.mol <sup>-1</sup>
Mg(OH) <sub>2</sub>	-19,8
sup_Mg-Al-Br	-10,1
sup_Mg-Al-Cl	-11,3
sup_Mg-Al-F	-12,1
sup_Mg-Al-OH	-10,3
sup_Mg-Al-CO <sub>3</sub>	-12,5

## 6. CONCLUSÕES

Usando cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade com condições periódicas de contorno e conjunto de funções de base de ondas planas, funcional de troca e correlação do tipo GGA e aproximação de pseudopotencial, foi possível estudar os seguintes processos: reação de HF com hidróxidos lamelares, formação de hidroxila sobre a superfície desses hidróxidos e reação de desativação do agente neurotóxico sarin utilizando hidróxidos lamelares.

No estudo da reação de HF com hidróxidos lamelares foram utilizados os compostos  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  e um mecanismo baseado em quatro reações elementares foi proposto e investigado pelos cálculos. As reações elementares investigadas foram, nesta ordem: a adsorção de HF sobre a superfície dos hidróxidos, na qual foi verificado que a interação entre a molécula de HF e o composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  é mais forte, pelo fato de sua superfície ser mais básica do que a do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; a dissociação da molécula de HF adsorvida, resultando em uma molécula de água, formada pelo próton da molécula de HF e uma hidroxila do hidróxido, e fluoreto adsorvidos na superfície do hidróxido; a dessorção da molécula de água formada e a migração de fluoreto para a posição da vacância deixada pela hidroxila. O valor da diferença de energia livre de Gibbs da reação global foi de -23 kcal/mol para brucita e de -18,1 kcal/mol para o composto  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ , mostrando que a reação global é espontânea. Este resultado está de acordo com trabalho experimental que estuda a adsorção de fluoreto em compostos lamelares, que prevê como estável o composto formado pela substituição de  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$ . A barreira da reação direta para dissociação de HF sobre hidróxidos lamelares, 16,8 kcal/mol para o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e 16,4 kcal/mol para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ , é alta o suficiente para se considerar que a incorporação de  $\text{F}^-$  nas lamelas dos hidróxidos é mais lenta do que a difusão dentro da estrutura lamelar. A energia de ativação experimental para a reação de fluoreto com hidróxidos duplos lamelares é de 17,4 kcal/mol, a qual é próxima da barreira energética calculada. Além da substituição de um átomo de magnésio por um átomo de zinco não abaixar, apreciavelmente, a barreira energética da reação de

## TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

dissociação, o valor da energia livre de Gibbs da reação global mostra que a reação é termodinamicamente mais favorável utilizando a brucita.

Foram propostas duas hipóteses para a formação de hidroxila sobre a superfície de hidróxidos lamelares. Na primeira, uma hidroxila da própria lamela do hidróxido migra para a superfície. Na segunda, uma molécula de água se dissocia sobre a superfície do hidróxido, formando uma hidroxila adsorvida sobre a superfície dos hidróxidos. A diferença de energia livre de Gibbs calculada para a reação foi de 37,5 kcal/mol para o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e 29,7 kcal/mol para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . A barreira energética da reação de formação de  $\text{OH}^-$  a partir da dissociação de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre hidróxidos lamelares com valor de 27,6 kcal/mol para brucita e de 26,8 kcal/mol para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$  é menor do que a barreira de reação para formação de  $\text{OH}^-$  a partir dos hidróxidos, 43,2 kcal/mol para brucita e 32,2 kcal/mol para o  $\text{Mg}_{2/3}\text{Zn}_{1/3}(\text{OH})_2$ . Logo, a reação de formação de  $\text{OH}^-$  a partir dos hidróxidos é mais lenta do que a partir da dissociação da molécula de água; portanto, pode-se considerar que a água age como um catalisador da reação. A substituição de um átomo de magnésio por um de zinco não reduz apreciavelmente a barreira energética da reação de formação de  $\text{OH}^-$ , a partir da dissociação da molécula de água sobre os hidróxidos, pois a barreira energética não está relacionada com a formação de água onde há a participação do átomo de oxigênio da superfície. Entretanto, na reação de formação de  $\text{OH}^-$ , a partir dos hidróxidos, essa substituição é eficiente para abaixar a barreira da reação, pois a barreira está relacionada com o movimento da hidroxila oriunda da superfície. Além disso, ao contrário da reação com HF, a substituição torna a reação termodinamicamente mais favorecida.

Os principais parâmetros geométricos e o espectro vibracional na região infravermelho para a molécula de sarin estão em boa concordância com os calculados por Bermudez *et al.* (BERMUDEZ, 2007) e experimentais (MORAVIE, 1989). A diferença de energia livre de Gibbs calculada para a reação de hidrólise do sarin foi de -2,7 kcal/mol.

No processo de desativação do agente sarin utilizando a brucita, primeiramente foram calculadas as formas de adsorção da molécula sobre a superfície. A adsorção foi feita via interação com o átomo de flúor e via o átomo de oxigênio. Os resultados mostram que existe

uma fraca interação entre a molécula de sarin e a superfície da brucita, com diferença de energia livre de Gibbs de 5,9 kcal/mol para a adsorção via o átomo de flúor e de 4,9 kcal/mol para adsorção via o átomo de oxigênio. O valor positivo para a energia de Gibbs é devido a maior contribuição da entropia na energia livre de Gibbs. Vários intermediários resultantes da dissociação e quimissorção da molécula de sarin foram estudados. Baseados nas energias de formação e barreiras energéticas da reação de formação destes intermediários, nos resultados obtidos na reação de HF com hidróxidos lamelares e na formação de hidroxila pôde-se propor duas reações e quatro hipóteses de mecanismos para a desativação do agente neurotóxico sarin. A reação de desativação do agente sarin utilizando a brucita, com  $\Delta G = -19,9$  kcal/mol, é termodinamicamente mais favorecida do que a reação de hidrólise do sarin, com  $\Delta G = -2,7$  kcal/mol. A hipótese termodinamicamente e cineticamente mais favorável para o mecanismo de reação da desativação do sarin utilizando a brucita mostra que água participa como um catalisador da reação, abaixando a barreira energética.

A análise qualitativa do processo de degradação do agente sarin utilizando Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) mostra que existe uma tendência dos ânions intercalados que geram oxigênios mais básicos na superfície levar a ter um maior poder na degradação e quimissorção do sarin; além disso, a análise mostra que HDL são mais eficientes do que a brucita na desativação do agente sarin. Porém, a intercalação de fluoreto na estrutura lamelar da brucita é mais favorecida do que em HDL.

Em resumo, nesta tese é mostrada a investigação dos possíveis mecanismos para as reações de HF, H<sub>2</sub>O e sarin em hidróxidos lamelares. Os resultados mostram o potencial e a generalidade desta metodologia para tratar apreciavelmente reações de moléculas em superfícies sólidas.

## **7. PERSPECTIVAS FUTURAS**

- 7.1) A proposta mecanística obtida no estudo da degradação do organofosforado sarin pode ser aplicável à investigação da reação de degradação de outros organofosforados. Tanto os organofosforados utilizados como armas químicas como os pesticidas.
- 7.2) Geração de um banco de dados teórico e recomendações para ação do Ministério da Defesa e do Ministério do meio ambiente em caso de uma crise em território nacional ligado a organofosforados que sejam agentes neurotóxicos.
- 7.3) Base para estudo de mecanismo de quimissorção de HF no interior de hidrotalcitas. Ponto de partida para estudo de reações de ácidos em geral com as lamelas de HDL.
- 7.4) Simulação de outros processos de adsorção usando os modelos estabelecidos nesta tese.

## 8. REFERÊNCIAS

ALCANTRA, M.R.; VANIN, J.A. Armas Químicas. *Quim. Nova*, v.15, n.1, p.62-72, 1992.

ALCÁCER, L.; Textos de Física do Estado Sólido; 2009; [http://www.lx.it.pt/~alcacer/FES\\_2009.pdf](http://www.lx.it.pt/~alcacer/FES_2009.pdf); Acessado em 20 de agosto de 2010.

ALVAREZ-AYUSO, E.; NUGTEREN, H.W. Purification of chromium(VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO<sub>3</sub>-hydrotalcite. *Water Res.*, v.39, n.12, p.2535-2542, 2005.

ARIZAGA, G.G.C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. *Solid State Ionics*, v.178, n.15-18, p.1143-1162, 2007.

ASHCROFT, N.W; MERMIN, N.D. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.

ATKINS, P.; PAULA J. *Físico-Química vol. 2*. LTC-Editora: Rio de Janeiro, 2008, p.231-233; 296-299.

ATTEYA, M.; KLABUNDE, K.J. Nanoscale Metal Oxide Particles as Chemical Reagents. Heats of Adsorption of Heteroatom-Containing Organics on Heat -Treated Magnesium Oxide Samples of Varying Surface Areas . *Chem. Mater.*, v.3, n.1, p.182-187, 1991.

AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. *Handbook of Layered Materials*. Marcel Dekker: New York, 2004, p.391-392; 420-439.

BERA, P.; RAJAMATHI, M.; HEGDE, M. S.; KAMATH, P. V. Thermal behaviour of

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites. Bull. Mater. Sci., v.23, n.2, p.141-145, 2000.

BERG, Rafael Arantes. Estudo da adsorção de água em compostos tipo-brucita por cálculos *ab initio* . 2008. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, 2008.

BERMUDEZ, V.M. Quantum-Chemical Study of the Adsorption of DMMP and Sarin on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Phys. Chem. C, v.111, n.9, p.3719-3728, 2007.

BERMUDEZ, V.M. Computational Study of the Adsorption of Trichlorophosphate, Dimethyl Methylphosphonate, and Sarin on Amorphous SiO<sub>2</sub> . J. Phys. Chem. C, v.111, n.26, p.9314-9323, 2007.

BERMUDEZ, V.M. Energy-level alignment in the adsorption of phosphonyl reagents on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Surf. Sci., v.602, n.11, p.1938-1947, 2008.

BERMUDEZ, V.M. Computational Study of Environmental Effects in the Adsorption of DMMP, Sarin, and VX on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Photolysis and Surface Hydroxylation . J. Phys. Chem. C, v.113, n.5, p.1917-1930, 2009.

BIZZIGOTTI, O.G.; CASTELLY, H.; HAFEZ, A.M.; SMITH, W.H.B.; WHITMIRE, M.T. Parameters for Evaluation of the Fate, Transport, and Environmental Impacts of Chemical Agents in Marine Environments . Chem. Rev., v.109, n.1, p.236-256, 2009.

BOOKIN, A. S.; DRIFTS, V. A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features. Clays Clay Miner., v.41, n.5, p.551-557, 1993.

BOWEN, J.M.; POWERS, C.R.; RATCLIFFE, A.E.; ROCKLEY, M.G.; HOUNSLOW, A.W. Fourier Transform Infrared and Raman Spectra of dimethyl Methylphosphonate Adsorbed on

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.*, v.22, n.10, p.1178-1181, 1988.

BOWEN, J.M.; COMPTON, S.V.; BLANCHE, M.S. Comparison of Sample Preparation Methods for the Fourier Transform Infrared Analysis of an Organo-Clay Mineral Sorption Mechanism. *Anal. Chem.*, v.61, n.18, p.2047-2050, 1989.

BUTRUILLE, J. R.; MICHOT, L. J.; BARRES, O.; PINNAVAIA, T. J. Fluorine-Mediated Acidity of Alumina-Pillared Fluorohectorite. *J. Catal.*, v.139, n.2, p.664-678, 1993.

CANNARD, K. The acute treatment of nerve agent exposure. *J. Neurol. Sci.*, v.249, n.1, p.86-94, 2006.

CARDOSO, L.P.; VALIM, J.B. Study of acids herbicides removal by calcined Mg—Al—CO<sub>3</sub>—LDH. *J. Phys. Chem. Solids*, v.67, n.5-6, p.987-993, 2006.

CASPERSEN, K.J.; CARTER, E.A. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v.102, n.19, p.6738-6743, 2005.

CEPERLEY, D.M.; ALDER, B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, v.45, n.7, 566-569, 1980.

CHAMBERS, J.E.; OPPENHEIMER, S.F. Organophosphates, Serine Esterase Inhibition, and Modeling of Organophosphate Toxicity. *Toxicol. Sci.*, v.77, n.2, p.185-187, 2004.

CHÂTTELET, L.; BOTTERO, J.Y.; YVON, J.; BOUCHELAGHEM, A. Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites. *Colloids Surf. A*, v.111, n.3, p.167-175, 1996.

CHAUHAN, S.; CHAUHAN, S.; D'CRUZ, R.; FARUQI, S; SINGH, K.K.; VARMA, S.;

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

SINGH, M.; KARTHIK, V. Chemical warfare agents. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, v.26, n.2, p.113-122, 2008.

CHIBWE, M.; PINNAVAIA, T.J. Stabilization of a Cobalt(ii) Phthalocyanine Oxidation Catalyst by Intercalation in a Layered Double Hydroxide Host . *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n.3, p.278-280, 1993.

CHOUDARY, B.M.; KANTAM, M.L.; REDDY, C.R.V.; RAO, K.K.; FIGUERAS, F. The first example of Michael addition catalysed by modified Mg–Al hydrotalcite . *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v.146, n.1-2, p. 279-284 , 1999.

CHOUDHARY, V.R.; JANA, S.K.; MANDALE, A.B. Highly active, reusable and moisture insensitive catalyst obtained from basic Ga–Mg-hydrotalcite anionic clay for Friedel–Crafts type benzylolation and acylation reactions . *Catal. Lett.*, v.74, n.1-2, p.95-98, 2001.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S.; LEITÃO, A. A. Structural and energetic analysis of  $Mg_xM_{(1-x)}(OH)_2$  (M = Zn, Cu or Ca) brucite-like compounds by DFT calculations. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 10681-10787, 2008.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S.; LEITÃO, A. A. Ab initio simulation of changes in geometry, electronic structure and Gibbs free energy caused by dehydration of hydrotalcites containing  $Cl^-$  and  $CO_3^{2-}$  counteranions *J. Phys. Chem. C*, v. 114, p. 14133-14140, 2010.

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Layered double hydroxides: Structure, synthesis, properties and applications. *Quim. Nova*, v.21, n.3, p.300-311, 1998.

CREPALDI, E.L.; TRONTO, J.; CARDOSO, L.P.; VALIM, J.B. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. *Colloids Surf. A*, v.211, n.2-3,

p.103-114 , 2002.

D'ARCO, P.; CAUSÀ, M.; ROETTI, C.; SILVI, B. Periodic Hartree-Fock study of a weakly bonded layer structure: Brucite  $Mg(OH)_2$ . *Phys. Rev. B.*, v.47, n.7, p.3522-3529, 1993.

DAS, D.P.; DAS, J.; PARIDA, K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution . *J. Colloid Interface Sci.*, v.261, n.2, p.213-220, 2003.

DELFINO, R.T.; RIBEIRO, T.S.; FIGUEROA-VILLAR, J.D. Organophosphorus Compounds as Chemical Warfare Agents: a Review . *J. Braz. Chem. Soc.*, v.20, n.3, p.407-428, 2009.

DELORME, F.; SERON, A.; GAUTIER, A.; CROUZET, C. Comparison of the fluoride, arsenate and nitrate anions water depollution potential of a calcined quintinite, a layered double hydroxide compound . *J Mater Sci.*, v.42, n.14, p.5799-5804, 2007.

DESGRANGES, L; CALVARIN, G; CHEVRIER, G. Interlayer interactions in  $M(OH)_2$ : A neutron diffraction study of  $Mg(OH)_2$ . *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, v.52, p.82-86, 1996.

DICHTWALD, S.; WEINBROUM, A.A. Bioterrorism and the anaesthesiologist's perspective. *Best Pract. Res., Clin. Anaesthesiol.*, v. 22, n.3, p.477-502, 2008.

DOMINGOS, J.B.; LONGHINOTTI, E.; MACHADO, V.G.; NOME, F. A Química dos Ésteres de Fosfato . *Quim. Nova*, v.26, n.5, p.745-753, 2003.

DUAN, X.; EVANS, D.G. Layered Double Hydroxides. Springer, New York, 2005, p.3-14.

DUARTE, H.A. Índices de Reatividade Química a partir da Teoria do Funcional de

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Densidade: formalismo e perspectivas . *Quim. Nova*, v.24, n.4, p.501-508, 2001.

FAN, X.; PARKER, D.J.; SMITH, M.D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Res.*, v.37, n.20, p.4929-4937, 2003.

EL KAHLAOUI, M.; HAJBI, A. EL Mise en evidence des liaisons Mg-F ET Al-F dans l'hydroxyde double lamellaire [Mg-Al-F] par la methode giao. *Ann. Chim. (Cachan, Fr.)*, v.32, n.7, p.573-580, 2007.

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

GORDON, W.O.; TISSUE, B.M.; MORRIS, J.R. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on  $Y_2O_3$  Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, v.111, n.8, p.3233-3240, 2007.

GOSWAMEE, R.L.; SENGUPTA, P.; BHATTACHARYYA, K.G.; DUTTA, D.K. Adsorption of Cr VI in layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, v.13, n.1, p.21-34, 1998.

GUO, Y.; LI, D.; HU, C.; WANG, Y.; WANG, E.; ZHOU, Y.; FENG, S. Photocatalytic degradation of aqueous organochlorine pesticide on the layered double hydroxide pillared by Paratungstate A ion,  $Mg_{12}A_{16}(OH)_{36}(W_7O_{24}) \cdot 4H_2O$  . *Appl. Catal. B*, v.30, n.3-4, p.337-349, 2001.

HENKELMAN, G.; JÓHANNESSON, G.; JÓNSSON, H. Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *Prog. Theor. Chem. Phys.*, v.5, p.269-302, 2002.

HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B.P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, v.113, n.22, p.9901-9904, 2000.

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

HILL JR., H.H.; MARTIN, S.J. Conventional analytical methods for chemical warfare agents. *Pure Appl. Chem.*, v.74, n.12, p. 2281-2291, 2002.

HOHENBERG, P; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, v.136, n.3B, p. 864-8871, 1964.

HOLSTEGE, C.P.; KIRK, M.; SIDELL, F.R. Chemical Warfare - Nerve Agent Poisoning. *Crit. Care Clin.*, v.13, n.4, p.923-942, 1997.

HOOIJSCHUUR, E.W.J.; KIENZT, C.E.; BRINKMAN, U.A.TH. Analytical separation techniques for the determination of chemical warfare agents. *J. Chromatogr. A*, v.982, n.2 p.177-200, 2002.

ILIEV, V.; ILEVA, A.; BILYARSKA, L. Oxidation and photooxidation of sulfur-containing compounds in the presence of immobilized phthalocyanine complexes . *J. Mol. Catal. A*, v.126, n.2-3, p.99-108, 1997.

KACZMAREK, A.; GORB, L.; SADLEJ, A.J.; LESZCZYNSKI, J. Sarin and Soman: Structure and Properties. *Struct. Chem.*, v.15, n.5, p.517-525, 2004.

KAKIUCHI, N.; MAEDA, Y.; NISHIMURA, T.; UEMURA, S. Pd(II)-Hydrotalcite-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones Using Atmospheric Pressure of Air . *J. Org. Chem.*, v.66, n.20, p.6620-6625, 2001.

KHAN, A.I.; O'HARE, D. Materials Feature Article Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Mater. Chem.*, v.12, n.11, p.3191-3198, 2002.

KANAN, S.M.; TRIPP, C.P. An Infrared Study of Adsorbed Organophosphonates on Silica: A

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Prefiltering Strategy for the Detection of Nerve Agents on Metal Oxide Sensors. *Langmuir*, v.17, n.7, p.2213-2218, 2001.

KANAN, S.M.; LU, Z.; TRIPP, C.P. A Comparative Study of the Adsorption of Chloro- and Non-Chloro-Containing Organophosphorus Compounds on  $WO_3$ . *J. Phys. Chem. B*, v.106, n.37, p.9576-9580, 2002.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D.M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, v.48, n.20, p.1425-1428, 1982.

KOŁODZIEJCZYK, W.; MAJUMDAR, D.; ROSZAK, S.; LESZCZYŃSKI, J. Probing the role of P=O stretching mode enhancement in nerve-agent sensors: Simulation of the adsorption of diisopropylfluorophosphate on the model MgO and CaO surfaces. *Chem. Phys. Lett.*, v.450, n.1-3, 138-143, 2007.

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

KRISHNAMURTHY, R.; ARRHENIUS, G.; SCHENMOSER, A. Formation of Glycolaldehyde Phosphate from Glycolaldehyde in Aqueous Solution. *Origins Life Evol. Biosphere*, v.29, n.4, p.333-354, 1999.

KWON, T.; TSIGDINOS, G.A.; PINNAVAIA, T. J. Pillaring of layered double hydroxides (LDH's) by polyoxometalate anions. *J. Am. Chem. Soc.*, v.110, n.11, p.3653-3654, 1988.

LAL, M.; HOWE, A. Studies of zinc-chromium hydroxy salts. II. Composite anion conductors of pressed disks of  $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot nH_2O$ , where  $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$ . *J. Solid State Chem.*, v.39, n.3, p.377-386, 1981.

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

LAZARIDIS, N.K.; KARAPANTSIOS, T.D.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption . *Water Res.*, v.37, n.12, p.3023-3033, 2003.

LI, Y.; KLABUNDE, K.J. Nanoscale Metal Oxide Particles as Chemical Reagents. Destructive Adsorption of a Chemical Agent Simulant, Dimethyl Methylphosphonate, on Heat-Treated Magnesium Oxide. *Langmuir*, v.7, n.7, p.1388-1393, 1991.

LI, Y.; KOPER, O.; ATTEYA, M.; KLABUNDE, K.J. Adsorption and Decomposition of Organophosphorus Compounds on Nanoscale Metal Oxide Particles. In Situ GC-MS Studies of Pulsed Microreactions over Magnesium Oxide . *Chem. Mater.*, v.4, n.2, p.323-330, 1992 .

LV, L.; HE, J.; WEI, M.; EVANS, D. G.; ZHOU, Z. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies . *Water Res.*, v.41, n.7, p.1534-1542, 2007.

MALIYEKKAL, S.M.; SHUKLA, S.; PHILIP, L.; NAMBI, I.M. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules. *Chem. Eng. J.*, v.140, n.1-3, p.183-192, 2008.

MICHALKOVA, A.; GORB, L.; ILCHENKO, M.; ZHIKOL, O.A.; SHISHKIN, O.V.; LESZCZYNSKI, J. Adsorption of Sarin and Soman on Dickite: An ab Initio ONIOM Study. *J. Phys. Chem. B*, v.108, n.6, p.1918-1930, 2004.

MICHALKOVA, A.; ILCHENKO, M.; GORB, L.; LESZCZYNSKI, J. Theoretical Study of the Adsorption and Decomposition of Sarin on Magnesium Oxide. *J. Phys. Chem. B*, v.108, n.17, p.5294-5303, 2004.

MICHALKOVA, A.; MARTINEZ, J.; ZHIKOL, O.A.; GORB, L.; SHISHKIN, O.V.;

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

LESZCZYNSKA, D.; LESZCZYNSKI, J. Theoretical Study of Adsorption of Sarin and Soman on Tetrahedral Edge Clay Mineral Fragments . J. Phys. Chem. B, v.110, n.42, p.21175-21183, 2006.

MICHALKOVA, A.; PAUKKU, Y.; MAJUMDAR, D.; LESZCZYNSKI, J. Theoretical study of adsorption of tabun on calcium oxide clusters. Chem. Phys. Lett., v.438, n.1-3, p.72-77, 2007.

MITCHELL, M.B.; SHEINKER, V.N.; MINTZ, E.A. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on Metal Oxides. J. Phys. Chem. B, v.101, n.51, p.11192-11203, 1997.

MITCHELL, M.B.; SHEINKER, V.N.; TESHAMICHAEL, A.B.; GATIMU, E.N.; NUNLEY, M. Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate (DMMP) on Supported Cerium and Iron Co-Impregnated Oxides at Room Temperature . J. Phys. Chem. B, v.107, n.2, p.580-586, 2003.

MIYATA, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. Clays Clay Miner., v.31, n.4, p.305-311, 1983.

MONZÓN, A.; ROMEO, E.; ROYOA, C.; TRUJILLANO, R.; LABAJOS, F.M.; RIVES, V. Use of hydrotalcites as catalytic precursors of multimetallic mixed oxides. Application in the hydrogenation of acetylene. Appl. Catal. A, v.185, n.1, p.53-63, 1999.

MORAVIE, R.M.; FROMENT, F.; CORSET, J. Vibrational-Spectra and Possible Conformers of Dimethylmethylphosphonate by Normal Mode Analysis. Spectrochim. Acta., v.45, n.10, p.1015-1024, 1989 apud BERMUDEZ, 2007.

MUNRO, N.B.; AMBROSE, K.R.; WATSON, A.P. Toxicity of the Organophosphate Chemical Warfare Agents GA, GB, and VX: Implications for Public Protection . Environ. Health Perspect., v.102, n.1, p.18-38, 1994 .

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

MURASHOV, V.V. Adsorption of the Phosphate Groups on Silica Hydroxyls: An ab Initio Study. *J. Phys. Chem. A*, v.103, n.9, p.1228-1238, 1999.

NAGUIB, M. The Pharmacology of Commonly Used Chemical Agents. *Seminars in Anesthesia, Perioperative Medicine and Pain*, v.22, n.4, p 230-238, 2003.

NARAYANAN, S.; KRISHNA, K. Structure activity relationship in Pd/hydrotalcite: effect of calcination of hydrotalcite on palladium dispersion and phenol hydrogenation. *Catal Today*, v.49, n.1-3, p.57-63 , 1999.

PALMER, S. J.; SPRATT, H. J.; FROST, R. L.; Thermal decomposition of hydrotalcites with variable cationic ratios; *J. Therm. Anal. Calor.*, v. 95, n.1, p.123-129, 2009.

PALOMARES, A.E.; LOPEZ-NIETO, J.M.; LAZAROC, F.J.; LOPEZC, A.; CORMAB, A. Reactivity in the removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites . *Appl. Catal., B*, v.20, n.4, p.257-266, 1999.

PALOMEQUE, J.; CLACENS, J.M.; FIGUERAS, F. Oxidation of Dibenzothiophene by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Solid Bases . *J. Catal.*, v.211, n.1, p.103-108, 2002.

PARKER, L.M.; MILESTONE, N.B.; NEWMAN, R.H. The Use of Hydrotalcite as an Anion Absorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, n.4, p.1196-1202 , 1995.

PAUKKU, T.; MICHALKOVA, A.; LESZCZYNSKI, J. Adsorption of dimethyl methylphosphonate and trimethyl phosphate on calcium oxide: an ab initio study. *Struct. Chem.*, v.19, n.2, p.307-320, 2008.

PAUKKU, T.; MICHALKOVA, A.; LESZCZYNSKI, J. Quantum-Chemical Comprehensive Study of the Organophosphorus Compounds Adsorption on Zinc Oxide Surfaces. *J. Phys.*

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Chem. C, v.113, n.4, p.1474-1485, 2009.

PAVAN, P.C.; EDUARDO, L.C.; GOMES, G.A.; VALIM, J.B. Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. Colloids Surf. A, v.154, n.3, p.399-410, 1999.

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

PETERSON, C.L.; PERRY, D.L.; MASSOD, H.; LIN, H.; WHITE, J.L.; HEM, S.L.; FRITSCH, C.; HAEUSLER, F. Characterization of Antacid Compounds Containing Both Aluminum and Magnesium. I. Crystalline Powders. Pharm. Res., v.10, n.7, p.998-1004, 1993.

PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalize gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., v.77, n.18, p.3865-3868, 1996.

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, 1981.

PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B, v.45, n.23, p.13244-13249, 1992.

RADHA, S.; KAMATH, P.V. Polytype Selection and Structural Disorder Mediated by Intercalated Sulfate Ions Among the Layered Double Hydroxides of Zn with Al and Cr. Crystal Growth & Design, v.9, n.7, p.3197-3203, 2009.

RAO, K.K.; GRAVELLE, M.; VALENTE, J.S.; FIGUERAS, F. Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. J. Catal., v.173, n.1, p.115-121, 1998.

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

RUSU, C.N.; YATES JR., J.T. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B*, v.104, n.51, p.12292-12298, 2000.

SADHUKHAN, S.; MUNOZ, D.; ADAMO, C.; SCUSERIA, G.E. Predicting proton transfer barriers with density functional methods. *Chem. Phys. Lett.*, v.306, n.1-2, p.83-87, 1999.

SAKUMA, H.; TSUCHIYA, T.; KAWAMURA, K.; OTSUKI, K. Large self-diffusion of water on brucite surface by ab initio potential energy surface and molecular dynamics simulations. *Surf. Sci.*, v.536, n.1-3, p.L396-L402, 2003.

SEIDA, Y.; NAKANO, Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Res.*, v.36, n.5, p.1306-1312, 2002.

SHEN, G.C.; FUJITA, S.; MATSUMOTO, S.; TAKEZAWA, N. Steam reforming of methanol on binary Cu/ZnO catalysts: Effects of preparation condition upon precursors, surface structure and catalytic activity. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v.124, n.2-3, p.123-136, 1997.

SHEPPARD, D.; TERRELL, R.; HENKELMAN, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, v.128, n.13, p.134106-1-134106-10, 2008.

SRIMURALI, M.; PRAGATHI, A.; KARTHIKEYAN, J. A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. *Environ. Pollut.*, v.99, n.2, p.285-289, 1998.

SZINICZ, L. History of chemical and biological warfare agents. *Toxicol.*, v.214, n.3, p.167-181, 2005.

TEMPLETON, M.K.; WEINBERG, W.H. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on an Aluminum Oxide Surface. *J. Am. Chem. Soc.*, v.107, n.1, p.97-108,

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

1985.

TOKUDA, Y.; KIKUCHI, M.; TAKAHASHI, O.; STEIN, G.H. Prehospital management of Sarin nerve gas terrorism in urban settings: 10 years of progress after the Tokyo subway Sarin attack . *Resuscitation*, v.68, n.2, p.193-202, 2006.

TRONTO, J.; CREPALDI, E.L.; PAVAN, P.C.; DE PAULA, C.C.; VALIM, J.B. Organic anions of pharmaceutical interest intercalated in magnesium aluminum LDHs by two different methods. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v.356, p.227-237, 2001.

TROULLIER, N.; MARTINS, J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave. *Phys. Rev. B*, v.43, n.3, p.1993-2006, 1991.

TRUBITSYN, D.A.; VORONTSOV, A.V. Experimental Study of Dimethyl Methylphosphonate Decomposition over Anatase  $\text{TiO}_2$ . *J. Phys. Chem. B*, v.109, n.46, p.21884-21892, 2005.

UENO, S.; EBITANI, K.; OOKUBO, A.; KANEDA, K. The active sites in the heterogeneous Baeyer-Villiger oxidation of cyclopentanone by hydrotalcite catalysts . *Appl. Surf. Sci.*, v.121, p.366-371, 1997.

ULIBARRI, M.A.; PAVLOVIC, I.; HERMOSÍN, MC.; CORNEJO, J. Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water . *Appl. Clay Sci.*, v.10, n.1-2, p.131-145, 1995.

VACARRI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal. Today*, v.41, n.1-3, p.53-71, 1998.

VAISS, V.S.; BERG, R.A.; FERREIRA, A.R.; BORGES JR., I.; LEITÃO, A.A. Theoretical Study of the Reaction between HF Molecules and Hydroxyl Layers of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *J. Phys.*

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

Chem. A, v.113, n.23, p.6494-6499, 2009.

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

VELU, S.; SWAMY, C.S. Selective C-alkylation of phenol with methanol over catalysts derived from copper-aluminium hydrotalcite-like compounds . Appl. Catal., A, v.145, n.1-2, p.141-153, 1996.

WAGNER, G.W.; BARTRAM, P.W.; KOPER, O.; KLABUNDE, K.J. Reactions of VX, GD, and HD with Nanosize MgO. J. Phys. Chem. B, v.103, n.16, p.3225-3228, 1999.

WAGNER, G.W.; KOPER, O. B.; LUCAS, E.; DECKER, S.; KLABUNDE, K.J. Reactions of VX, GD, and HD with Nanosize CaO: Autocatalytic Dehydrohalogenation of HD . J. Phys. Chem. B, v.104, n.21, p.5118-5123, 2000.

WAGNER, G.W.; PROCELL, L.R.; O'CONNOR, R.J.; MUNAVALLI, S.; CARNES, C. L.; KAPOOR, P.N.; KLABUNDE, K.J. Reactions of VX, GB, GD, and HD with Nanosize Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Formation of Aluminophosphonates. J. Am. Chem. Soc., v.123, n.8, p.1636-1644, 2001 .

WALKER, A.R.H.; SUENRAM, R.D.; SAMUELS, A.; JENSEN, J.; ELLZY, M.W.; LOCHNER, J.M.; ZEROKA, D. Rotational Spectrum of Sarin. J. Mol. Spectroscv., v.207, n.1, p.77-82, 2001.

WANG, H.; CHEN, J.; CAI, Y.; JI, J.; LIU, L.; TENG, H.H. Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products . Appl. Clay Sci., v.35, n.1-2, p.59-66, 2007.

WANG, J.; KALINICHEV, A.G.; KIRKPATRICK, R.J. Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces. Geochim. Cosmochim. Acta, v.68,

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

n.16, p.3351-3365, 2004.

WANG, J.; KALINICHEV, A.G.; KIRKPATRICK, R.J. Effects of substrate structure and composition on the structure, dynamics, and energetics of water at mineral surfaces: A molecular dynamics modeling study . *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.70, n.3, p.562-582, 2006.

WATANABE, Y.; YAMAMOTO, K.; TATSUMI , T. Epoxidation of alkenes catalyzed by heteropolyoxometalate as pillars in layered double hydroxides . *J. Mol. Catal. A*, v.145, n.1-2, p.281-289, 1999.

YAMAGUCHI, K.; MORI, K.; MIZUGAKI, T.; EBITANI, K.; KANEDA, K. Epoxidation of  $\alpha,\beta$ Unsaturated Ketones Using Hydrogen Peroxide in the Presence of Basic Hydrotalcite Catalysts . *J. Org. Chem.*, v.65, n.21, p.6897-6903, 2000.

YANG, L.; SHAHRIVARI, Z.; LIU, P.K.T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T.T. Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH) . *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.44, n.17 , p.6804-6815, 2005.

YANG, Y. C. BAKER, J. A. AND WARD, J. R. Decontamination of Chemical Warfare Agents. *Chem. Rev.* v.92, n.8, p.1729-1743 , 1992.

YANG, Y. Chemical Detoxification of Nerve Agent VX . *Acc. Chem. Res.*, v.32, n.2, p.109-115, 1999.

YOU, Y.; ZHAO, H.; VANCE, G.F. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.* , v.21, n.5-6, p.217-226, 2002.

ZHAO, R.; YIN, C.; ZHAO, H.; LIU, C. Synthesis, characterization, and application of

TESE DE DOUTORADO – VIVIANE DA SILVA VAISS

hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline . Fuel Process. Technol., v.81, n.3, p.201-209, 2003.

ZILKER, T. Medical management of incidents with chemical warfare agents. Toxicol., v.214, n.3, p.221-231, 2005.