

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-Graduação em Química
Mestrado em Química

Carla Grijó Fonseca

**Determinação estrutural de óxidos mistos de magnésio e
alumínio por cálculos de energia total**

Juiz de Fora
2013

Carla Grijó Fonseca

Determinação estrutural de óxidos mistos de magnésio e alumínio por cálculos de energia total

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora
2013

Fonseca, Carla Grijó.

Determinação estrutural de óxidos mistos de magnésio e alumínio por cálculos de energia total / Carla Grijó Fonseca. - 2013.

101 f. : il.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Química. 2. Hidrotalcita. 3. Óxidos Mistos . 4. DFT. 5. Algoritmo Genético. I. Leitão, Alexandre Amaral, orient. II. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

UFJF
Pós-Graduação
em Química

A presente dissertação, intitulada “**Determinação estrutural de óxidos mistos de magnésio e alumínio por cálculos de energia total**” de autoria de Carla Grijó Fonseca, submetida à Comissão Examinadora abaixo assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM QUÍMICA** em 26 de julho de 2013.

Juiz de Fora, 26 de julho de 2013.

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

Prof. Dr. Luís Gustavo Dias
Universidade de São Paulo

Profa. Dra. Renata Diniz
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho aos meus pais Carlos (*in memoriam*) e Rosane, meus maiores incentivadores e aos meus queridos irmãos, Eduardo e Cássia.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Alexandre Amaral Leitão, pela confiança, pela oportunidade, pelo exemplo de pesquisador e administrador, pela disposição em transmitir seus conhecimentos e sobretudo pelo apoio e amizade.

Aos amigos do GFQSI, Ary, Deyse, Carol, Carla Vieira, Flor, Vivi, Raphael, Mateus, Sérgio, Inna, Elena, Luciano, Weberton e Gustavo pela amizade, pelas inúmeras contribuições científicas e pelo ambiente de trabalho sempre agradável. Especial agradecimento ao Ary, sem o qual a realização deste trabalho seria praticamente impossível.

À Universidade Federal de Juiz de Fora pela estrutura física e a todos os professores e funcionários do departamento de Química, que contribuíram para a minha formação e possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao CENPES/Petrobras pela motivação do trabalho e pela experiência profissional.

À Capes pelo apoio financeiro e ao Cenapad-SP pelas máquinas utilizadas.

A minha mãe por toda dedicação, amor e exemplo de profissional e pessoa. Agradeço pela educação, pelo caráter e por estar sempre presente. Ao meu pai, (*in memoriam*) por todo amor, encorajamento, proteção e bons momentos que nunca serão esquecidos.

Aos meus irmãos Cássia e Eduardo, meu maior orgulho, obrigada pelo amor incondicional, pela paciência, pelos conselhos e pela união, tão indispensáveis. A minha cunhada Lumena pelo carinho e apoio.

Quero agradecer também à tia Rônia e a Paula pelo estímulo, amor e por todos esses anos de convivência.

A todos os meus familiares, agradeço sinceramente pela compreensão, amor e incentivo, vocês foram fundamentais para conquista de mais esta etapa.

Aos meus queridos amigos Tatiana, Audrey, Paola, Milyan, Lilian, Adriana, Raul, Rafa Marques, Arthur e Filipe por disponibilizarem seu tempo, sua alegria, seus conselhos, sua compreensão e seu carinho.

Ao meu noivo Marcelo, que entrou em minha vida quando eu menos esperava e mais precisava. Por todo amor, paciência e carinho principalmente nos momentos difíceis.

Agradeço a todos que contribuíram para a conclusão deste trabalho e para o meu crescimento acadêmico científico e pessoal.

A Deus por ter concluído mais uma etapa.

RESUMO

Compostos tipo hidrotalcita têm sido amplamente utilizados em catálise heterogênea, como catalisadores, suporte para catalisadores ou como precursor de catalisadores. A principal razão para isso é a capacidade desses materiais para gerar, por decomposição térmica, óxidos mistos de composição $Mg_{1-x}Al_x \square_{x/2} O_{(1+x/2)}$, com área superficial elevada ($>200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Embora se reconheça a importância desse óxido, a estrutura destes materiais não é bem conhecida. Eles são obtidos na forma de pó e em geral apresentam baixa cristalinidade, o que dificulta a análise via difração de raios X por policristais. Dados de RMN de ^{27}Al e EXAFS mostraram que alguns cátions de Al migram de sítios octaédricos para sítios tetraédricos durante o processo de decomposição térmica. Com isso, algumas propostas de estrutura têm sido sugeridas por alguns autores: a princípio estruturas com cátions em sítios octaédricos somente, e a partir dos resultados de RMN, estruturas com átomos de Al localizados em sítios octaédricos e tetraédricos. Como não há informações conclusivas sobre a estrutura, a utilização de cálculos teóricos para propor modelos estruturais que podem descrever este composto, se torna uma abordagem promissora.

Este trabalho tem por objetivo a utilização de um algoritmo genético (AG), de modo a obter modelos estruturais com diferentes composições que possam simular as características estruturais do $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$. Nestes modelos, somente sítios octaédricos foram ocupados por cátions e vacâncias e a estabilidade relativa entre as diferentes propostas foi avaliada pela energia total, que foi inicialmente calculada com o GULP, por meio de potenciais interatômicos, e em uma segunda etapa por cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade.

AG's são robustos, genéricos e facilmente adaptáveis. Basicamente, o que um AG faz é criar uma população de possíveis respostas para o problema a ser tratado para depois submetê-la ao processo de evolução em busca das melhores soluções. O AG foi previamente testado e mostra resultados satisfatórios, pois converge em 100% dos casos para a estrutura teste previamente conhecida, sendo possível a sua utilização em problemas onde a estrutura não é completamente resolvida, como é o caso do $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$. Este estudo também demonstrou a vantagem do uso de potenciais interatômicos, devido ao grande número de candidatos produzidos pelo AG.

As características das estruturas mais estáveis do óxido misto $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ foram confrontadas com propriedades disponíveis na literatura, tais como, DRX por policristais,

parâmetros geométricos e dados termodinâmicos. Os resultados sugerem que os modelos investigados são a princípio representativos da estrutura do óxido misto obtido por algumas rotas da calcinação da hidrotalcita.

Palavras chave: Hidrotalcitas, Óxidos Mistos, DRX por policristais, Algoritmos Genéticos.

ABSTRACT

Hydrotalcite-type compounds have been widely used in heterogeneous catalysis, as catalysts as supports for catalysts or as catalyst precursor. The main reason for this is the ability of these materials to generate, by thermal decomposition, mixed oxides of composition $Mg_{1-x}Al_x \square_{x/2} O_{(1+x/2)}$, with a relatively high surface area ($> 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). In spite of the importance of the mixed oxides being recognized, the structure of these materials is not well-known. They are obtained in powder form and usually have low crystallinity degree, making it difficult to analyze in detail the structure of the mixed oxide by X-ray diffraction. ^{27}Al MAS-NMR and EXAFS data showed that some Al cations migrate from octahedral to tetrahedral sites during thermal decomposition. Thus, some models have been suggested by some authors: first, structures with cations in octahedral sites only, and due to the results of NMR, structures with Al atoms located in tetrahedral and octahedral sites. Since there is no conclusive information about the structure, the use of theoretical calculations to propose structural models which can describe the structure, can be a promising approach.

This work aims to the use of a genetic algorithm (GA), in order to obtain structural models with different compositions that can simulate the structural characteristics of the Mg(Al)O. In these models only octahedral sites were occupied by cations and vacancies. The relative stability between the various proposals was evaluated by the total energy, that was first calculated with the GULP program, through interatomic potential, and in a second step by *ab initio* calculations based on Density Functional Theory.

GA's are robust, generic and easily adaptable. Basically, what makes a GA is create a population of possible answers to the problem being treated and then submit it to the process of evolution in search of the best solutions. GA was previously tested and showed satisfactory results because converges in 100% of cases for the test structure previously described, being possible its use in problems where the structure is not completely solved, as is the case of the Mg(Al)O oxide. This study also demonstrated the advantage of using interatomic potential due to the large number of candidates produced by the GA.

The characteristics of the more stable Mg(Al)O mixed oxide structures were compared with the properties available in the literature, such as XRD, geometrical parameters and thermodynamic data. The results suggest that the models investigated are representative of the mixed oxides structure obtained by some routes of the thermal decomposition of the Mg-Al hydrotalcite.

Keywords: Layered double hydroxides, hydrotalcite, mixed oxides, XRD, Genetic Algorithm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (A) Estrutura de um composto tipo hidrotalcita e (B) Lamela tipo brucita e região interlamelar dos HDL.....	02
Figura 2 - Esquema da obtenção do óxido misto metálico a partir de um composto tipo hidrotalcita e posterior reconstrução do hidróxido por absorção de água e ânions.....	06
Figura 3: Reação de HDS do tiofeno.....	07
Figura 4 - Hidrodessulfurização de gasolina FCC. Atividade para a HDS (barra transparente) e hidrogenação de olefina (barra hachurada) convertido em % para catalisador suportado em alumina (Al_2O_3) e compostos tipo hidrotalcita calcinados.....	09
Figura 5 - Modelo de uma estrutura tipo MgO promovido com Al(III), em que todos os sítios catiônicos são octaédricos e tipo espinélio, modelo no qual pode se observar cátions em sítios octaédricos e tetraédricos.....	12
Figura 6 - Fluxo de controle de um algoritmo evolutivo.....	17
Figura 7 - Esquema representativo do AG implementado para a busca das estruturas energeticamente mais estáveis do $Mg(Al)O$	19
Figura 8 - Esboço da superposição das distribuições eletrônicas de dois átomos, onde os círculos denotam os núcleos.....	22
Figura 9 - (a) Célula unitária do MgO e (b) supercélula $2 \times 2 \times 2$	40
Figura 10 - Ilustração de como cada configuração estrutural de partida é gerada no modelo tipo-M.....	43
Figura 11 - Ilustração de como cada configuração estrutural de partida é gerada no modelo tipo-E.....	44
Figura 12 - Estrutura do espinélio ($MgAl_2O_4$) otimizada utilizando cálculos <i>ab initio</i>	47

Figura 13 - Coordenadas que foram utilizadas nos arquivos de entrada do AG. No caso 1, foram testados os sítios 16d e 8a e no caso 2, os sítios 16d, 8a e 8b.....	49
Figura 14 - Curvas do progresso evolucionário no caso 1, mostrando a convergência da população para um mínimo global, -1611,24 eV.....	50
Figura 15 - Curvas do progresso evolucionário no caso 2, mostrando a convergência da população para um mínimo global, -1611,24 eV.....	51
Figura 16 - Representação da população dos indivíduos com fração molar de 0,21 dividida em intervalos de energia eletrônica.....	53
Figura 17 - Representação da população dos indivíduos com fração molar de 0,29 dividida em intervalos de energia eletrônica.....	54
Figura 18 - Dependência composicional das constantes de rede do óxido misto com a fração molar (Sato, 1986).....	59
Figura 19 - Modelos estruturais otimizados dos óxidos mistos na configuração tipo-M com fração molar de 0,21.....	61
Figura 20 - Comparação entre os difratogramas de raios X por policristis dos óxido mistos obtidos no modelo tipo-M (linha vermelha) e o MgO (linha azul).....	61
Figura 21 - Modelos estruturais otimizados dos óxidos mistos na configuração tipo-E.....	62
Figura 22 - Comparação entre os difratogramas de raios X por policristais dos óxido mistos obtidos no modelo tipo-E (linha vermelha) e o MgO (linha azul).....	62
Figura 23 - Modelos estruturais otimizados dos óxidos mistos na configuração tipo-M.....	63
Figura 24 - Comparação entre os difratogramas de raios X por policristais dos óxido mistos obtidos no modelo tipo-M (linha vermelha) e o MgO (linha azul).....	63
Figura 25 - Modelos estruturais otimizados dos óxidos mistos na configuração tipo-E.....	64
Figura 26 - Comparação entre os difratogramas de raios X por policristais dos óxido mistos obtidos no modelo tipo-E (linha vermelha) e o MgO (linha azul).....	64

Figura 27 - Comparação entre o difratograma de raios X por policristais do óxido misto calculado com largura de linha de 1,4 e o experimental (Thomas, 2006).....	65
Figura 28 - Decomposição dos óxidos mistos com fração molar de 0,21 em várias temperaturas.....	68
Figura 29 - Decomposição dos óxidos mistos com fração molar de 0,29 em várias temperaturas.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros geométricos de um HDL de Mg-Al com fração molar de 0,33 calculados e experimentais.....	03
Tabela 2 - Efeito do óxido misto obtido pela decomposição da hidrotalcita (HT) e do potássio na atividade da HDS e HID catalisada por CoMoS.....	08
Tabela 3 - Parâmetros geométricos do óxido de magnésio.....	39
Tabela 4 - Sumário dos sítios disponíveis para a ocupação no grupo espacial $Fd\bar{3}m$	40
Tabela 5 - Parâmetros geométricos do espinélio estequiométrico.....	41
Tabela 6 - Parâmetros do potencial de Buckingham (Shukla, 2011).....	46
Tabela 7 - Volume obtido para o espinélio estequiométrico utilizando cálculos quânticos e PI e os erros respectivos.....	47
Tabela 8 - Diferença de energia obtida para os óxidos mistos utilizando potenciais interatômicos e cálculos quânticos.....	48
Tabela 9 - Parâmetros estruturais utilizados na construção dos modelos de partida para o caso 1 e caso 2 de acordo com a tabela das posições de Wickoff para o grupo espacial $Fd\bar{3}m$..	50
Tabela 10 - Dados relativos ao histograma.....	53
Tabela 11 - Dados relativos ao histograma.....	54
Tabela 12 - Dados relativos às estruturas mais estáveis do modelo tipo-M com fração molar de 0,21.....	56
Tabela 13 - Dados relativos às estruturas mais estáveis do modelo tipo-M com fração molar de 0,29.....	56
Tabela 14 - Dados relativos às estruturas mais estáveis do modelo tipo-E com fração molar de 0,21.....	57
Tabela 15 - Dados relativos às estruturas mais estáveis do modelo tipo-E com fração molar de	

0,29.....58

Tabela 16 - Dados termodinâmicos das melhores estruturas com fração molar de 0,21 em kcal/mol e $T = 500^{\circ}\text{C}$67

Tabela 17 - Dados termodinâmicos das melhores estruturas com fração molar de 0,29 em kcal/mol e $T = 500^{\circ}\text{C}$69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
HT	Hidrotalcita
Mg(Al)O	Óxido Misto de Mg e Al com estrutura tipo NaCl
HDS	Hidrodessulfurização
HDN	Hidrogenação
DFT	Teoria do funcional da densidade
GFQSI	Grupo de físico-química de sólidos e interfaces
GGA	Aproximação do gradiente generalizado
LDA	Aproximação de densidade local
PBE	Perdew, Burke e Ernzenhof
AG	Algoritmo Genético
PI	Potencial Interatômico
SST	Conjunto de ferramentas do estado sólido
DRX	Difração de raios X
IV	Infra-vermelho
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
EXAFS	Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida
TG	Análise Termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial
ZPE	Energia de Ponto Zero
FCC	Rede Cúbica de Face Centrada
S _{Conf}	Entropia Configuracional

LISTA DE SÍMBOLOS

M^{3+}	Metal com carga trivalente
M^{2+}	Metal com carga divalente
A^{n-}	Ânion com carga n-
Å	Ângstrom
Al^{IV}	Alumínio em coordenação tetraédrica
V_c	Vacância de cátion
□	Vacância de cátion
λ	Comprimento de onda
a	Parâmetro de Rede
b	Parâmetro de Rede
c	Parâmetro de Rede
α	Ângulo formado entre os parâmetros de rede b e c
β	Ângulo formado entre os parâmetros de rede a e c
γ	Ângulo formado entre os parâmetros de rede a e b
x	Fração Molar

SUMÁRIO

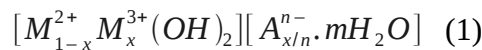
1– INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	01
1.1 - HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	01
1.2 - DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	04
1.3 - EFEITO MEMÓRIA.....	05
1.4 - SUPORTE PARA CATALISADORES EM REAÇÕES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO.....	06
1.5 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DO ÓXIDO MISTO $Mg_{(1-x)}Al_xO_{(1+x/2)}$	09
1.6 - ESTRATÉGIA DE AÇÃO.....	13
2 – OBJETIVOS.....	14
3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 - MÉTODOS DE BUSCA.....	15
3.2 - ALGORITMOS GENÉTICOS.....	15
3.2.1 - MOGA.....	18
3.3 - MECÂNICA MOLECULAR.....	20
3.3.1 - Potenciais de Interação Interiônicos	21
3.4 - CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA.....	25
3.4.1 - Teoria do Funcional da Densidade.....	25
3.4.2 - Equação de Kohn Sham.....	28
3.4.3 - Potencial de Troca e Correlação.....	31
3.4.4 - Cálculos de estrutura eletrônica para sólidos.....	32
3.4.5 - Aproximação do Pseudopotencial.....	34
3.4.6 - Otimização de geometria.....	35
3.5 - ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	36
4 – METODOLOGIA.....	39
4.1 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA DO ÓXIDO MISTO.....	39
4.2 - MODELO COM SUB-REDE DE ÁTOMOS DE OXIGÊNIO DO MgO (TIPO-M).....	42
4.3 - MODELO COM A SUB-REDE DE ÁTOMOS DE OXIGÊNIO DO ESPINÉLIO (TIPO-E).....	43

4.4 - SUMÁRIO DA METODOLOGIA ADOTADA.....	45
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1 - VALIDAÇÃO DO POTENCIAL INTERATÔMICO.....	46
5.2 - VALIDAÇÃO DO ALGORITMO GENÉTICO.....	49
5.3 - MODELOS ESTRUTURAIS DO ÓXIDO MISTO.....	52
5.3.1 - Análise da População.....	52
5.3.2 - Modelo tipo-M.....	55
5.3.3 - Modelo tipo-E.....	57
5.4 AVALIAÇÃO DOS MODELOS.....	60
5.4.1 - Difração de raios X por policristais.....	60
5.4.2 - Análise Termodinâmica.....	66
6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	72
7 – REFERÊNCIAS.....	75

1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

1.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita são uma família de argilas aniônicas que tem recebido muita atenção nas últimas décadas, devido à suas numerosas aplicações em diferentes áreas. Os compostos tipo hidrotalcita possuem lamelas com estrutura do tipo brucita ($Mg(OH)_2$), ou seja, lamelas neutras. Quando parte dos íons divalentes, M^{2+} , dos hidróxidos tipo brucita são substituídos parcialmente por cátions trivalentes, M^{3+} , produzem-se lamelas positivamente carregadas. Para que a neutralidade da estrutura seja garantida, são incorporados ânions, juntamente como moléculas de água, no espaço formado entre as lamelas. Assim, são formados compostos que têm a seguinte fórmula geral:



em que, A^{n-} é o ânion interlamelar de carga n^- e M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos di- e trivalentes respectivamente, que podem ser Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc, e ocupam posições octaédricas nas lamelas do hidróxido, A^{n-} pode ser um ânion inorgânico ou orgânico.

A hidrotalcita é um mineral de composição $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3).4/3H_2O$, sendo um dos maiores representantes dos HDL. Portanto convencionou-se denominar essa classe de compostos como tipo hidrotalcita (COSTA, 2011; CREPALDI, 1998; HIBINO, 1997). Logo, para facilitar a representação destes materiais, uma nomenclatura simples foi estabelecida: M-Me-A. Por exemplo, Mg-Al- CO_3 é um código para os HDL contendo Mg^{2+} , Al^{3+} e CO_3^{2-} (CREPALDI, 1998).

As composições geralmente encontradas na natureza e as obtidas em laboratório estão entre $0,22 \leq x \leq 0,33$, muito embora algumas publicações afirmem a possibilidade de se encontrar $0,1 \leq x \leq 0,5$. A fração molar dos cátions trivalentes é calculada a partir da equação

2, e pode ser representada por 'x' (VACCARI, 1998).

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

A concentração de ânions na região interlamelar depende da fração molar, uma vez que sua função é contrabalancear o excesso de carga gerado pela presença do íon trivalente. A concentração de água está diretamente relacionada com a quantidade de ânions, e por conseguinte à x.

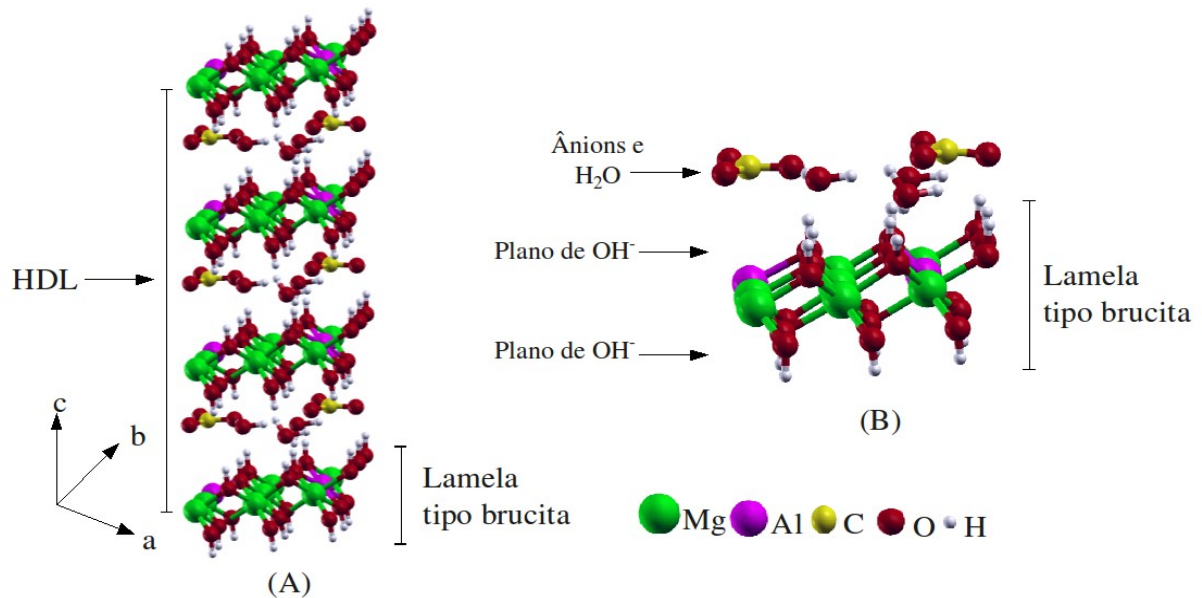


Figura 1: (A) Estrutura de um composto tipo hidrotalcita e (B) Lamela tipo brucita e região interlamelar dos HDL.

Os HDL têm recebido expressiva atenção, pois podem ser empregados como trocadores iônicos, carregadores para liberação controlada de fármacos, pois apresentam baixa toxicidade e alta biocompatibilidade. Também podem ser empregados como catalisadores, precursores ou suporte para catalisadores (RADHA,2007).

Os hidróxidos duplos lamelares são obtidos na forma de pó e, geralmente, têm baixa cristalinidade, fazendo com que a completa determinação estrutural usando difração de raios X por policristais (DRX) seja raramente possível. A identificação dos minerais por DRX é

baseada nas reflexões basais (00l). O refinamento só vem sendo reportado para os compostos tipo hidrotalcita intercalados com contra-íons de pequeno volume e que apresentam boa cristalinidade (CREPALDI, 1998).

Devido à complexidade dos HDL e à dificuldade em se adquirir ou interpretar os resultados experimentais, foi proposto um modelo neste grupo de pesquisa, por Costa *et al.* (COSTA, 2010), para simular as características estruturais dos compostos tipo hidrotalcita, usando condições periódicas de contorno e cálculos *ab initio* dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O conhecimento detalhado dos efeitos do suporte e dos sítios catalíticos exigem a compreensão da estrutura do material utilizado. As informações estruturais da hidrotalcita, obtidas experimentalmente, foram usadas para verificar a validade do modelo teórico. Os resultados mostraram bom desempenho e precisão na descrição e predição de propriedades cristalográficas e eletrônicas destes materiais como mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros geométricos de um HDL de Mg-Al com fração molar de 0,33 calculados e experimentais.

MgAl-CO ₃		
	Exp. ^a	Calc. ^b
<i>a</i> /Å	3,0424(2)	3,0474
<i>c</i> /Å	22,664(4)	22,166
d(M-OH)/Å	1,9911(4)	2,000
(O-C-O) ^o	120,0(9)	120,0

^a(ZHANG, 2008); ^b(COSTA, 2010)

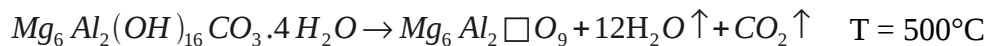
Estes HDL sofrem decomposição térmica perdendo água e ânions intercalados para formar óxidos mistos que podem ser utilizados como catalisadores básicos por conta do aumento expressivo da área superficial e do número de poros (CREPALDI, 1998).

1.2 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

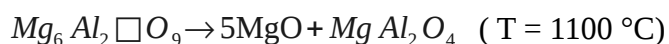
A decomposição térmica dos HDL pode ser representada por três etapas. A primeira acontece em baixa temperatura (menor que 100°C). Nessa etapa, é observada a remoção de moléculas de água superficiais. Entre 100-235°C, é observada a segunda perda de moléculas de água (H₂O intercalada), é a reação de desidratação dos hidróxidos. Na terceira etapa ocorre a remoção dos íons intercalados e a desidroxilação das lamelas, conseqüentemente há destruição da estrutura lamelar (PALMER, 2009; VÁGVÖLGY, 2008).

A temperatura em que esse fenômeno ocorre depende da composição química, no entanto, acima de 400 °C já se observa a formação de um óxido misto metálico com estrutura tipo NaCl, de composição $Mg_{(1-x)}Al_x \square_{x/2} O_{(1+x/2)}$, em que \square representa uma vacância de cátion. Este óxido é o produto imediato da decomposição topotática dos compostos tipo hidrotalcita, é altamente instável e rapidamente reconstrói o HDL de partida por absorção de água e CO₂, fenômeno conhecido como efeito memória (VALENTE, 2010; RADHA, 2007).

No caso dos HDL de Mg-Al, os mais amplamente estudados desta família de compostos, a calcinação produz uma fase tipo MgO, em que presume-se que cátions de Al estejam uniformemente distribuídos na estrutura do MgO. A reação abaixo representa a decomposição térmica da hidrotalcita segundo Radha et. al. em 500°C (RADHA, 2007).



Acima de 850°C, observa-se a formação da mistura de um óxido divalente (MgO) com um óxido misto de estrutura tipo espinélio, MgAl₂O₄, que não sofre efeito memória. Esta fase é bem caracterizada por DRX (RADHA, 2007).



O comportamento térmico também pode ser evidenciado quando se examina a evolução do parâmetro de rede *a* em função da temperatura. Em torno de 400°C verifica-se

$a = 4,18 \text{ \AA}$, esse valor decai com o aumento da temperatura até aproximadamente 600°C , correspondendo à fase tipo NaCl. Entre 600°C e 800°C o parâmetro de rede aumenta gradualmente e acima de 800°C aumenta rapidamente, correspondendo ao MgO puro. Estes resultados revelam que íons Al estão incorporados na estrutura do MgO entre 450° e 800°C e acima de 800° inicia-se a separação em outras duas fases, em que, espinélio e MgO começam a ser detectados (REBOURS, 1994).

1.3 EFEITO MEMÓRIA

O óxido misto obtido pela decomposição térmica do HDL em 450°C tem uma notável capacidade de reconstruir a estrutura lamelar pela absorção de ânions e água. Esta propriedade é conhecida como efeito memória e está ilustrada na Figura 2.

O comportamento térmico reversível tem sido observado entre os HDL de Mg-Al, Mg-Fe, Mg-Ga, Mg-In, Zn-Al e Zn-Ga e esse fenômeno tem sido explorado em várias aplicações dos HDL, tais como retirada de contaminantes de soluções aquosas e remoção de SO_x . Além disso, se o composto tipo hidrotalcita calcinado é exposto somente à água ou vapor d'água por um certo tempo, a estrutura lamelar é reconstruída pela inserção de grupos OH^- na região interlamelar, como ânions compensadores de carga, são comumente conhecidos como meixnerita ou tipo meixnerita, Mg-Al-OH. As hidroxilas nestes compostos agem como sítios básicos de Brønsted em algumas reações catalíticas por isso o cuidado para haja somente absorção de água (VALENTE, 2010; DÁVILA, 2008).

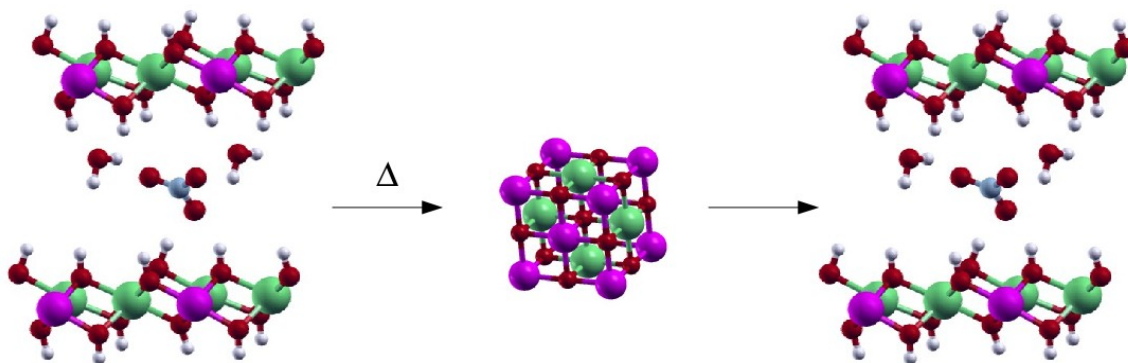


Figura 2: Esquema da obtenção do óxido misto metálico a partir de um composto tipo hidrotalcita e posterior reconstrução do hidróxido por absorção de água e ânions.

Contudo, tal propriedade também pode ser prejudicial à atividade catalítica, principalmente àquelas que operam em correntes úmidas e temperatura moderada. Assim, um dos grandes desafios é desenvolver técnicas que ampliem o tempo de uso desses materiais e evitem o efeito memória..

Dadas as inúmeras aplicações, muita atenção tem sido dedicada ao estudo da calcinação e reconstrução dos HDL (VALENTE, 2010).

1.4 SUPORTE PARA CATALISADORES EM REAÇÕES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO

Os gases de exaustão provenientes dos motores de veículos contribuem significativamente para a poluição atmosférica devido a presença de compostos nitrogenados (NO_x) e sulfurados (SO_x). O enxofre é um veneno conhecido para os conversores catalíticos, sua emissão na forma de óxidos pode causar graves problemas respiratórios e cardiovasculares nos seres humanos (ROSEIRO, 2009). Na atmosfera, pode levar à formação de chuva ácida, provocando malefícios diversos ao meio ambiente (MARTINS, 2002). Isso incentivou o governo de muitos países, inclusive o Brasil, a adotar novos regulamentos que visam uma drástica redução da emissão de enxofre, impondo uma concentração muito baixa desse elemento em combustíveis derivados do petróleo. A resolução da ANP (Agência

Nacional do Petróleo) n° 38 estabelece que o teor de enxofre na gasolina comercial tenha limite máximo de 50 ppm (BRUNET, 2005; MARTINS, 2002).

O desenvolvimento de catalisadores mais seletivos para o hidrotreamento de frações leves de petróleo, que visam a remoção de compostos de enxofre e preservam as olefinas, é altamente desejado (BRUNET, 2005). Os suportes para esses catalisadores utilizam normalmente dois ou mais metais, como Al, Mg e Zn, de forma a obter propriedades texturais e físicas desejadas a um catalisador de hidrotreamento. O termo hidrotreamento é dado a uma variedade de processos de hidrogenação catalítica, que englobam saturação de hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos e remoção de heteroátomos (como nitrogênio, oxigênio e enxofre).

O principal desafio é conseguir um nível relativamente alto de remoção de enxofre, processo baseado na hidrodessulfurização (HDS) na qual H_2 é utilizado para decompor os compostos sulfurados, como mercaptanas, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, sem que ocorra a perda de octano devido a hidrogenação (HID) simultânea do catalisador. O processo tem como objetivo quebrar a ligação C-S e promover a reação do enxofre liberado com o hidrogênio presente no reator, resultando na formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e de hidrocarbonetos. Uma informação de grande relevância para avaliar a seletividade do hidrotreamento é a razão HDS/HID que é tão mais eficiente quanto maior for a hidrodessulfurização (HDS) e menor a hidrogenação (HID) (DAUDIN, 2007). A reação de HDS pode ser visualizada na Figura 3.

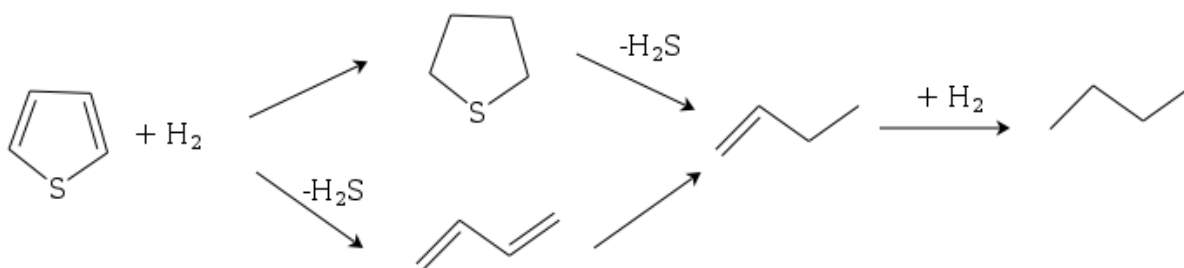


Figura 3: Reação de HDS do tiofeno.

Tem sido relatado, que vantajosa seletividade para uma reação modelo de HDS, na qual se utilizou uma mistura de tiofeno com 1-hexeno, pode ser alcançada quando

catalisadores do tipo CoMoS (Sulfeto de Cobalto e Molibdênio) são suportados em óxidos mistos tais como o Mg(Al)O, produzido a partir da decomposição térmica da hidrotalcita (Mg-Al-CO₃), do que quando o suporte convencional (gama alumina), é utilizado, ou mesmo pela modificação de propriedades ácido básicas do suporte (introdução de aditivos como o potássio). Dados disponíveis na Tabela 2 (ZHAO, 2001).

Tabela 2: Efeito do óxido misto obtido pela decomposição da hidrotalcita (HT) e do potássio na atividade da HDS e HID catalisada por CoMoS (ZHAO, 2001)

Suporte	Aditivo	HDS%	HID%	(HDS/HID)
Al ₂ O ₃ ^a	—	97,8	98,7	0,99
Al ₂ O ₃ ^a	K	87,8	70,9	1,24
HT/Al ₂ O ₃ (4/1) ^a	—	51,8	17,8	2,91
HT ^a	—	50,3	15,9	3,16
HT ^a	K	46,9	11,5	4,08
Al ₂ O ₃ ^b	—	99	80,6	1,23
HT ^b	—	69,1	7	9,87

HT- hidrotalcita calcinada

^aHDS do composto da reação modelo: HDS do tiofeno e hidrogenação de hex-1-eno.

^bHDS da gasolina da refinaria.

Compostos tipo hidrotalcita têm sido amplamente utilizados em catálise heterogênea, pois, podem atuar como catalisadores, suporte para catalisadores ou como precursor de catalisadores. A principal razão para isso é sua capacidade de gerar óxidos mistos metálicos com área superficial elevada (>200 m² g⁻¹) por decomposição térmica (COSTA, 2010). Esta característica pode ser observada através dos valores de (HDS/HID) presentes na Tabela 2, ou seja, quando o suporte utilizado é um óxido misto metálico tipo Mg(Al)O há menor perda do grau de octanagem, tanto para gasolina da refinaria quanto para a reação modelo (ZHAO, 2001).

Entretanto, estudos recentes mostraram que o catalisador CoMoS suportado na alumina é mais eficiente que o CoMoS suportado na hidrotalcita calcinada. O CoMoS/Al₂O₃ é ativo na HDS mas também é ativo na HID de olefinas, enquanto que o catalisador suportado em óxidos mistos derivados da hidrotalcita apresenta menor atividade para ambas as reações,

mas, ao menos, é mais eficiente em relação a razão HDS/HYD (Figura 4) (BRUNET, 2005 ZHAO, 2003).

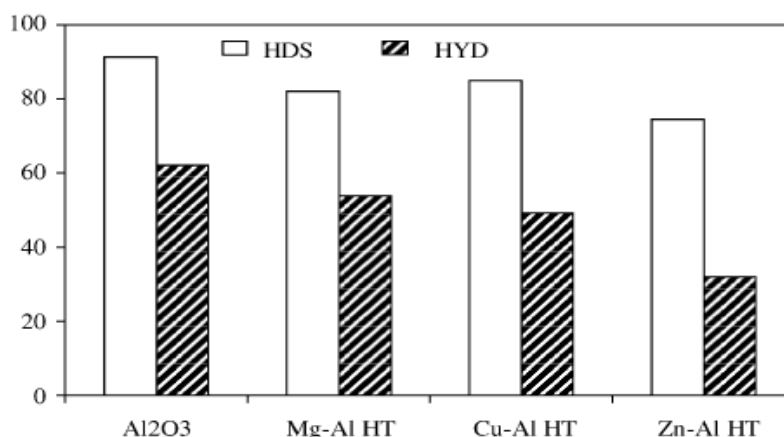


Figura 4: Hidrodessulfurização de gasolina FCC. Atividade para a HDS (barra transparente) e hidrogenação de olefina (barra hachurada) convertido em % para catalisador suportado em alumina (Al₂O₃) e compostos tipo hidrotalcita calcinados (BRUNET, 2005).

Os esforços empenhados no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes resultaram na utilização de óxidos mistos obtidos pela decomposição térmica de compostos tipo hidrotalcita como suporte. Todavia, o conhecimento detalhado dos efeitos do suporte e dos sítios catalíticos exigem a compreensão da estrutura do material (BRUNET, 2005).

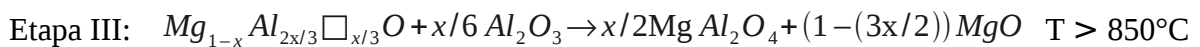
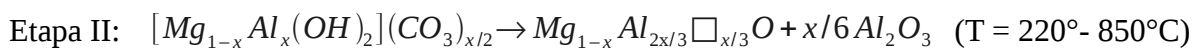
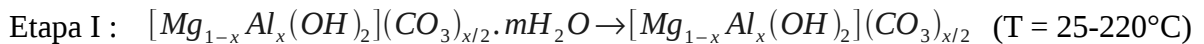
1.5 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DO ÓXIDO MISTO $Mg_{(1-x)}Al_xO_{(1+x/2)}$

O comportamento térmico reversível de compostos tipo hidrotalcita tem sido amplamente estudado por Análise Termogravimétrica, DRX, Difração de Nêutrons (DN), Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (EXAFS do inglês *Extended X-Ray Absorption Fine-Structure*), Ressonância Magnética nuclear de ²⁷Al (RMN de ²⁷Al), RMN de ²⁵Mg, Infravermelho (IV) e pela Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS, do inglês X-

Ray Photoelectron Spectroscopy). Uma série de trabalhos experimentais e teóricos tem sido publicados ao longo das últimas décadas sobre a decomposição térmica dos HDL e a formação de um óxido misto com ampla aplicabilidade industrial (PAVEL, 2012; COSTA, 2011; VALENTE, 2010; PARK, 2009; RADHA 2007; THOMAS, 2006; XU, 2001; HIBINO, 1998; GAZZANO, 1997; BELLOTO, 1996; REBOURS, 1994; ROHRER, 1994, MACKENZIE, 1993, SATO, 1986). Embora se reconheça a importância deste óxido, a estrutura destes materiais não é bem conhecida. Eles são obtidos na forma de pó e em geral apresentam baixa cristalinidade, o que dificulta a análise via DRX, pois esta técnica fica então limitada à determinação da rede do cristal (GAZZANO,1997).

Resultados de DRX por policristais mostram que da temperatura ambiente até 250°C observa-se o perfil de difração original dos compostos tipo hidrotalcita. Acima de 400°C todas as reflexões dos hidróxidos desaparecem, surgindo picos relativos às principais reflexões do MgO ampliadas, devido a pobre cristalinidade ou pequeno tamanho de partículas ou ambos. Resumindo, o perfil de difração de raios X por policristais do óxido calcinado se aproxima do padrão de difração de uma estrutura tipo NaCl com reflexões características ligeiramente deslocadas. Isso ocorre por causa da substituição de alguns cátions de Mg por cátions de Al, que possuem raio iônico menor (RADHA, 2007; THOMAS, 2006 ; GAZZANO, 1997; REBOURS, 1994).

Por apresentar baixa cristalinidade, a DRX deste material não detecta a presença de outras fases contendo Al, assim, a natureza exata da fase tipo NaCl não é clara, uma vez que é muito difícil distinguir entre pequenos núcleos de $MgAl_2O_4$, $\gamma-Al_2O_3$ e MgO dopado com Al. (JULES, 2002; REBOURS, 1994). Por conta dessa possibilidade Radha et. al. propuseram o seguinte mecanismo de decomposição para a hidrotalcita (RADHA, 2007):



Já a RMN de ^{27}Al , é capaz de fornecer informações sobre mudanças no ambiente químico e coordenação do Al presente em um sistema que passa por um tratamento térmico. Observou-se através dos experimentos de RMN de ^{25}Mg e RMN de ^{27}Al que os cátions de Mg ocupam exclusivamente sítios octaédricos tanto no precursor quanto no óxido calcinado e os cátions de Al ocupam somente sítios octaédricos nos HDL. Nas amostras $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ os cátions de Al ocupam principalmente sítios octaédricos, pois durante o processo de decomposição térmica verificou-se migração de alguns cátions (III) de sítios octaédricos para sítios tetraédricos. Essa migração foi caracterizada pelo surgimento de um pico em 74 ppm característico de Al tetraédrico (PARK, 2009; REBOURS, 1994; MACKENZIE, 1993).

Alguns autores estimam que aproximadamente 25% dos cátions de Al estão localizados em sítios tetraédricos e estes cátions devem estar presentes na superfície (VALENTE, 2010; REBOURS, 1994; SHEN, 1994; MACKENZIE, 1993). A população de Al^{IV} pode ser uma propriedade inerente dos compostos tipo hidrotalcita calcinados, dependendo das condições de calcinação (taxa de aquecimento e temperatura final) e preparação da amostra, e não dos ânions, morfologia ou tamanho do cristal do HDL de partida (VALENTE, 2010; MACKENZIE, 1993). A temperatura de calcinação também influencia no tamanho da área superficial, pois há um aumento considerável quando amostras de HT são calcinadas em temperaturas relativamente baixas (FORNASARI, 1995).

Considera-se a formação de um óxido misto com cátions exclusivamente em sítios octaédricos de elevada área superficial, quando obtidos por calcinação branda, taxa de aquecimento relativamente baixa e temperatura final de aproximadamente 450°C . Em contrapartida, altas temperaturas de calcinação, acima de 600°C , podem formar óxidos mistos com uma considerável diminuição da área superficial (VALENTE, 2010; THOMAS, 2006; FORNASARI, 1995).

Baseados nesses dados, alguns autores acreditam que o óxido misto possui uma estrutura intermediária entre tipo MgO e tipo espinélio e devido a forte correlação entre as redes de MgO e espinélio, sugerem que as reflexões observadas no difratograma de raios X por policristais do $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$, devem ser devido a uma única fase. Com isso, sugerem a formação de uma superestrutura com alguns cátions (III) em sítios tetraédricos, pois na maioria das vezes não se faz uma calcinação branda (GAZZANO, 1997; BELLOTO, 1996; REBOURS, 1994;).

A partir do experimento de difração de nêutrons, foi possível realizar o refinamento das estruturas do óxido misto calcinadas em 650 °C. Foram testados os grupos espaciais, $Fm\bar{3}m$ e $Fd\bar{3}m$ além de um sistema contendo duas fases, MgO e espinélio. O modelo que melhor descreveu o difratograma de nêutrons experimental, foi o modelo mais flexível, com parâmetro de rede duas vezes o parâmetro obtido para o óxido misto ($a = 4,18 \text{ \AA}$), no grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e com possibilidade de ocupação de sítios de Wickoff octaédricos (16c e 16d) e tetraédricos (8a e 8b) (GAZZANO, 1997).

Em razão de inúmeros dados experimentais e ampla discussão na literatura sobre a estrutura deste material, dois modelos têm sido sugeridos por alguns autores, no primeiro caso, íons Mg(II) são substituídos por íons Al(III) nos sítios octaédricos e vacâncias de cátions (II) introduzidas para manter a neutralidade elétrica, arranjam-se de forma ordenada. Esse modelo é denominado tipo MgO. No segundo caso, há incorporação de alguns cátions nos sítios tetraédricos intersticiais, o que denominou-se modelo tipo espinélio (JOHNSON, 2009; GAZZANO, 1997; BELLOTO, 1996; REBOURS, 1994). A Figura 5 ilustra os modelos citados acima.

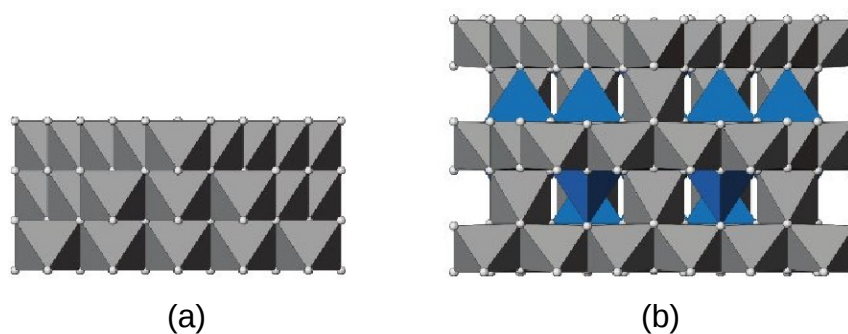


Figura 5: Modelo de uma estrutura tipo MgO promovido com Al(III), em que todos os sítios catiônicos são octaédricos (a) e tipo espinélio, modelo no qual pode se observar cátions em sítios octaédricos e tetraédricos (b) (JOHNSON, 2009).

1.6 ESTRATÉGIA DE AÇÃO

Devido a dificuldade em se adquirir e interpretar os resultados experimentais e mediante intensa discussão na literatura sobre o modelo estrutural do óxido misto Mg(Al)O, a simulação computacional se torna uma alternativa promissora, pois todo o esforço empenhado na caracterização pode ser complementado.

Neste contexto, foi utilizado um algoritmo genético (AG) na busca por estruturas energeticamente mais estáveis representativas deste óxido. Neste AG cada indivíduo da população inicial é uma supercélula com a sub-rede de átomos de oxigênio fixa e com cátions de Mg e Al ocupando somente posições intersticiais octaédricas. Foram utilizadas duas sub-redes de átomos de oxigênio para gerar os modelos estruturais de partida: (i) sub-rede do MgO construída a partir as operações de simetria do grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e (ii) sub-rede do espinélio estequiométrico construída a partir das operações de simetria do grupo espacial $Fd\bar{3}m$, o que deu origem a dois modelos, Tipo-M e o Tipo-E respectivamente.

As estruturas mais estáveis foram otimizadas utilizando cálculos *ab initio* e suas características foram confrontadas com propriedades disponíveis na literatura, como é o caso da DRX, parâmetros geométricos e dados termodinâmicos.

A relevância do trabalho proposto se justifica pela criação de modelos estruturais que podem fornecer uma maior compreensão da estrutura do óxido misto, que é necessário para o entendimento e otimização de suas propriedades, uma vez que, a morfologia do suporte tem grande influência sobre a dispersão, atividade e seletividade apresentada pelo catalisador.

2 – OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a estrutura dos óxidos mistos de fórmula química $Mg_{(1-x)}Al_xO_{(1+x/2)}$, obtidos pela decomposição térmica dos compostos tipo hidrotalcita. Para tanto, são realizados cálculos que utilizam potenciais interatômicos e cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para a obtenção da energia total das estruturas representativas do óxido misto de Mg-Al geradas por meio de um Algoritmo Genético (AG). Para estudar as propriedades de interesse destes compostos, é necessário conhecer a estrutura periódica mais estável que os representa.

3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MÉTODOS DE BUSCA

Essencialmente, a solução para o problema da elucidação da estrutura do óxido misto proposta neste trabalho consiste em buscar modelos energeticamente estáveis, capazes de reproduzir dados experimentais do material obtido a partir da calcinação da hidrotalcita. A busca exaustiva, ou método de força bruta, já realizada por Paglia, et. al. no mesmo contexto para outro óxido, no caso a γ -alumina, forneceu resultados bastante satisfatórios (PAGLIA, 2005). No entanto, apesar de extremamente simples e confiável, tal abordagem exige um tempo computacional desnecessariamente dispendioso. Essa metodologia seria utilizada nesse trabalho como descrito na proposta de mestrado, entretanto informações sobre o potencial da utilização de um Algoritmo Genético, motivou a redefinição da proposta inicial do trabalho. Como na proposta inicial, será realizada uma busca global pelas melhores estruturas representativas do $Mg(Al)O$, porém guiada por um algoritmo genético (AG) e auxiliada por uma busca local.

3.2 ALGORITMO GENÉTICO (AG)

Recentemente tem surgido na literatura e causado grande impacto na comunidade científica os chamados métodos de inteligência artificial. Na área de otimização, uma técnica de inteligência artificial que vem sendo muito estudada é o algoritmo genético. Esse é um processo de otimização baseado nos processos biológicos da evolução das espécies, simulando matematicamente a teoria de Darwin. Segundo Darwin, no mecanismo de seleção natural, os indivíduos mais adaptados têm maior probabilidade de sobrevivência do que os menos adaptados. Como consequência disso, os mais adaptados teriam maior número de

descendentes, o que provocaria, na geração seguinte, um aumento no seu número em relação aos não adaptados (COSTA FILHO, 1998).

Os AG's utilizam conceitos provenientes do princípio de seleção natural para abordar uma série ampla de problemas, em especial de otimização. Robustos, genéricos e facilmente adaptáveis, consistem de uma técnica amplamente estudada e utilizada em diversas áreas.

Basicamente, o que um AG faz é criar uma população de possíveis respostas para o problema a ser tratado (inicialização) para depois submetê-la ao processo de evolução, constituído pelas seguintes etapas:

Avaliação: avalia-se a aptidão das soluções (indivíduos da população) – é feita uma análise para que se estabeleça quão bem elas respondem ao problema proposto;

Seleção: indivíduos são selecionados para a reprodução. A probabilidade de uma dada solução i ser selecionada é proporcional à sua aptidão;

Cruzamento: características das soluções escolhidas são recombinadas, gerando novos indivíduos;

Mutação: características dos indivíduos resultantes do processo de reprodução são alteradas, acrescentando assim variedade à população;

Atualização: os indivíduos criados nesta geração são inseridos na população;

Finalização: verifica se as condições de encerramento da evolução foram atingidas, retornando para a etapa de avaliação em caso negativo e encerrando a execução em caso positivo.

Superficialmente um programa genético pode ser descrito pelo algoritmo mostrado na Figura 6.

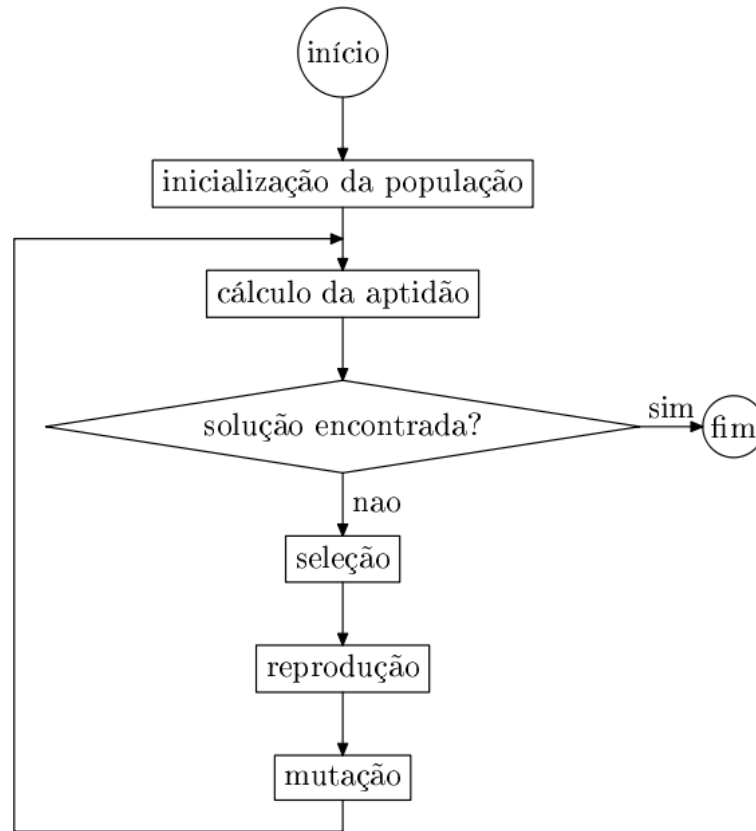


Figura 6: Fluxo de controle de um algoritmo evolutivo

Cada solução possível, dentro de um espaço de busca, é representada como uma sequência de elementos, onde cada elemento é chamado de gene, e cada uma dessas sequências formadas pelos genes são os cromossomos, ou também chamados de indivíduos, deste modo cada indivíduo é formado por um único cromossomo. E, cada indivíduo distinto codificado por uma sequência diferente de genes (GLASS, 2006; MALAQUIAS, 2006).

O primeiro passo no desenvolvimento de um AG é a escolha da representação das soluções. Uma solução para o problema em questão é uma estrutura em três dimensões. A cada cromossomo está ligado uma estrutura do óxido, os genes representam os graus de liberdade translacionais (x,y,z) ou seja as coordenadas cartesianas de cada átomo no sólido.

O algoritmo genético foi considerado neste trabalho para substituir o método de força bruta na busca pela estrutura do óxido misto. As vantagens de um AG que se destacam são a independência de qualquer informação sobre o gradiente da superfície de resposta, bem como o fato de eventuais discontinuidades e a presença de mínimos locais não comprometerem a eficiência do algoritmo.

Antes da utilização do AG atual, algoritmos genéticos utilizando cruzamento foram implementados e após muitos testes, verificou-se que não funcionavam para este caso. Uma certa tendência para ocupação dos mesmos sítios foi constatada, o que prejudicava as gerações seguintes pois não se conseguia chegar na melhor estrutura, no caso a estrutura do espinélio estequiométrico, que foi utilizada para testar o AG. Em função disso, revistas específicas foram analisadas e verificou-se que algoritmos genéticos que utilizavam somente mutação estavam sendo desenvolvidos para resolução de inúmeros problemas práticos (SHIU, 2008). Neste contexto, ao analisar o trabalho de Wang *et al.* (WANG, 2010) foi encontrado um AG denominado MOGA (Algoritmo Genético que usa somente mutação) que foi implementado para realizar a busca pelas estruturas do composto em estudo. A abordagem evolucionária para o problema em questão não é tão simples, visto que muitas variáveis estão envolvidas, além de informações conflitantes sobre a caracterização deste óxido na literatura.

O AG foi implementado no GFQSI (Grupo de Físico Química de Sólidos e Interfaces) e cada indivíduo representa um cromossomo, no qual, cada locus corresponde a uma ocupação por um cation ou uma vacância, de uma determinada posição de Wickoff dos grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ e $Fd\bar{3}m$. A sub-rede de átomos de oxigênio é considerada fixa, já que é bem definida. A função objetivo é a energia total do sistema, a qual pode ser calculada por um campo de força clássico ou um cálculo de estrutura eletrônica, e determina a aptidão de cada indivíduo.

O objetivo básico deste algoritmo é coletar a estatística do cromossomo em gerações passadas para decidir a probabilidade de mutação de cada locus, pois se trata de um AG auto-adaptativo. Esse processo substitui um processo de mutação completamente randômico.

3.2.1 MOGA

Neste formalismo, foi considerada uma população de N cromossomos, cada um de comprimento L . A população foi descrita por uma matriz $N \times L$ quadrada e os elementos de matriz $A_{ij}(t)$, $i = 1, \dots, N$; $j = 1, \dots, L$ denotam o valor do locus j no cromossomo i . A convenção é ordenar as linhas de A pela aptidão dos cromossomos.

Também foi introduzida uma matriz de mutação com elementos $M_{ij}(t) = a_i(t).b_j(t)$,

$i = 1, \dots, N$; $j=1, \dots, L$ em que $a_i(t)$ e $b_j(t)$ são chamados de probabilidade de mutação da linha e probabilidade de mutação da coluna respectivamente. No cromossomo de ajuste espera-se mutar uns poucos locus, de modo que se mantenha a maior parte da informação inalterada. Por outro lado, um cromossomo impróprio sofre mutação em muitos de seus locus de modo que se possa explorar mais regiões do espaço de resposta. Uma vez que a matriz de mutação M é obtida, utiliza-se M para evoluir A . Após a obtenção de $A(t+1)$, prossegue-se para a próxima geração, na qual, todo o procedimento anterior será realizado até a convergência para a estrutura mais estável ao final de um determinado número de gerações (WANG, 2010). O esquema representativo do MOGA está descrito na Figura 7.

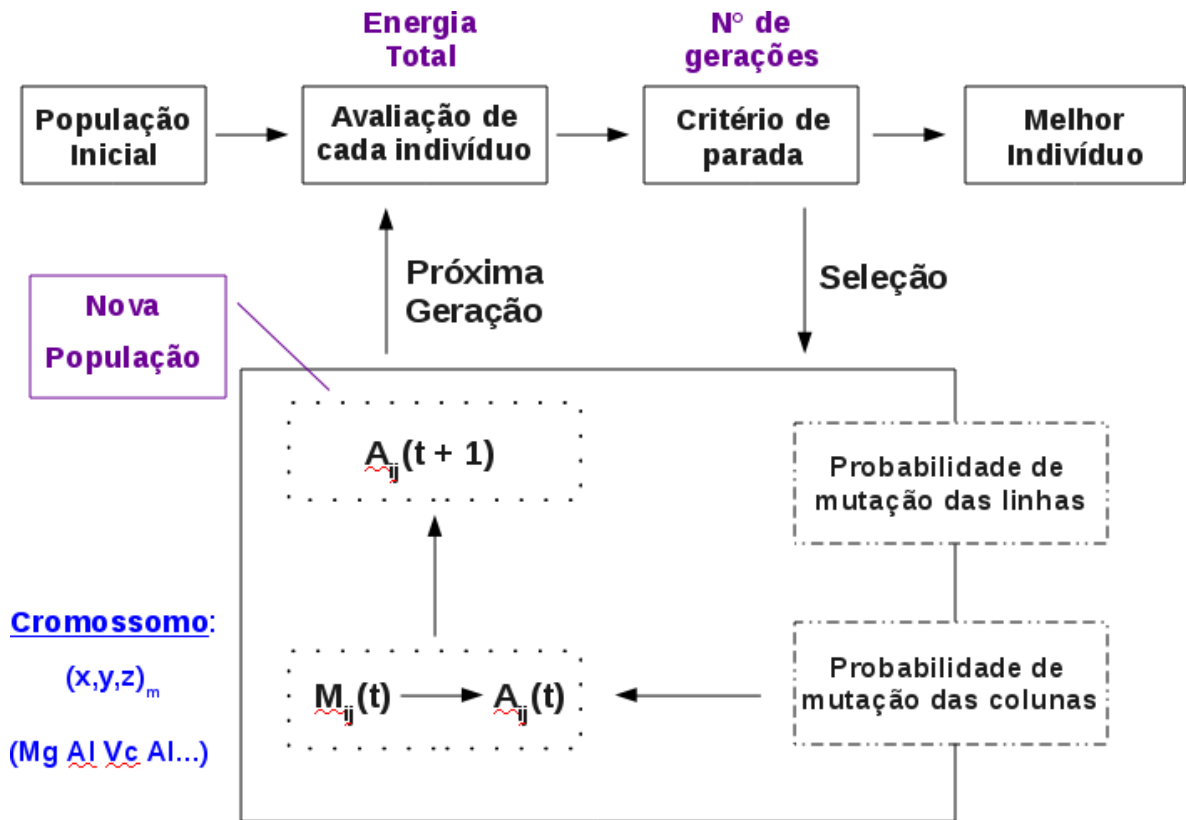


Figura 7: Esquema representativo do AG implementado para a busca das estruturas energeticamente mais estáveis do Mg(Al)O

A evolução geralmente se inicia a partir de um conjunto de soluções criado aleatoriamente, que constituem a população inicial (matriz A_{ij}), e é realizada por meio de gerações. Cada indivíduo da população inicial é representado por um cromossomo, no qual

cada locus corresponde a uma ocupação por um cátion ou vacância. A matriz população é mais eficiente quando se trata de uma matriz quadrada. Neste contexto, partimos de uma matriz 32x32, já que, temos 32 interstícios para serem avaliados (32 locus), assim optamos por gerar uma população com 32 indivíduos.

A avaliação de cada indivíduo, nos fornece a habilidade deste em produzir a melhor resposta. Foi feita por meio do cálculo da energia total, que corresponde à função objetivo, utilizando um campo de força. Dessa forma, a população pôde ser ordenada em ordem decrescente de aptidão.

Se o critério de parada não for atingido, dá-se início ao processo de reprodução dos indivíduos, feito por meio de um operador de mutação. No processo de seleção, indivíduos são escolhidos para mutação de acordo com a aptidão. Primeiramente, verifica-se a probabilidade de mutação das linhas, ou seja, dos cromossomos. Após a probabilidade de mutação das linhas ter sido computada adota-se a probabilidade de mutação da colunas para decidir qual locus sofrerá mutação. Com isso, obtém-se a matriz de mutação M_{ij} que evolui a matriz A_{ij} , produzindo a nova matriz população $A_{ij}(t+1)$, que é então avaliada, ordenada em ordem decrescente de energia. Se o critério de parada for atingido, neste caso 50000 gerações, o melhor indivíduo é alcançado, caso contrário parte-se para a próxima geração.

3.3 MECÂNICA MOLECULAR

O Objetivo da modelagem molecular clássica é buscar uma metodologia para descrever as propriedades dos sistemas utilizando um campo de força que pode ser resolvido utilizando equações clássicas.

A utilização dos campos de força não é computacionalmente tão cara quanto métodos baseados em mecânica quântica e permite a simulação de células contendo um grande número de átomos. Tem sido aplicado recentemente em simulação de dinâmica molecular de supercélulas contendo mais de 1500 átomos para obtenção da estrutura de bulk, além disso, na realização de uma série de cálculos de otimização de geometria de vários modelos estruturais

(PAGLIA, 2005). O procedimento adotado para encontrar a configuração atômica obtida pela minimização de energia é chamada otimização estrutural ou relaxação. Esta prática permite o mapeamento da superfície de energia potencial identificando nesta um mínimo local (ou global).

Foi empregado um modelo de potencial derivado para o espinélio determinado por Catlow et. al. (CATLOW, 1982), baseado na descrição do modelo de Born para uma rede cristalina iônica. O cristal é composto de um arranjo infinito de cargas pontuais esféricas e isotrópicas. As forças atuando entre os íons são divididas em dois termos: forças Coulombianas de longo alcance somadas usando o método de Ewald e forças de curto alcance isotrópicas, que são modeladas usando pares de potenciais parametrizados (potencial de Buckingham).

Estes termos devem ser funções explícitas das posições atômicas ou conformações moleculares. Levando estes termos em conta, o campo de força será escrito na forma:

$$U = U_C + U_{ICA} \quad (3)$$

em que U_C representa a energia de interação Coulombiana de longo alcance e U_{ICA} descrevem as interações de curto alcance.

Uma combinação destes potenciais nos fornecerá o potencial resultante sobre cada par de íons. As somas das energias de interação de todos os pares nos dará, a energia interna da rede U , a qual deve ser otimizada.

3.3.1 POTENCIAIS DE INTERAÇÃO INTERIÔNICOS

1) Interação de Pauli

As distribuições de carga de dois átomos adjacentes podem ser sobrepostas se estes estiverem suficientemente próximos um do outro. Isto provoca o aparecimento de uma força repulsiva, relacionada com o princípio da exclusão de Pauli. De fato, quando as distribuições de carga de dois átomos se sobrepõem, os elétrons de um átomo tendem a ocupar os estados dos elétrons do outro átomo, e vice-versa, representado pela Figura 8.

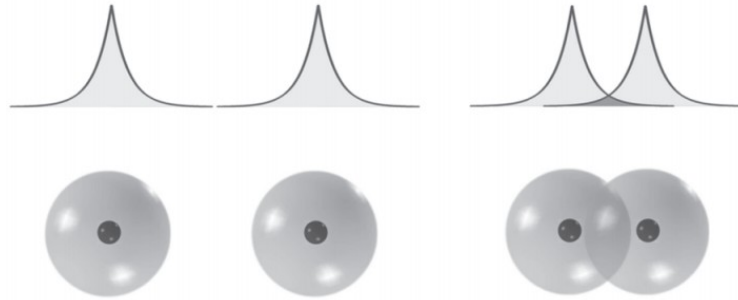


Figura 8: Esboço da superposição das distribuições eletrônicas de dois átomos, onde os círculos denotam os núcleos

A energia de superposição depende da distribuição radial de carga em torno de cada átomo. É melhor ajustado, quando utilizado juntamente com o potencial atrativo de Van der Waals, por potenciais repulsivos empíricos tais como:

$$A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (4)$$

conhecido como potencial de Born-Mayer, mais adequado para cristais iônicos. Tais potenciais são de curto alcance, caindo rapidamente com a distância.

2) Interação de van der Waals - London

Pode acontecer num dado momento de o íon estar com sua nuvem eletrônica levemente deslocada em relação a distribuição natural, estando então momentaneamente polarizado. Por indução elétrica o íon irá provocar a polarização do íon vizinho (dipolo induzido), resultando numa interação fraca (comparada com a interação Coulombiana) entre estes chamada, interação de Van der Waals ou de London.

A energia potencial é proporcional ao inverso da sexta potência da distância entre os dois íons,

$$U_{ij}^{vdw} = -\frac{C}{r_{ij}^6}; i \neq j \quad (5)$$

sendo, portanto, uma interação de curto alcance. Em cristais iônicos sua contribuição para a energia da rede é da ordem de apenas 1 ou 2% (KITTEL, 2009).

3) Interação de Coulomb

É uma interação de longo alcance que influi sobre praticamente toda a estrutura cristalina sendo responsável pela maior contribuição para energia interna da rede em cristais iônicos. É atrativa entre íons de cargas opostas e repulsivo entre íons de mesma carga.

Em um cristal os íons interagem através de forças com todos os outros que constituem a estrutura cristalina do material. Uma forma geral para descrever estas n interações é por meio de uma série de somatórios. Com o objetivo de tornar a energia da estrutura computacionalmente viável de ser estimada, faz-se necessário o truncamento das interações entre íons, considerando apenas a interação entre pares, as quais são usualmente dominantes em materiais com caráter predominantemente iônico (geralmente 80 a 90% da energia configuracional), constituindo assim a 'aproximação do potencial de pares'. A interação de pares de íons, U_P , pode ser representada por:

$$U_P(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} + U_{ICA} \quad (6)$$

onde o primeiro termo representa a energia de interação Coulombiana de longo alcance, sendo q_i e q_j as cargas dos íons i e j , r_{ij} a distância entre os íons e ϵ_0 a permissividade do vácuo. O segundo termo representa a energia de interação de curto alcance.

Apesar da aparente simplicidade da contribuição de Coulomb para a energia do sistema, existe uma significativa dificuldade no somatório das forças de Coulomb, pois este tipo de somatório é condicionalmente convergente. Por causa desta condicionalidade, a energia de Coulomb é avaliada usando o método de Ewald implementado no programa GULP (General Utility Lattice Program) (GALE, 2003).

4) Potencial de Buckingham

A rede é definida por uma célula unitária, que é efetivamente repetida ao longo de todo o espaço usando condições periódicas. Assim para cristais iônicos tem-se utilizado com êxito o potencial que é a soma dessas três interações, dado da forma:

$$U_{ij} = \sum_{j>1} \sum_{i=1} \left[\frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \right] i \neq j \quad (7)$$

em que, A, ρ e C são parâmetros específicos para o par de íons i e j, r_{ij} é a separação interatômica e q_i é a carga formal do íon i.

O primeiro termo é o potencial eletrostático (Coulombiano). O agrupamento dos dois últimos potenciais, de Born-Mayer e Van der Waals, respectivamente, é o chamado potencial de Buckingham, que nos fornece três parâmetros ajustáveis - A (que determina a intensidade do potencial de Born-Mayer, ρ (que estipula o alcance deste mesmo potencial) e C (que determina a intensidade do potencial de Van der Waals) – para cada interação considerada (BALL, 2005; SHUKLA, 2011, GALE, 2003).

5) Polarizabilidade

A polarização atômica foi incorporada pelos íons de oxigênio via “shell model” desenvolvido por Dick e Overhauser. Neste modelo o íon é tratado como sendo constituído de um núcleo, onde situa-se toda a massa do íon, de carga X , e uma casca de massa desprezível com carga Y. Uma vez que a polarização é oriunda do deslocamento relativo entre a casca e o núcleo, e este não pode ser infinito, o núcleo é conectado à casca por uma mola harmônica de constante k , para se obter uma polarizabilidade infinita. A carga elétrica total do íon está dividida entre o núcleo (X) e casca (Y), totalizando X + Y. Assim, a polarização depende de duas variáveis, que são a constante harmônica da mola que liga o núcleo à casca, e a carga da casca Y, da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (8)$$

Este modelo fornece uma representação adequada da polarização da rede, resultando em melhores valores para as polarizabilidades dos íons e para a constante dielétrica. Têm-se neste caso três parâmetros a ajustar para cada íon considerado: X, Y e k.

$$U_{(\text{núcleo-casca})} = \frac{1}{2} k_{(\text{núcleo-casca})} r_{(\text{núcleo-casca})}^2 \quad (9)$$

A polarização ocorre somente em um mesmo íon, neste caso oxigênio e não entre íons. Conseqüentemente, os íons de magnésio e alumínio não são polarizáveis no modelo utilizado aqui. A casca assume a carga de $-2,8|e|$ acoplado ao núcleo de carga $0,8|e|$ via uma constante de força harmônica isotrópica de $54,8 \text{ eV } \text{Å}^{-2}$. A carga total do oxigênio é então $-2,0|e|$ (BALL, 2005; GALE, 2003).

Basicamente, a metodologia consiste em assumir potenciais de interação para os pares de íons e minimizar a energia de formação da rede devido a esses potenciais. Para tanto o software de simulações clássica GULP, do inglês General Utility Lattice Program foi empregado (GALE, 2003).

3.4 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

3.4.1 Teoria do Funcional da Densidade

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma equação para descrever o caráter ondulatório das partículas (KOHN, 1999):

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (10)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano, E_t é a energia total do sistema, \vec{R} e \vec{r} simbolizam todas as coordenadas dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

A expressão completa do operador hamiltoniano, em unidades atômicas, é:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} = \\ & = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N \quad (11) \end{aligned}$$

com, \hat{T}_N operador da energia cinética nuclear, M_A a massa do núcleo A, \hat{T}_e o operador da energia cinética eletrônica, \hat{V}_{Ne} o operador referente a atração elétrons-núcleo, Z_A a carga do núcleo A, \hat{V}_e o operador da energia potencial elétron-elétron e \hat{V}_N o operador da energia potencial núcleo-núcleo.

No entanto, a equação 10 só possui solução analítica conhecida para alguns poucos casos, todos relacionados a sistemas com um único elétron. Esta restrição advém da dificuldade, ou impossibilidade, de separar as coordenadas dos diversos termos de potencial. Assim, para resolvê-la é preciso, na prática, recorrer a aproximações.

A primeira dessas aproximações diz respeito a uma proposta de separação das coordenadas de núcleos e elétrons. Como a diferença de massas entre elétrons e núcleos é grande e as forças aplicadas nas partículas são as mesmas, pode-se dizer que os elétrons se reajustam instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos. Em outras palavras, isso quer dizer que o núcleo pode ser tratado adiabaticamente, separando as coordenadas eletrônicas e nucleares da função de onda de muitos corpos – a chamada *aproximação de Born-Oppenheimer*, que simplifica o problema de muitos corpos ao de elétrons dinâmicos em uma configuração congelada dos núcleos (PAYNE, 1992).

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer simplifique o problema ao tornar as coordenadas \vec{R} das equações 9 e 10 constantes, ainda há o problema de separar as coordenadas do termo da interação entre os elétrons, \hat{V}_e . Dessa maneira, para resolver a equação 9 ainda é necessário recorrer a outras aproximações.

A aproximação de Born-Oppenheimer permitiu que um problema quântico de muitos corpos se tornasse mais simples que o original. No entanto, a solução exata do

Hamiltoniano eletrônico ainda é impossível para sistemas polieletrônicos, devido ao termo de interação elétron-elétron, que acopla as variáveis eletrônica \vec{r}_i e \vec{r}_j : Deve-se então, introduzir novas aproximações, a fim de possibilitar o tratamento de problemas de muitos elétrons acoplados. Neste trabalho, o tratamento das interações eletrônicas será realizado dentro da Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory – DFT).

Entende-se como simulação da estrutura eletrônica, a obtenção dos estados estacionários de todos os elétrons a um nível tão próximo da realidade quanto for possível. Esta teoria demonstrou ser uma poderosa ferramenta para o cálculo de sistemas interagentes, permitindo o tratamento de estruturas com um grande número de átomos a partir de uma formulação de primeiros princípios. Na DFT, a energia total e outros observáveis passam a ser escritos como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$: A vantagem está no fato de que a densidade eletrônica depende somente de três variáveis, as coordenadas espaciais de cada ponto, x, y e z, como mostra a equação 12.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (12)$$

Observe que aqui, \vec{r} não mais representa um conjunto de N variáveis explicitamente. A Teoria do Funcional da Densidade, DFT, se baseia em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964), cujos enunciados são:

Teorema 1: Existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$, e o potencial externo $v_{ext}(\rho(\vec{r}))$, a menos de uma constante, para um sistema de muitos elétrons.

Pelo teorema acima, conhecendo-se a densidade eletrônica pode-se obter o potencial externo, além da função de onda eletrônica, a partir da qual todas as propriedades do sistema nesse estado podem ser extraídas. Em outras palavras, se for conhecida a densidade eletrônica, qualquer propriedade no estado fundamental pode ser determinada como um funcional de $\rho(\vec{r})$.

Teorema 2: A energia do estado fundamental é também um funcional único de $\rho(\vec{r})$, e atinge o valor mínimo quando $\rho(\vec{r})$ é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema.

O teorema de Hohenberg e Kohn indica que, embora, existam um número infinito de possíveis densidades, apenas uma, a do estado fundamental, pode minimizar a energia do sistema. Este teorema, 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:

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (13)$$

A expressão da energia como funcional da densidade é dada por:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3(\vec{r}) = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (14)$$

onde, $T_e[\rho(\vec{r})]$ é o funcional da energia cinética, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ é o funcional da energia de interação coulombiana, $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ é o funcional da energia potencial devida ao potencial externo, $v_{ext}(\vec{r})$. Embora seja a DFT uma teoria exata, o tratamento e o formato do funcional universal $T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r}))$ continua desconhecido, devido a complexidade dos efeitos de muitos corpos.

3.4.2 Equação de Kohn-Sham

Escrevendo a energia total como um funcional de $\rho(\vec{r})$ e minimizando este funcional, obter-se-á a densidade de partículas do estado fundamental do sistema. Feito isto,

pode-se calcular qualquer outra propriedade do sistema a partir desta densidade.

A minimização explícita do funcional da energia, na prática, não é trivial. Na aproximação de Kohn-Sham, a energia cinética $T_e[\rho(\vec{r})]$ foi dividida em duas partes: uma representando a energia cinética de um gás de partículas não interagentes, $T_s[\rho(\vec{r})]$, e uma outra que descreve a parcela da energia cinética devido a correlação eletrônica $T_c[\rho(\vec{r})]$ (KOHN, 1999).

$$T_e[\rho(\vec{r})]=T_s[\rho(\vec{r})]+T_c[\rho(\vec{r})] \quad (15)$$

O potencial elétron-elétron, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$, por sua vez também pode ser escrito como uma soma de três termos: $V_H[\rho(\vec{r})]$, $V_x[\rho(\vec{r})]$ e $V_c[\rho(\vec{r})]$ onde o primeiro descreve a interação Coulombiana entre os elétrons (potencial de Hartree), o segundo termo interação de troca e o terceiro é a parcela devido a correlação de spin, efeito que tende a aproximar elétrons de spin antiparalelos e afastar os elétrons de spin paralelos.

$$E[\rho(\vec{r})]=T_s[\rho(\vec{r})]+T_c[\rho(\vec{r})]+V_H[\rho(\vec{r})]+V_x[\rho(\vec{r})]+V_c[\rho(\vec{r})]+\int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d^3(\vec{r}) \quad (16)$$

Incluindo todos os efeitos de muitos corpos, $T_c[\rho(\vec{r})]$, $V_x[\rho(\vec{r})]$ e $V_c[\rho(\vec{r})]$, em um único termo $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, tem-se o chamado potencial de troca-correlação. Embora não se conheça a forma explícita de $T_s[\rho(\vec{r})]$ como um funcional de $\rho(\vec{r})$ essa entidade pode ser facilmente expressa em termos de orbitais $\phi_i(\vec{r}_i)$ de um sistema não interagente com densidade $\rho(\vec{r})$. Como todos os $\phi_i(\vec{r}_i)$ são funcionais de $\rho(\vec{r})$, então pode-se reescrever a equação (16) como: (CAPELLE, 2006):

$$E[\rho(\vec{r})]=T_s[\phi_i[\rho(\vec{r})]]+V_H[\rho(\vec{r})]+E_{xc}[\rho(\vec{r})]+V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (17)$$

A equação 16 é formalmente exata. Sua condição de minimização é:

$$0 = \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial V_H[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial V_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} =$$

$$= \frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (18)$$

O primeiro termo representa o potencial gerado pela energia cinética das partículas não interagentes. O segundo, o potencial de Hartree, já presente na teoria de Thomas Fermi, leva em conta a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média da carga de todos os elétrons do sistema. O terceiro termo é denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação. O último termo é o potencial externo, que numa molécula ou num sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos. Como $T_s[\rho(\vec{r})]$ é escrito como um funcional dos orbitais, ele não poderá ser minimizado diretamente com relação a densidade eletrônica, então, uma forma equivalente da equação 18 será:

$$0 = \frac{\partial T_s}{\partial n_s} + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) \quad (19)$$

em que, $v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r})$ é o potencial efetivo devido a todos os elétrons, assim é possível calcular a energia do sistema resolvendo a equação 20 que tem formato da equação para partículas independentes.

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (20)$$

que é conhecida como a equação de Kohn-Sham. A solução da equação de Kohn-Sham passa pela diagonalização da matriz hamiltoniana. O tamanho da matriz é determinado pela escolha da energia de corte, podendo ser intratavelmente grande para sistemas que contam tanto com elétrons de caroço quanto elétrons de valência. Assim, o procedimento de diagonalização convencional apresenta deficiências como tempo computacional e a necessidade de calcular todos os auto-estados, apesar da densidade eletrônica ser construída apenas pelas funções de

onda dos estados ocupados.

Um método alternativo para resolver o problema de auto-valores é a “Minimização por Gradientes Conjugados”. Este é um procedimento iterativo baseado no *princípio variacional* e realiza a minimização direta de $\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H} | \psi(\vec{r}) \rangle$ no espaço de muitas variáveis definido pelos coeficientes $\{c_i\}$ da expansão de $\psi(\vec{r})$ em ondas planas (PAYNE, 1992).

3.4.3 Potencial de Troca e Correlação

Como pode ser visto pela equação 20, a solução da equação de Kohn-Sham depende do conhecimento do potencial de troca e correlação, $v_{xc}(\vec{r})$. E conforme já discutido, embora o teorema de Hohenberg-Kohn garanta sua existência como um funcional da densidade de partículas, sua forma explícita não é conhecida. Assim, é necessário recorrer a aproximações.

Uma aproximação possível é a chamada LDA (Aproximação de Densidade Local, do inglês *Local Density Approximation*). Nesta, o sistema eletrônico é construído assumindo que a energia de troca e correlação por elétron no ponto \vec{r} seja igual àquela de um gás de elétrons. $E_{xc}[n(\vec{r})]$, é igual, portanto, à energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade (VIANNA, 2004). No entanto, quando a densidade eletrônica é fortemente não uniforme, a aproximação LDA tende a não ser suficiente para uma boa descrição do sistema. Uma alternativa, então, é expressar E_{xc} não apenas em função da densidade de partículas, mas também do gradiente desta, $\nabla \rho(\vec{r})$. Tal aproximação é conhecida como GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3 r \quad (21)$$

Os diversos métodos GGA existentes se diferenciam na escolha da função $f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))$. Atualmente, os GGAs mais populares são o PBE e PW91 (PERDEW, 1996).

3.4.4 Cálculos de estrutura eletrônica para sólidos

Orbitais de Kohn-Sham podem ser expandidos em um conjunto de bases representado por $[\phi_i^{KS}(\vec{r})] = \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij}[\phi_j^b(\vec{r})]$, onde $[\phi_j^b(\vec{r})]$ são funções de base e c_{ij} os coeficientes da expansão. Em sistemas cristalinos, por terem um grande número de elétrons, que por sua vez implicam em infinitas funções de ondas eletrônicas, essa expansão é infinita. No entanto, devido as condições periódicas de contorno impostas pela simetria translacional, o sistema se torna finito por meio de uma célula unitária.

A estrutura cristalina consiste de cópias idênticas da mesma unidade física (base), transladada por todos os vetores de uma rede de Bravais. Todos os pontos dessa malha são combinações lineares dos vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ com os coeficientes integrais n_1, n_2, n_3 . Esses vetores não estão no mesmo plano e são fechados por adição e subtração dos vetores. A partir de qualquer ponto, não apenas o arranjo, mas também a orientação deve ser igual. Assim, o conjunto de pontos $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ constitui uma rede de Bravais, que é definida como real ou direta.

A partir da rede de Bravais real, os cálculos de simulação computacional que utilizam ondas planas para expandir a função de onda eletrônica são realizados no espaço recíproco. A rede recíproca de uma rede de Bravais é a transformada de Fourier da função espacial da rede direta. A simetria translacional completa do espaço real é reduzida àquela de um potencial periódico para a rede recíproca. Assim, os átomos ou moléculas em um sistema 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:

$$\hat{V}_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \quad (22)$$

onde \vec{R} , é o vetor que localiza todos os pontos de uma rede, tal que $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$. n_i são números inteiros, enquanto \vec{a}_i são vetores não-coplanares, chamados vetores da rede primitiva.

O teorema de Bloch afirma que, para um sólido periódico, cada função de onda pode ser escrita como o produto de duas funções, uma com a forma de uma onda plana e outra com a mesma periodicidade da rede, ou seja (PAYNE, 1992, ASCROFT, 1976):

$$\psi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (23)$$

onde, \vec{k} é o vetor de onda e $u_i(\vec{r})$ é a função com a mesma periodicidade da rede.

Esta função pode ser expandida usando um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal. Dessa maneira, é possível escrever as funções de onda eletrônicas do cristal como uma soma de ondas planas:

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

Consequentemente, cada função de onda eletrônica pode ser escrita como uma soma de ondas planas,

$$\psi_{i,k}^{KS}(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]} \quad (25)$$

em que, $c_{i,k+G}$ são os coeficientes de expansão variacional enquanto \vec{k} e \vec{G} são vetores da rede recíproca.

No entanto, a cada estado eletrônico só é permitido conjuntos de pontos \vec{k} determinados pela condição de contorno aplicada para o interior do sólido. Em outras palavras, um número infinito de elétrons em um sólido conta com um número infinito de pontos \vec{k} , mas apenas um número finito de estados eletrônicos são ocupados para cada

ponto \vec{k} . Assim, 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} . Mas as funções de onda para pontos \vec{k} muito próximos são quase idênticas. Isso permite uma representação com número finito de pontos \vec{k} , ou seja, uma *amostragem*, para calcular o potencial eletrônico e, conseqüentemente, a energia do sólido.

Além disso, a princípio seria necessário um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica. No entanto, os coeficientes $c_{i, k+G}$ para as ondas planas com energia cinética menor 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 menor que alguma 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. A expansão da função de onda eletrônica em um conjunto de base de ondas planas apresenta vantagens como: (i) fácil passagem do espaço real para o espaço recíproco e vice-versa, (ii) eficiência computacional devido a sua simplicidade, (iii) completa no limite $E_{cut} \rightarrow \infty$, podendo ser sistematicamente melhorada. No entanto, como as bases de ondas planas não privilegiam regiões do espaço, elas podem ser desvantajosas na descrição de estados muito localizados.

3.4.5 Aproximação do pseudo-potencial

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.

Pelo fato dos estados de caroço não serem significativamente perturbados pelo rearranjo eletrônico da valência nos diferentes ambientes, podem, de maneira aproximada, ser

mantidos congelados. Nesta aproximação, o átomo, composto por todos os elétrons e o núcleo, pode ser substituído por um pseudo-átomo, composto pelos elétrons da valência e um caroço iônico. O caroço iônico inclui o núcleo e os elétrons do caroço mantidos nos seus estados atômicos. Com as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas com as ligações químicas é esperado que o congelamento dos estados do caroço pouco ou nada interfira nas propriedades obtidas usando essa aproximação.

3.4.6 Otimização de geometria

Antes de se determinar as propriedades de interesse de um material, é necessário conhecer a estrutura mais estável que o representa. Entretanto, somente em alguns poucos casos, as posições atômicas propostas para um composto correspondem a configuração que minimiza a energia total do sistema. Logo, precisa-se de um método que determine a força resultante em cada átomo, e caso esta não seja menor que um valor preestabelecido, mude relaxe a posição dos átomos. As novas forças sobre os átomos, induzida pelo deslocamento e outros átomos, são avaliadas até que se obtenha a estrutura de mínima energia.

Para um sistema infinito devemos distinguir os deslocamentos atômicos internos, que mudam a posição relativa dos átomos mantendo uma dada célula unitária, em um conjunto de movimentos relacionados com os modos vibracionais, dos deslocamentos atômicos que mudam a forma e o volume da célula unitária, os quais são relacionados como os modos elásticos. Os dois processos podem ser realizados separadamente (GILLAN, 2006).

Otimização de geometria é um nome para o procedimento que tenta encontrar a configuração de energia mínima da molécula. O procedimento calcula a função de onda e a energia em uma geometria inicial e depois passa para uma nova pesquisa de geometria de menor energia. A configuração estrutural mais estável é obtida quando a maior componente do vetor força em todos os átomos for menor que uma tolerância pré- estabelecida.

3.5 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 pela DFT. 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 é a entalpia ou a entropia. Nas reações estudadas, as variações da energia livre de Gibbs foram obtidas pelas diferenças de energia entre os produtos e os reagentes pela relação:

$$\Delta G = \sum_p G_p - \sum_r G_r \quad (26)$$

em que p e r se referem aos produtos e reagentes, respectivamente.

Podemos calcular a energia livre de Gibbs pela equação dada por:

$$G = H - T S \quad (27)$$

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

A entalpia pode ser definida como:

$$H = U + pV \quad (28)$$

onde U é a energia interna, p é a pressão e V é o volume.

Para calcular as propriedades termodinâmicas a temperatura finita, a contribuição da vibração térmica da rede e a energia de ponto zero (E^{ZPE}) equação 31, precisam ser consideradas, como mostrado na equação 29. Dentro da aproximação Harmônica, a expressão para a contribuição vibracional é mostrada na equação 30.

$$H(T) = E^{ele} + E^{vib}(T) + E^{ZPE} \quad (29)$$

$$E^{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_b T}\right) - 1} \right] \quad (30)$$

$$E^{ZPE} = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i \right] \quad (31)$$

em que, N é o número de átomos na célula unitária, i é o índice do modo vibracional, $\hbar \omega_i$ é a energia vibracional do modo i e k_b é a constante de Boltzman. E_{vib} é contribuição vibracional para a entalpia e E^{ZPE} é a energia de ponto zero.

A energia livre de Helmholtz dada por:

$$A = U - TS \quad (32)$$

Em sólidos, o termo ΔpV pode ser ignorado, assim $\Delta H \approx \Delta U$. Dessa forma, a energia livre de Gibbs é aproximadamente igual à energia livre de Helmholtz. Como a energia interna à 0 K é igual a energia eletrônica mais a energia de ponto zero, a energia livre de Gibbs para sólidos pode ser obtida por:

$$G = A = E^{ele} + E^{vib} + E^{ZPE} - TS \quad (33)$$

Em estado sólido, a entropia pode ser particionada nas seguintes contribuições:

$$S = S^{conf} + S^{vib} \quad (34)$$

sendo que S^{conf} e S^{vib} são a entropia configuracional e vibracional, respectivamente.

A entropia vibracional, dentro da aproximação harmônica é dada por:

$$S^{vib} = k_b \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar \omega_i}{k_b T} \left(\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_b T}\right) - 1 \right)^{-1} - \ln \left(1 - \exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_b T}\right) \right) \right] \quad (35)$$

A magnitude da entropia configuracional está diretamente relacionada com um aumento no número de configurações distinguíveis de átomos para uma dada energia interna. Neste modelo a entropia configuracional pode ser obtida pela equação 36 (ZIENERT, 2013).

$$S^{conf} = -R \sum [y_i \ln y_i] \quad (36)$$

no qual, y_i corresponde a fração molar de i e R a constante dos gases ideais, equivalente a $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Para cada fração molar distinta do composto, se obtém y_i através da equação 37.

$$y_i = \frac{N_i}{N_{Mg} + N_{Al} + N_{Vc}} \quad (37)$$

4 – METODOLOGIA

4.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A ESTRUTURA DO ÓXIDO MISTO

A estrutura do óxido misto de fórmula molecular $Mg_{(1-x)}Al_xO_{(1+x/2)}$ é usualmente considerada uma célula tipo periclásio com defeitos. Entretanto, observa-se em algumas estruturas a presença de cátions em sítios tetraédricos o que é mais compatível com a ocupação dos sítios no grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (n.227). Por este motivo acredita-se que este óxido tenha estrutura entre tipo MgO e tipo espinélio. Pode haver uma coexistência íntima entre as fases de MgO e espinélio, devido a similaridade existente entre suas estruturas. MgO e espinélio têm praticamente a mesma sub-rede de átomos de oxigênio e diferem essencialmente em:

- (i) na célula unitária do espinélio o parâmetro de rede 'a' é quase duas vezes o do MgO (8,083 Å no $MgAl_2O_4$ comparado com 4,213 Å no MgO).
- (ii) no grau de preenchimento dos sítios intersticiais associados com os átomos de oxigênio (GAZZANO, 1997).

O óxido de magnésio (MgO), também conhecido como periclásio, é um importante mineral de simetria cúbica, tipo NaCl e pertence ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (HENRICH, 1994).

Para construir a célula unitária do MgO, foram utilizados os dados da Tabela 3 e a estrutura resultante pode ser visualizada na Figura 9.

Tabela 3: Parâmetros geométricos do óxido de magnésio

Parâmetros de rede		Unidade Assimétrica (coordenadas reduzidas)		
$a=b=c$ /Å	4,213	x/a	y/b	z/c
$\alpha=\beta=\gamma$ /°	90	Mg (sítio 4a)	0	0
		O (sítio 4b)	0	0,50

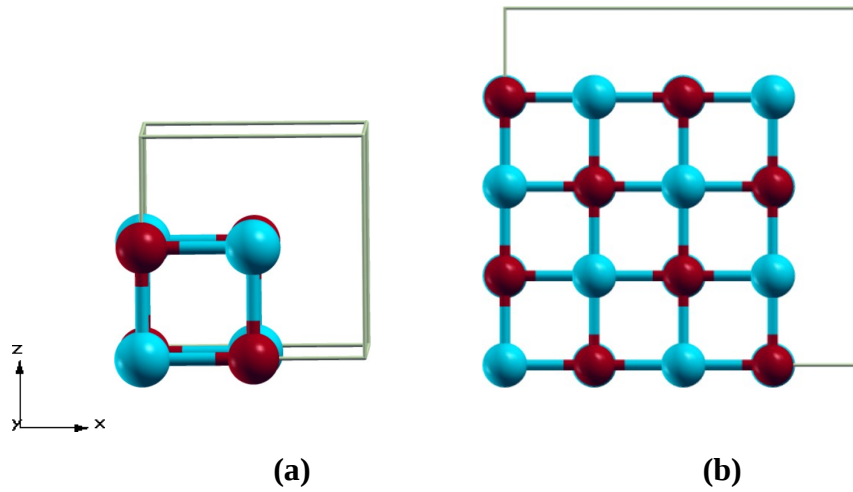


Figura 9: (a) Célula unitária do MgO e (b) supercélula 2x2x2.

A célula unitária do espinélio contém 32 íons O^{2-} na posição de Wyckoff 32e, possuindo um arranjo cúbico de face centrada (FCC), definindo 32 interstícios octaédricos e 64 interstícios tetraédricos, destes, somente 1/8 dos sítios tetraédricos (sítio cristalográfico 8a) e metade dos octaédricos (sítio 16c) são ocupados no espinélio estequiométrico $MgAl_2O_4$. Entretanto a estrutura do espinélio possui sítios de Wyckoff que não são ocupados por cátions, são eles os sítios 48f, 8b e 16c, resumidos na Tabela 4 (GAZZANO, 1997).

Tabela 4: Sumário dos sítios disponíveis para a ocupação no grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

$Fd\bar{3}m$	
	Sítios Octaédricos
Posições de simetria de Wyckoff	16c
	16d
	Sítios Tetraédricos
Posições de simetria de Wyckoff	8a
	8b
	48f

As posições de Wyckoff representam a localização dos átomos em um cristal. Estas posições são denotadas por um número e por um aletra (ex: 16c). O número é chamado de

multiplicidade do sítio e a letra é chamada de sítio de Wickoff. A multiplicidade representa o número de átomos gerados por simetria se um único átomo for colocado nesta posição e a letra é simplesmente um rótulo e não tem significado físico. A tabela acima mostra algumas posições de Wickoff do grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

Para a construção da célula unitária do espinélio foram utilizados os dados da Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros geométricos do espinélio estequiométrico.

Parâmetros de rede		Unidade Assimétrica (coordenadas reduzidas)			
$a=b=c$ /Å	8,083		x/a	y/b	z/c
$\alpha=\beta=\gamma$ /°	90	Mg (sítio 8a)	0	0	0
		Al (sítio 16d)	0,625	0,625	0,625
		O (sítio 32e)	0,387	0,387	0,387

Os modelos para o Mg(Al)O foram construídos a partir de uma sub-rede de átomos de oxigênio com empacotamento cúbico de face centrada, na qual, os cátions ocupam as posições intersticiais. Como a sub-rede de átomos de oxigênio é bem conhecida pôde ser fixada em posições idealizadas, enquanto configurações possíveis para os cátions foram testadas apenas em sítios octaédricos. Para isso, foram utilizados os grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ e $Fd\bar{3}m$.

Tal abordagem foi aplicada com sucesso por Paglia *et. al.* (PAGLIA, 2005) na proposta do modelo estrutural para a γ -alumina, em que, foi feita uma busca exaustiva por estruturas mais estáveis que simulassem as características estruturais destes compostos através de cálculos de minimização de energia. Ademais, o modelo proposto para esta fase da alumina neste último trabalho citado foi comparado com outros previamente propostos da literatura por Ferreira *et. al.* (FERREIRA, 2011), apresentando-se como o mais apto a reproduzir o espectro de RMN de ^{27}Al .

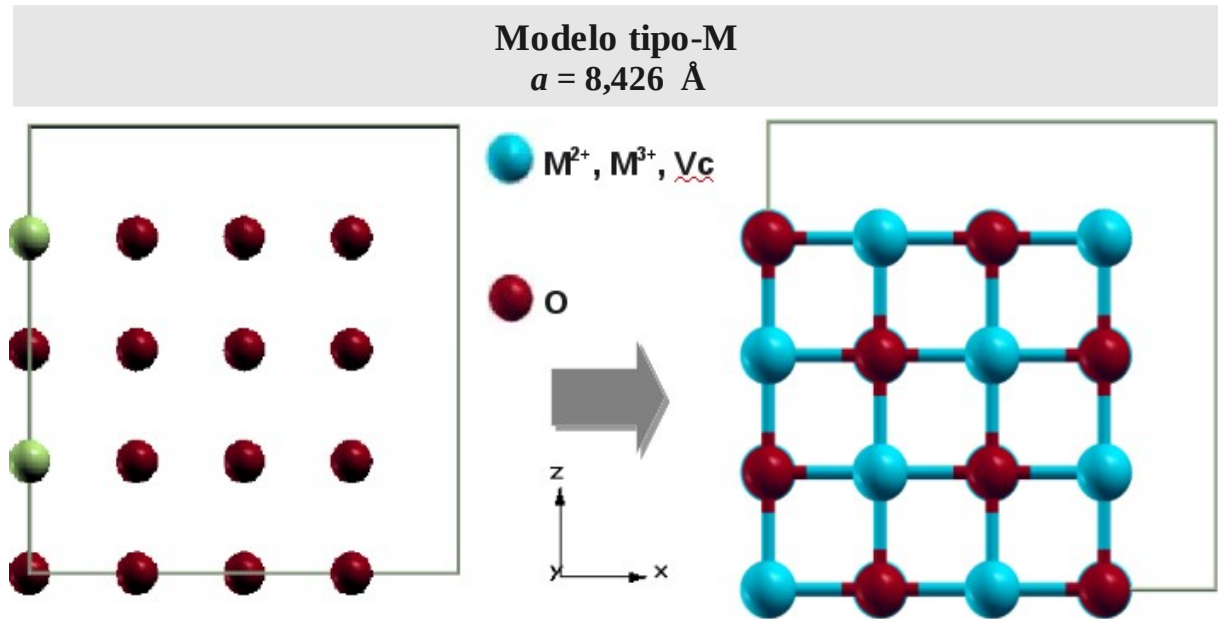
4.2 MODELO COM SUB-REDE DE ÁTOMOS DE OXIGÊNIO DO MgO (TIPO-M)

No modelo tipo-M foram utilizados somente os sítios de Wickoff octaédricos (4a) ocupados na estrutura do óxido de magnésio, no grupo espacial $Fm\bar{3}m$, dessa forma, os cátions de Mg e Al ficaram restritos às posições octaédricas. Para gerar as configurações estruturais de partida (Figura 4), foi utilizada uma supercélula 2x2x2, com um total de 64 átomos sendo 32 ânions e 32 cátions. O parâmetro de rede utilizado para gerar a célula unitária, $a = 4,213 \text{ \AA}$, foi escolhido baseado em um trabalho reportado por Sato *et. al.* (SATO, 1986), em que, neste ponto verifica-se apenas o parâmetro de rede característico do MgO.

Em cada fração molar possível, átomos de magnésio, alumínio e vacâncias foram permutados entre as 32 coordenadas destinadas aos cátions até a obtenção das estruturas mais estáveis, respeitando sempre a estequiometria do óxido misto. Assim, a cada 2 cátions de Al substituídos por dois cátions de Mg uma vacância foi criada para manter a neutralidade elétrica da estrutura. Foram estudadas frações molares entre 0,21 e 0,33 que são as mais comuns dos compostos tipo hidrotalcita, lembrando que a fração molar é dada por:

$$x = \frac{Al^{3+}}{Mg^{2+} + Al^{3+}} \quad (38)$$

Na Figura 10, está contido o esquema utilizado para a obtenção da configuração estrutural de partida no modelo tipo-M.



Vc – vacância de cátion

Figura 10: Ilustração de como cada configuração estrutural de partida é gerada no modelo tipo-M.

A sub-rede de átomos de oxigênio é fixa em posições idealizadas e cada configuração estrutural diferente resulta a partir de diferentes arranjos de cátions e vacâncias. A distância entre dois átomos de oxigênio é $4,213 \text{ \AA}$ e o parâmetro de rede da supercélula é $8,426 \text{ \AA}$, o dobro da célula unitária.

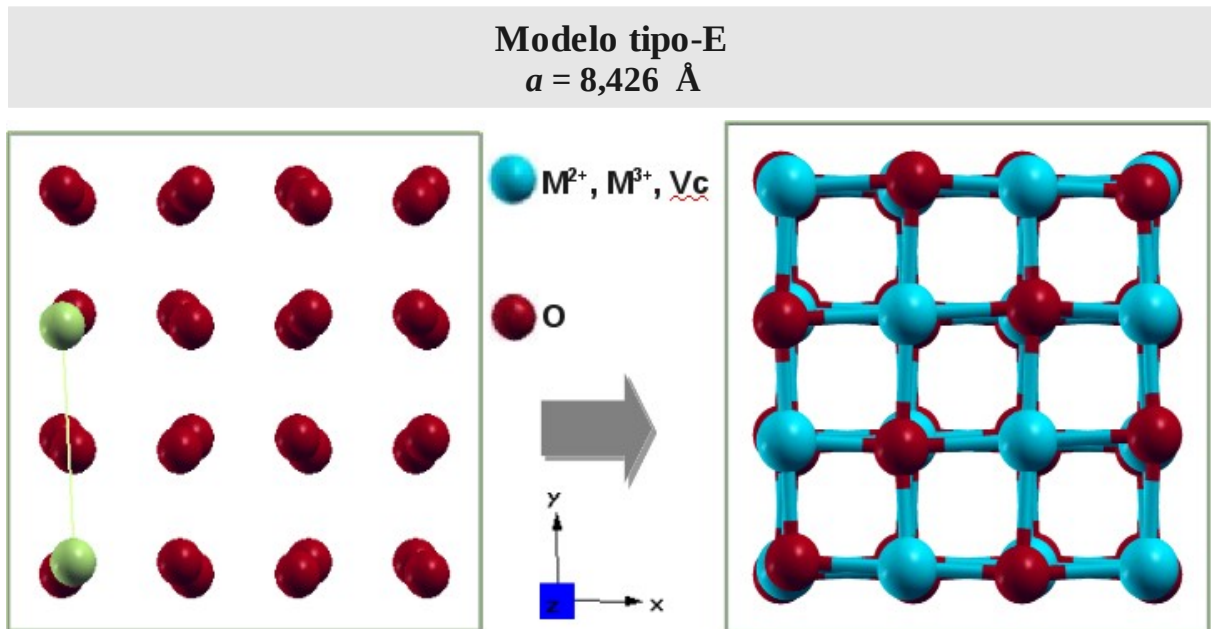
As coordenadas dos cátions e a estequiometria desejada serão fornecidos ao AG, para que através de um processo de mutação e ao longo de várias gerações se chegue no melhor indivíduo e em uma população final de 32 indivíduos. Esses 32 indivíduos serão otimizados utilizando o GULP e posteriormente utilizando cálculos quânticos.

4.3 MODELO COM A SUB-REDE DE ÁTOMOS DE OXIGÊNIO DO ESPINÉLIO (TIPO-E)

No modelo tipo-E, cátions e vacâncias ocupam as posições intersticiais do grupo

$Fd\bar{3}m$. Em um primeiro modelo, os cátions de Al ocuparam apenas posições octaédricas, o que corresponde aos sítios de Wickoff 16c e 16d, Figura 9. Em uma abordagem futura íons de Al poderão ocupar tanto sítios octaédricos quanto sítios tetraédricos, mas para isso, há necessidade de um AG que tenha condições de avaliar um número maior de possibilidades de ocupação dos sítios por Mg, Al ou vacância.

Foram estudadas composições com frações molares entre 0,21 e 0,33 como no primeiro modelo, e foi utilizada uma supercélula $2 \times 2 \times 2$, também com 64 átomos, 32 cátions e 32 ânions (Figura 9). O parâmetro de rede utilizado será o mesmo que foi obtido para a supercélula $2 \times 2 \times 2$ no modelo anterior, ou seja, 8,426 Å.



Vc – vacância de cátion

Figura 11: Ilustração de como cada configuração estrutural de partida é gerada no modelo tipo-E.

Cada configuração estrutural diferente resulta a partir de diferentes arranjos de cátions e vacâncias. A distância entre dois átomos de oxigênio é 4,020 Å. Verifica-se realmente que MgO e espinélio possuem sub-rede de átomos de oxigênio muito próximas, exceto por uma pequena distorção na sub-rede do espinélio.

4.4 SUMÁRIO DA METODOLOGIA ADOTADA

Este trabalho foi desenvolvido com o pacote Quantum espresso (GIANOZZI, 2009), que é um software livre distribuído sobre a licença pública geral GNU GPL (General Public Licence), cujo programa principal permite calcular a energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de sólidos e moléculas com condições de contorno periódicas. Este pacote é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) usando pseudopotenciais (VANDERBILT, 1990) e base de ondas planas. O efeito de troca e correlação foi incluído com a aproximação do gradiente generalizado do tipo GGA : PBE (PERDEW, 1996) e rev-PBE (ZHANG,1998). A precisão dos cálculos DFT ab initio, depende da escolha dos seguintes parâmetros: (i) energia do raio de corte da energia cinética, pois ela controla o número de ondas planas incluídas na base, (ii) da escolha do funcional de troca e correlação e (iii) da amostragem de pontos k, obtido de acordo com a simetria da estrutura.

Testes de convergência para truncar a base de ondas planas em termos da energia cinética e também definir a amostragem de pontos k foram realizados, tendo sido escolhidas uma energia cinética de 60 Ry e uma amostragem de 2x2x2 para as estruturas do Mg(Al)O. Uma energia de corte para a densidade de carga e potencial de 480 Ry e um limiar de convergência para a autoconsistência de 1×10^{-10} Ry foram adotados para o espinélio e para as estruturas representativas do óxido misto.

Os cálculos de fônons foram realizados com o pacote *PHonon* que implementa a Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (BARONE *et al.*, 2001), disponível no pacote Quantum Espresso (GIANOZZI, 2009).

Todas as figuras das estruturas representativas de um sólido foram geradas pelo pacote gráfico XCRYSDEN, (KOKALJO, 2003) e os difratogramas de raios X de policristais foram obtidos usando o software Mercury (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

É necessário em uma primeira etapa testar toda a metodologia adotada, uma vez que, o objetivo principal deste trabalho é propor estruturas que simulem as características do óxido misto proveniente da calcinação da hidrotalcita e esta estrutura ainda não é bem descrita. Para isso, foi utilizada uma estrutura conhecida, como é o caso do espinélio estequiométrico, para todos os testes realizados.

5.1 VALIDAÇÃO DO POTENCIAL INTERATÔMICO (PI)

Inicialmente, foram realizados testes com a estrutura do espinélio, com o objetivo de verificar se o PI reportado para este composto reproduzia perfeitamente os seus dados experimentais (Ball, 2005; Slukla, 2011). Dessa forma, a célula cristalográfica do espinélio foi gerada com um simetrizador construído neste grupo de pesquisa, a partir dos parâmetros de rede característicos deste composto.

O espinélio possui uma célula cúbica, com $a=b=c = 8,0806 \text{ \AA}$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, e grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Esta estrutura foi otimizada utilizando o potencial de Buckingham parametrizado para o espinélio, Tabela 6, e posteriormente por cálculos de estrutura eletrônica.

Tabela 6: Parâmetros do potencial de Buckingham (SHUKLA, 2011)

Átomo ₁ -Átomo ₂	A/eV	P/Å	C/eV Å ⁶
Mg-O	1279,69	0,2997	0,00
O-O	9547,96	0,2240	32,0
Al-O	1361,29	0,3013	0,00

A Tabela 7 possui os resultados dos cálculos de otimização de geometria utilizando os pares de potenciais contidos na Tabela 6, cálculos *ab initio*, com os funcionais PBE e rev-

PBE e dados comparativos entre as duas metodologias. Na Figura 12 está contida a estrutura otimizada do espinélio.

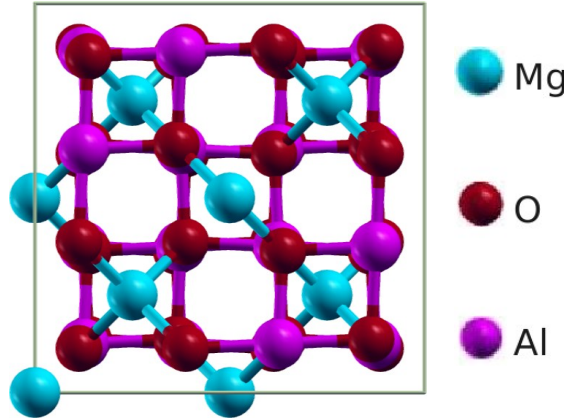


Figura 12: Estrutura do espinélio (MgAl_2O_4) otimizada utilizando cálculos *ab initio*.

Tabela 7: Volume obtido para o espinélio estequiométrico utilizando cálculos quânticos e PI e os erros respectivos.

Propriedade	Experimental	PBE	rev-PBE	Potenciais Interatômicos
Volume / Å^3	527,3	535,93	554,55	528,92
Erro /%	--	1,6	5,0	0,24

Os cálculos de otimização que usam os potenciais interatômicos descrevem com grande concordância a estrutura do espinélio, já que, um bom acordo foi verificado entre o volume experimental e o volume calculado, com um erro de apenas 0,24%. O volume obtido por cálculos quânticos também é próximo do volume real, com erro abaixo dos 5% aceitáveis, o que mostra que as duas metodologias são adequadas para descrever esse tipo de estrutura.

Este mesmo teste foi feito para algumas estruturas do óxido misto e dois tipos de estruturas foram construídas a partir dos sítios de Wickoff. Na primeira, somente sítios octaédricos foram ocupados pelos cátions e vacâncias, no caso, sítios, 16c e 16d do grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e são tratados como Oxido-O. Para um segundo tipo de estrutura, foram utilizados os sítios de Wickoff 16c, 16d e 8a também do grupo espacial $Fd\bar{3}m$. A nomenclatura para este tipo de estrutura é Óxido-T. A sub-rede de átomos de oxigênio para ambos os casos é a mesma usada na construção dos modelos tipo-E e parâmetro de rede 'a'

utilizado para construir as estruturas tem o valor de 8,426 Å.

As estruturas foram otimizadas utilizando o potencial de Buckingham parametrizado para o espinélio, devido ao fato de possuir uma estrutura bem descrita que se aproxima muito da estrutura do óxido misto, pois, apresentam os mesmo tipos de cátions, a mesma sub-rede de átomos de oxigênio e vacâncias intersticiais. Estas estruturas também foram otimizadas por cálculos *ab initio* para validar a metodologia adotada. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 8.

Tabela 8: Diferença de energia obtida para os óxidos mistos utilizando potenciais interatômicos e cálculos quânticos.

Propriedade	Óxido-O-A	Óxido-O-B	Óxido-T-A	Óxido-T-B
Diferença de Energia	119,22	88,71	28,23	0
/kcal/mol				
Potenciais Interatômicos				
Diferença de energia	161,98	87,85	18,82	0
/kcal/mol				
PBE				

$$\Delta E = E_{(estruturas)} - E_{(estrutura\ mais\ estável)} \quad (39)$$

Os dados da Tabela 8 indicam, que os valores obtidos para a energia por meio de cálculos de otimização de geometria utilizando potenciais interatômicos, reproduzem os dados obtidos por métodos mecânico quânticos. A ordem de estabilidade é a mesma para as duas metodologias e fornece indícios significativos de que estes pares de potenciais podem ser aplicados com grande concordância nos cálculos de minimização de energia das estruturas do óxido misto produzidas pelo AG, visto que, optou-se por utilizar PI no lugar de cálculos DFT, quando a função de ajuste de cada indivíduo foi definida. Tal escolha torna o método muito mais barato no que diz respeito aos recursos computacionais exigidos e mais rápido.

5.2 VALIDAÇÃO DO ALGORITMO GENÉTICO

Para validar completamente a metodologia, é necessário testar o algoritmo com uma estrutura bem definida. Pelo fato de se utilizar potenciais interatômicos no lugar de cálculos *ab initio*, torna-se viável executar todos os testes convencionais em trabalhos com AG. É possível rodar o AG várias vezes e verificar a convergência para a estrutura teste, no caso o espinélio, pois o potencial interatômico utilizado descreve perfeitamente sua estrutura. Além disso é possível verificar o número de gerações necessárias para a convergência do AG, sendo possível explorar milhares de gerações.

Cada indivíduo é uma supercélula com a sub-rede de átomos de oxigênio fixa e cátions de magnésio e alumínio ocupando posições de Wickoff do grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Primeiramente foram testados apenas os sítios 16c e 8a, **caso 1**, que são ocupados no espinélio estequiométrico, totalizando 24 coordenadas, posteriormente adicionou-se as coordenadas do sítio 8b, totalizando agora 32 coordenadas, **caso 2**, em que pode haver a permutação dos cátions e vacâncias, já que o sítio 8b não é ocupado na célula do espinélio. Estes sítios podem ser visualizadas nos modelos contidos na Figura 13, e cada cor representa um tipo de sítio. Em roxo está representado o sítio 16d, em azul o sítio 8a, em verde o sítio 8b e em vermelho está representada a sub-rede de átomos de oxigênio. Para gerar estas estruturas foi utilizado o simetrizador e os dados estruturais presentes na Tabela 9.

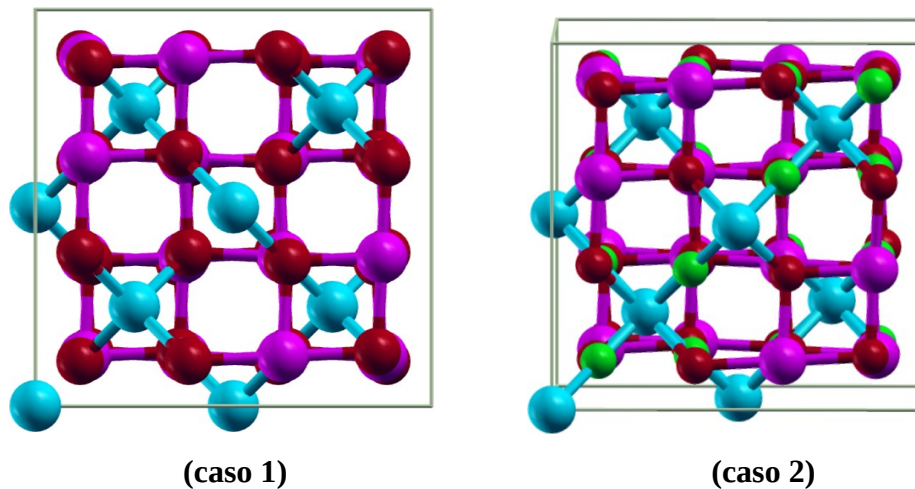


Figura 13: Modelos representativos das coordenadas que foram utilizadas como arquivos de entrada do AG. No caso 1, foram testados os sítios 16d e 8a e no caso 2, os sítios 16d, 8a e 8b.

Tabela 9: Parâmetros estruturais utilizados na construção dos modelos de partida para o caso 1 e caso 2 de acordo com a tabela das posições de Wickoff para o grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

Parâmetros de rede		Unidade Assimétrica (coordenadas reduzidas)			
$a=b=c$ /Å	8,083	x/a	y/b	z/c	
$\alpha=\beta=\gamma$ /°	90	Sítio 8a	0	0	0
		Sítio 16d	0,625	0,625	0,625
		Sítio 8b	0,500	0,500	0,500
		(O) Sítio 32e	0,387	0,387	0,387

Cada linha do gráfico representado nas Figuras 14 e 15 corresponde a cada vez que o algoritmo foi rodado, em um total de dez vezes.

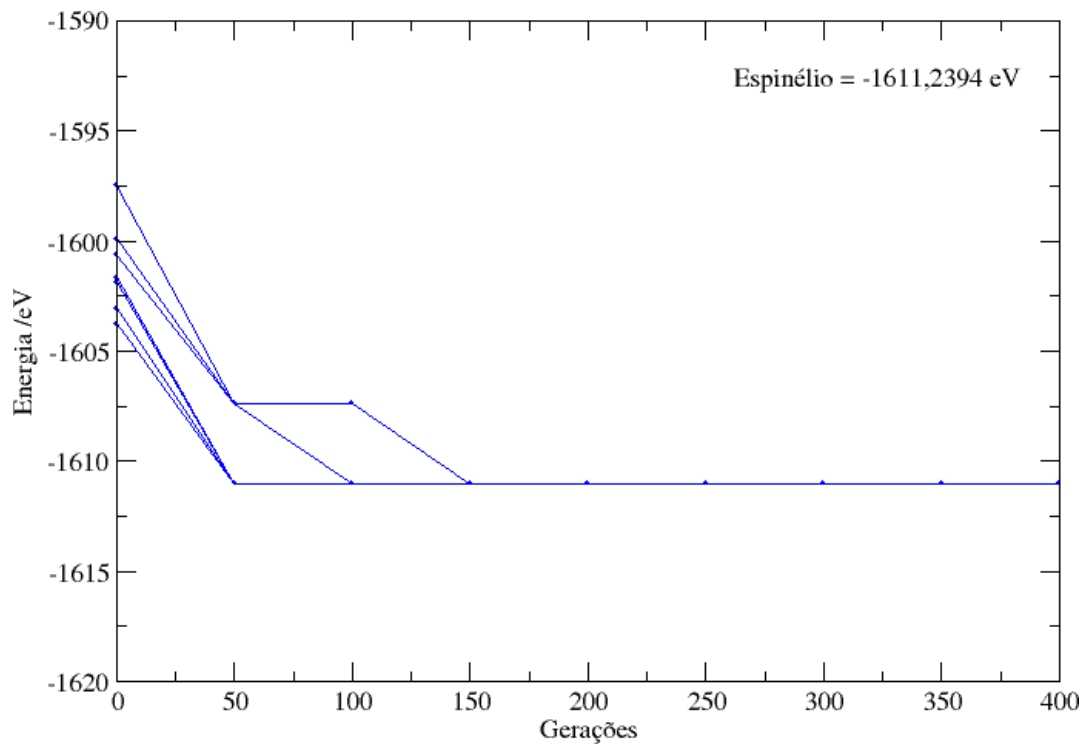


Figura 14: Curvas do progresso evolucionário no caso 1, mostrando a convergência da população para um mínimo global, -1611,24 e.V.

Como a matriz de população $N \times L$, usada pelo AG deve ser quadrada, ou seja, o número de indivíduos da população tem que ser igual ao tamanho do cromossomo (L) – número de locus contido neste. Para o caso 1, existem 24 coordenadas (locus),

consequentemente a população inicial terá também esse número de indivíduos, que é mantido durante todo o processo evolucionário.

Em todas as vezes o AG foi rodado, com uma população inicial de 24 indivíduos, esta população foi avaliada e o melhor indivíduo é representado pelo primeiro ponto no gráfico. Cada ponto do gráfico representa o melhor indivíduo de cada geração. Verifica-se ao analisar o gráfico, que o AG convergiu para a estrutura do espinélio estequiométrico em todas as dez vezes, portanto, o AG obteve 100% de convergência e a estrutura do espinélio estequiométrico foi sempre alcançada.

Para o caso 2, 32 coordenadas (locus) foram utilizadas, consequentemente foi gerada uma população inicial com 32 indivíduos. O gráfico com as curvas do processo evolucionário podem ser visualizadas na Figura 15.

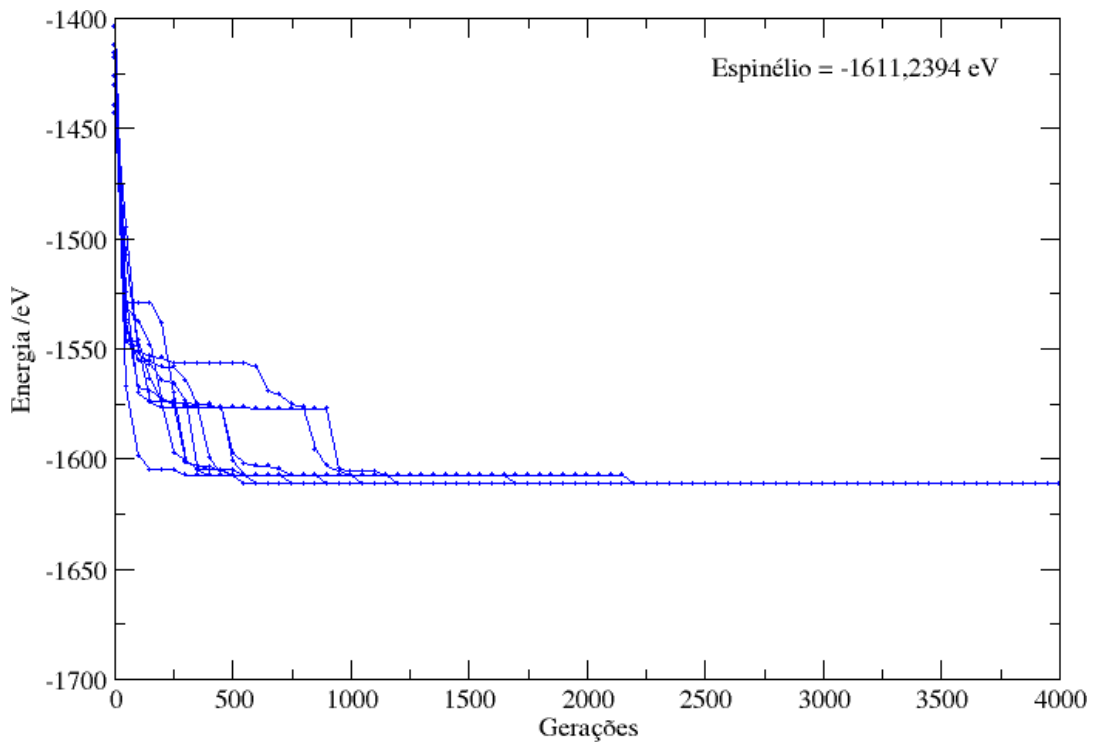


Figura 15: Curvas do progresso evolucionário no caso 2, mostrando a convergência da população para um mínimo global, -1611,24 eV.

Este teste mostra que o AG obteve 100% de convergência, e a estrutura do espinélio estequiométrico foi alcançada em todas as vezes que o AG foi rodado. Isso é necessário para

assegurar a eficiência do AG, pois este consegue encontrar a estrutura problema mesmo com a presença de 8 coordenadas a mais, ou seja, 8 vacâncias.

Para a obtenção das estruturas representativas do óxido em questão, não são inseridas mais do que 4 vacâncias devido à estequiometria do óxido misto e às frações molares utilizadas, dessa forma, como o AG responde com alto grau de confiabilidade para estruturas com proporção maior de sítios vagos, pôde ser utilizado na busca pelas estruturas do óxido misto mais estáveis energeticamente.

5.3 MODELOS ESTRUTURAIS DO ÓXIDO MISTO

O colapso das lamelas dos compostos tipo hidrotalcita leva a uma estrutura tridimensional pobremente cristalizada com padrão de difração tipo NaCl. Alguns autores acreditam que este óxido tem estrutura intermediária entre MgO e espinélio. Com o uso do AG, foi possível investigar algumas destas suposições. A princípio foram utilizadas estruturas com cátions somente em posições octaédricas pelo fato de haver evidências para sugerir que a decomposição dos compostos tipo hidrotalcita seja topotática na natureza.

5.3.1 Análise da População

O AG foi rodado 20 vezes para cada caso em estudo, gerando inúmeras estruturas que foram otimizadas a partir de cálculos quânticos. Foi escolhida a população do melhor indivíduo em cada modelo, gerando um conjunto com as estruturas em ordem decrescente de energia para cada fração molar em análise. O perfil destas populações pode ser analisado a partir dos histogramas das Figuras 16 e 17, primeiramente para a fração molar de 0,21 e posteriormente para a fração molar de 0,29.

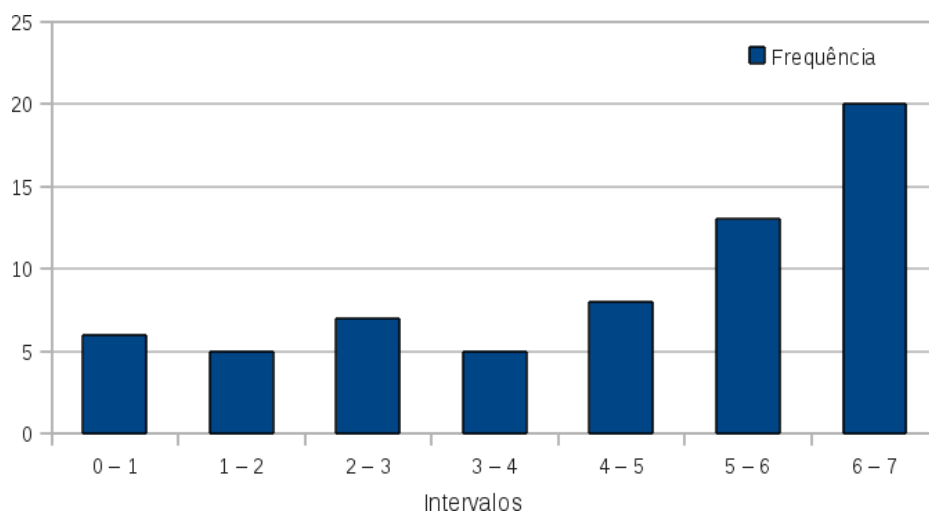


Figura 16: Representação da população dos indivíduos com fração molar de 0,21 dividida em intervalos de energia eletrônica.

Os intervalos de energia estão representados em ordem decrescente de estabilidade, como pode ser constatado na Tabela 10.

Tabela 10: Dados relativos ao histograma.

Intervalos de energia eletrônica /kcal.mol ⁻¹	Frequência
-365686,473 – -365680,874	6
-365680,874 – -365675,276	5
-365675,276 – -365669,678	7
-365669,678 – -365664,0796	5
-365664,0796 – -365658,481	8
-365658,481 – -365652,883	13
-365652,883 – -365647,285	2

A variação de energia entre a estrutura mais estável e a menos estável é de 39,19 kcal.mol⁻¹ e no histograma para a fração de 0,29 verificou-se um delta de 66,58 kcal.mol⁻¹. Nesta primeira população verifica-se a maior frequência de indivíduos no último intervalo e na população referente a fração molar de 0,29 o maior número de indivíduos está contido no intervalo central. Os dados correspondentes a esta segunda composição, podem ser visualizados na Figura 17 e Tabela 11.

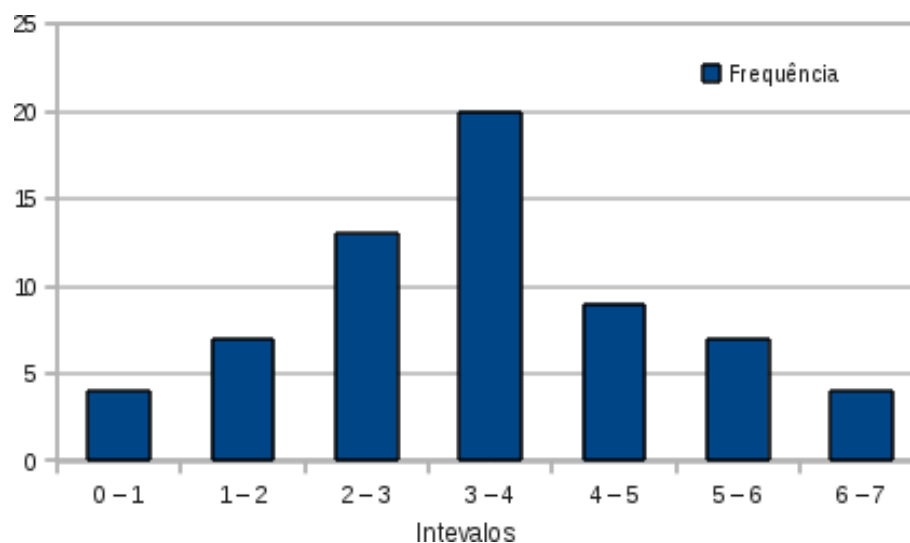


Figura 17: Representação da população dos indivíduos com fração molar de 0,29 dividida em intervalos de energia eletrônica.

Tabela 11: Dados relativos ao histograma

Intervalos de energia eletrônica /kcal.mol ⁻¹	Frequência
-371146,531 – -371089,463	4
-371089,463 – -371098,974	7
-371098,974 – -371108,486	13
-371108,486 – -371117,997	20
-371117,997 – -371127,508	9
-371127,508 – -371137,020	7
-371137,020 – -371146,531	4

Os indivíduos com estabilidade média constituem a maior parte da população, já nos extremos verifica-se a menor frequência de indivíduos. Damos ênfase ao primeiro intervalo dos histogramas nas análises estruturais, pois temos os indivíduos mais estáveis e com maior probabilidade de serem representativos da estrutura do óxido misto Mg(Al)O neste intervalo.

5.3.2 Modelo tipo-M

Parte-se do MgO por se acreditar que a decomposição térmica seja topotática, os sítios octaédricos dos cátions são conservados nos produtos tendo estrutura tipo NaCl. A célula propagada do MgO tem parâmetro de célula igual a 8,426 Å no grupo espacial $Fm\bar{3}m$, com 32 átomos de oxigênio e 32 cátions. Os sítios correspondentes aos átomos de oxigênio foram mantidos fixos e os 32 sítios catiônicos foram ocupados por Mg, Al ou ficaram vagos. Foram estudadas as frações molares de 0,21 e 0,29, em que foram gerados óxidos mistos com as seguintes composições: $Mg_{23}Al_6\Box_3O_{32}$ e $Mg_{20}Al_8\Box_4O_{32}$ respectivamente, em que, \Box representa os sítios vagos, que foram introduzidos para manter a neutralidade elétrica da estrutura.

Foi gerado um arquivo de entrada para o AG com 32 coordenadas, e informado ao programa a estequiometria desejada, além do tamanho da população inicial. O AG foi rodado por 20 vezes, e constatou-se que 50.000 gerações seriam suficientes para fornecer os melhores indivíduos. No final de cada ciclo, o melhor indivíduo e a população final, foram analisados.

O AG na maioria das vezes, convergiu para um mesmo indivíduo, o mais estável energeticamente. Dessa forma, a população final que continha este indivíduo, foi otimizada utilizando o GULP e por cálculos quânticos. Contudo, nem sempre o melhor indivíduo após a otimização com o GULP era o melhor indivíduo após a otimização utilizando cálculos quânticos, portanto, como o cálculo quântico é mais rigoroso, passou a ser utilizado na otimização dos melhores indivíduos da população final e a análise energética pôde se realizada com maior confiabilidade.

As Tabelas 12 e 13 contêm os melhores indivíduos de cada composição, a ordem de estabilidade e seus respectivos parâmetros de rede.

Tabela 12: Dados relativos às estruturas mais estáveis do modelo tipo-M com fração molar de 0,21.

Estruturas	a/Å	b/Å	c/Å	α°	β°	γ°	Vol/Å ³	E _{el} /kcal.mol ⁻¹	ΔE_{el} /kcal.mol ⁻¹
M _{0,21-1}	8,26	8,30	8,34	90	90	90	571,8	-365686,342	0
M _{0,21-2}	8,32	8,33	8,30	90	90	90	575,2	-365684,370	1,97
M _{0,21-3}	8,30	8,31	8,31	90	90	90	573,5	-365682,232	4,11
M _{0,21-4}	8,31	8,31	8,33	90	90	90	573,1	-365677,746	8,59
M _{0,21-5}	8,29	8,33	8,28	90	90	90	572,4	-365671,126	15,21
M _{0,21-6}	8,29	8,30	8,31	90	90	90	571,8	-365662,089	24,25
M _{0,21-7}	8,34	8,32	8,34	90	90	90	579,5	-365660,019	26,32

Tabela 13: Dados relativos às estruturas mais estáveis do modelo tipo-M com fração molar de 0,29.

Estruturas	a/Å	b/Å	c/Å	α°	β°	γ°	Vol/Å ³	E _{el} /kcal.mol ⁻¹	ΔE_{el} /kcal.mol ⁻¹
M _{0,29-1}	8,28	8,27	8,24	90	90	90	564,2	-371120,48	0
M _{0,29-2}	8,25	8,25	8,29	90	90	90	564,2	-371120,45	0,03
M _{0,29-3}	8,27	8,24	8,27	90	90	90	563,6	-371111,67	8,81
M _{0,29-4}	8,17	8,31	8,31	90	90	90	564,2	-371104,58	15,9
M _{0,29-5}	8,18	8,48	8,12	90	90	90	563,2	-371057,14	63,34
M _{0,29-6}	8,25	8,45	8,11	90	90	90	565,4	-371054,03	66,45
M _{0,29-7}	8,27	8,27	8,08	90	90	90	562,6	-371035,27	85,21

As estruturas com fração molar de 0,29 possuem parâmetros de rede mais distantes entre si do que as estruturas com fração molar de 0,21, o que já era esperado, por conta da inserção de um número maior de vacâncias em consequência da estequiometria desta composição. Em relação as energias eletrônicas de cada modelo, foi observada uma maior variação de energia entre as estruturas com fração molar de 0,29. Essa diferença também foi investigada a partir do cálculo da energia livre de Gibbs, por conta da importância em se avaliar a possibilidade de haver preferência por alguma configuração em particular. Os resultados estão descritos na sessão intitulada Análise Termodinâmica.

5.3.3 Modelo tipo-E

O modelo tipo-E mostra estruturas que estão entre a estrutura do espinélio e do MgO. A rede do óxido tipo NaCl pôde ser descrita usando uma supercélula com parâmetros de rede duas vezes aquele do óxido ($a = 4,213 \text{ \AA}$), e coordenadas reportadas para o espinélio estequiométrico no grupo espacial $Fd\bar{3}m$. O volume da célula unitária aumenta 8 vezes comparada com a célula original, o mesmo acontece com a célula propagada 2x2x2, no modelo tipo-M. A supercélula do óxido contém 32 átomos de oxigênio e 32 cátions que ocupam posições com coordenação octaédrica. Devido às regras de simetria do grupo espacial $Fd\bar{3}m$, os sítios octaédricos não são equivalentes e são identificados como 16c e 16d.

O modelo tipo-E é um modelo mais flexível, pois há a possibilidade de cátions serem encontrados em sítios octaédricos (16c e 16d) e tetraédricos (8a, 8b e 48f). As estruturas que serão apresentadas a seguir possuem somente sítios octaédricos ocupados e como no modelo anterior, foram estudadas as frações molares de 0,21 e 0,29, produzindo óxidos mistos com as seguintes composições: $Mg_{23}Al_6\Box_3O_{32}$ e $Mg_{20}Al_8\Box_4O_{32}$.

Nas Tabelas 14 e 15 estão representados os melhores indivíduos, a ordem de estabilidade e seus respectivos parâmetros de rede.

Tabela 14: Dados relativos às estruturas mais estáveis do modelo tipo-E com fração molar de 0,21.

Estruturas	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	Vol/ \AA^3	E_{el} /kcal.mol ⁻¹	ΔE_{el} /kcal.mol ⁻¹
E _{0,21-1}	8,32	8,30	8,30	90	90	90	573,2	-365683,868	0
E _{0,21-2}	8,32	8,31	8,31	90	90	90	574,4	-365683,523	0,345
E _{0,21-3}	8,33	8,32	8,31	90	90	90	575,9	-365683,053	0,815
E _{0,21-4}	8,30	8,29	8,30	90	90	90	571,1	-365680,574	3,294
E _{0,21-5}	8,30	8,34	8,30	90	90	90	574,5	-365678,064	5,804
E _{0,21-6}	8,32	8,31	8,33	90	90	90	575,9	-365673,169	10,69
E _{0,21-7}	8,30	8,31	8,31	90	90	90	573,2	-365672,260	11,61

Tabela 15: Dados relativos às estruturas mais estáveis do modelo tipo-E com fração molar de 0,29.

Estruturas	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	$\text{Vol}/\text{Å}^3$	$E_{\text{el}}/\text{kcal.mol}^{-1}$	$\Delta E_{\text{el}}/\text{kcal.mol}^{-1}$
E _{0,29-1}	8,24	8,28	8,28	90	90	90	565,1	-371146,5	0
E _{0,29-2}	8,29	8,21	8,29	90	90	90	563,3	-371146,1	0,4
E _{0,29-3}	8,25	8,28	8,27	90	90	90	564,8	-371142,8	3,7
E _{0,29-4}	8,24	8,25	8,25	90	90	90	560,7	-371133,9	12,6
E _{0,29-5}	8,23	8,24	8,24	90	91	91	559,5	-371133,6	12,9
E _{0,29-6}	8,28	8,19	8,29	90	90	90	561,9	-371133,1	13,4
E _{0,29-7}	8,23	8,29	8,29	90	90	90	565,4	-371132,5	14,0

Os dados contidos nas tabelas acima indicam um pequeno grau de distorção nos parâmetros de rede das supercélulas obtidas tanto com o modelo tipo-M quanto com o tipo-E, na fração molar de 0,29, visto que, é extensivamente discutido na literatura que este óxido misto possui uma célula cúbica, onde $a=b=c$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Isso se deve ao número de cátions III que foram inseridos na supercélula e conseqüentemente ao número de vacâncias geradas.

Nas supercélulas com fração molar de 0,21 a distorção dos parâmetros de rede foi bem menor para os dois modelos estudados, devido ao menor número de vacâncias. Como esperado o parâmetro de rede das supercélulas com 6 alumínio foi relativamente maior do que o das supercélulas com 8 alumínio de acordo com Sato *et. al.* (SATO,1986), que demonstrou por meio do gráfico presente na Figura 18, como o parâmetro de rede varia com a fração molar.

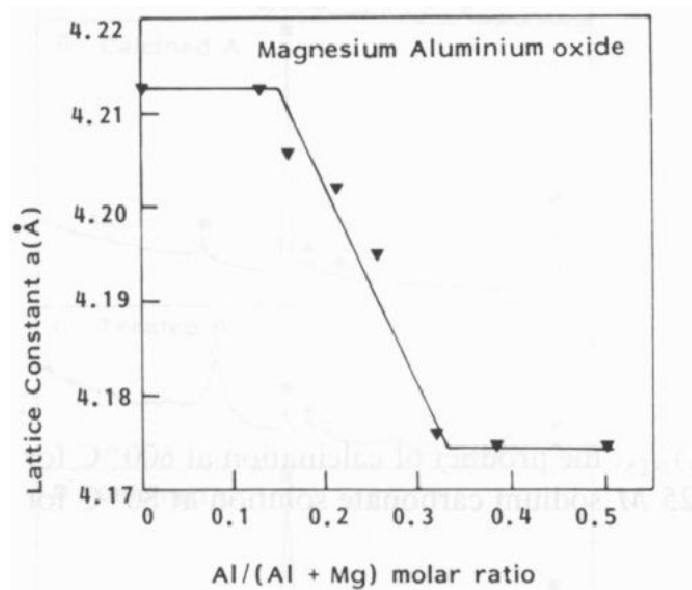


Figura 18: Dependência composicional das constantes de rede do óxido misto com a fração molar (Sato, 1986).

Foi obtido para o modelo tipo-M, em média, $a = 4,16 \text{ \AA}$ para a fração molar de 0,21 com erro de aproximadamente 1%. Para a fração molar de 0,29, $a = 4,13 \text{ \AA}$ o que resulta em 1,3% de erro quando comparado ao valor experimental encontrado na Figura 18. Esses resultados mostram bom acordo entre os parâmetros geométricos calculados e os dados experimentais de referência.

5.4 AVALIAÇÃO DOS MODELOS

5.4.1 Difração de raios X por policristais

Para caracterizar um material podem ser utilizadas várias técnicas, no entanto, algumas delas são mais sensíveis às diferenças estruturais e, portanto, são mais adequadas. Estes métodos envolvem principalmente análises difratométricas e espectroscópicas e por isto serão simuladas aqui, a fim de verificar a consistência dos modelos propostos.

A análise da difração elástica da radiação por cristais é um método poderoso na investigação da sua estrutura. A informação que se obtém das experiências de difração resulta fundamentalmente de processos de interferência que ocorrem em várias partes do cristal. Nestas experiências, usa-se radiação com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas típicas nos cristais, ou seja, alguns angstroms. A radiação interage principalmente com as nuvens eletrônicas dos sólidos e, portanto a sua utilização permite a determinação da distribuição eletrônica e, a partir daí, da estrutura cristalográfica e de outras propriedades relevantes dos sólidos, tais como os tipos de interações intermoleculares presentes (LADD, 2003).

Foi feita a simulação do perfil de difração de raios X por policristais para os modelos em estudo com largura de linha de 1,4. Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 20, 22, 24, 26. Os difratogramas são referentes aos modelos estruturais apresentados nas Figuras 19, 21, 23, 25.

- **Modelos com fração molar de 0,21**

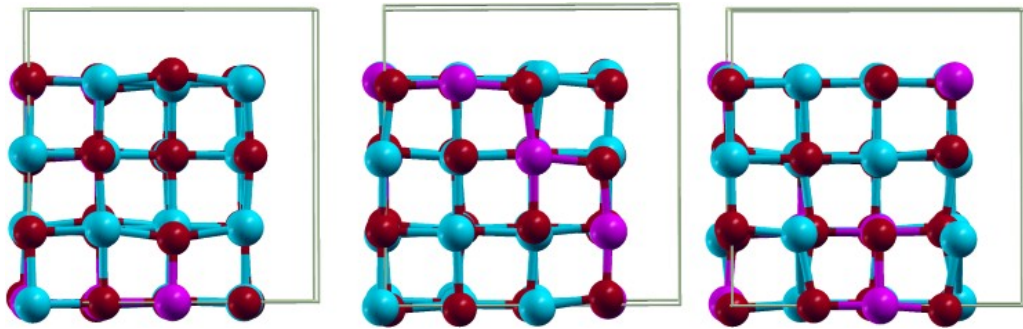


Figura 19: Modelos estruturais otimizados dos óxidos mistos na configuração tipo-M.

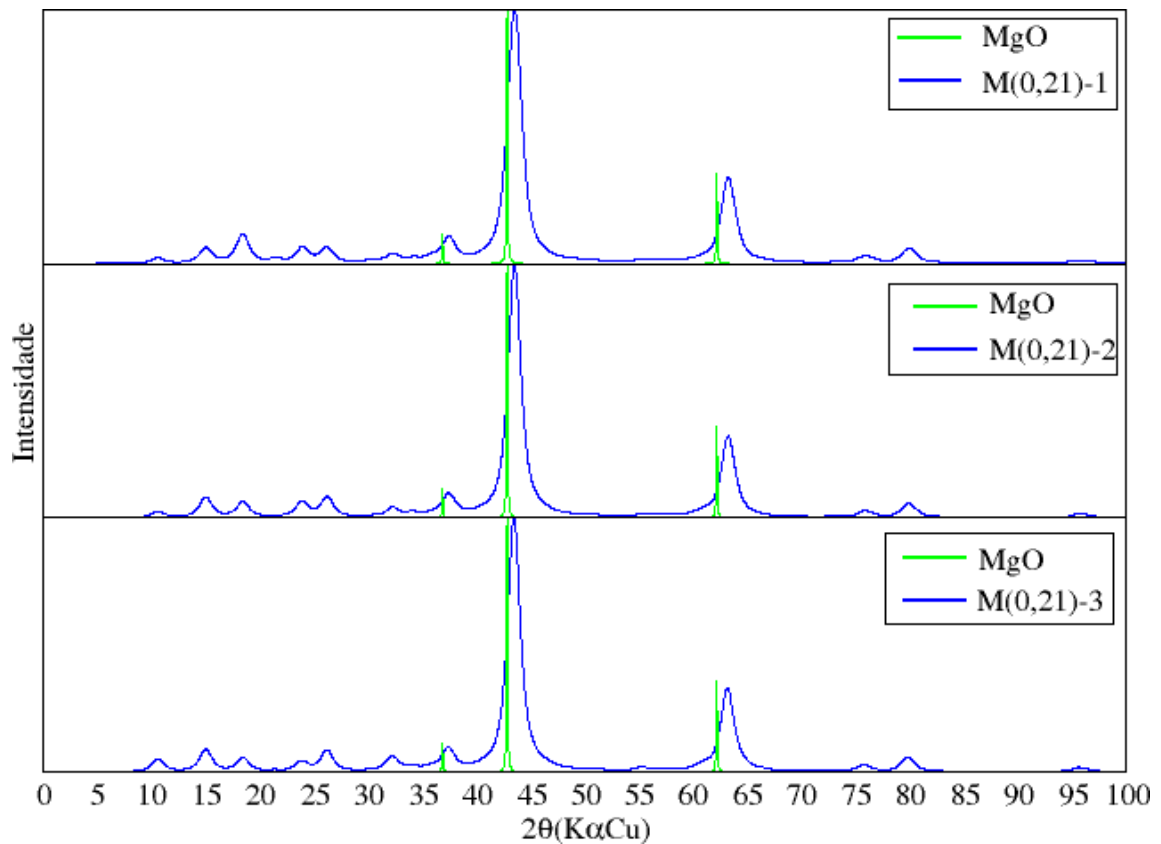


Figura 20: Comparação entre os difratogramas de raios X por policristais dos óxido mistos obtidos no modelo tipo-M (linha vermelha) e o MgO (linha azul).

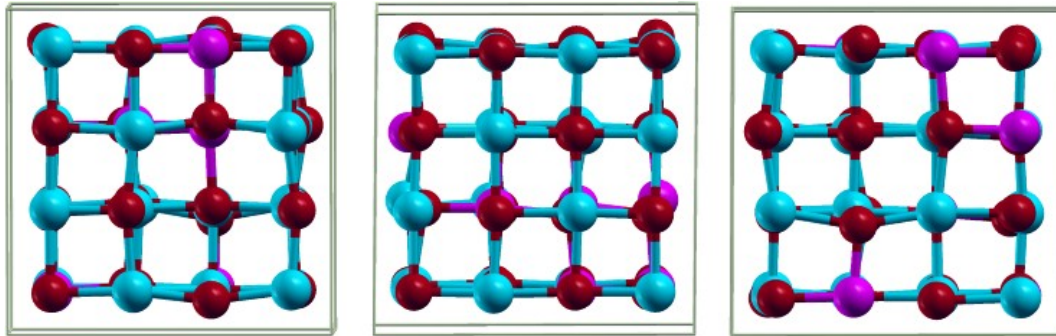


Figura 21: Modelos estruturais otimizados dos óxidos mistos na configuração tipo-E

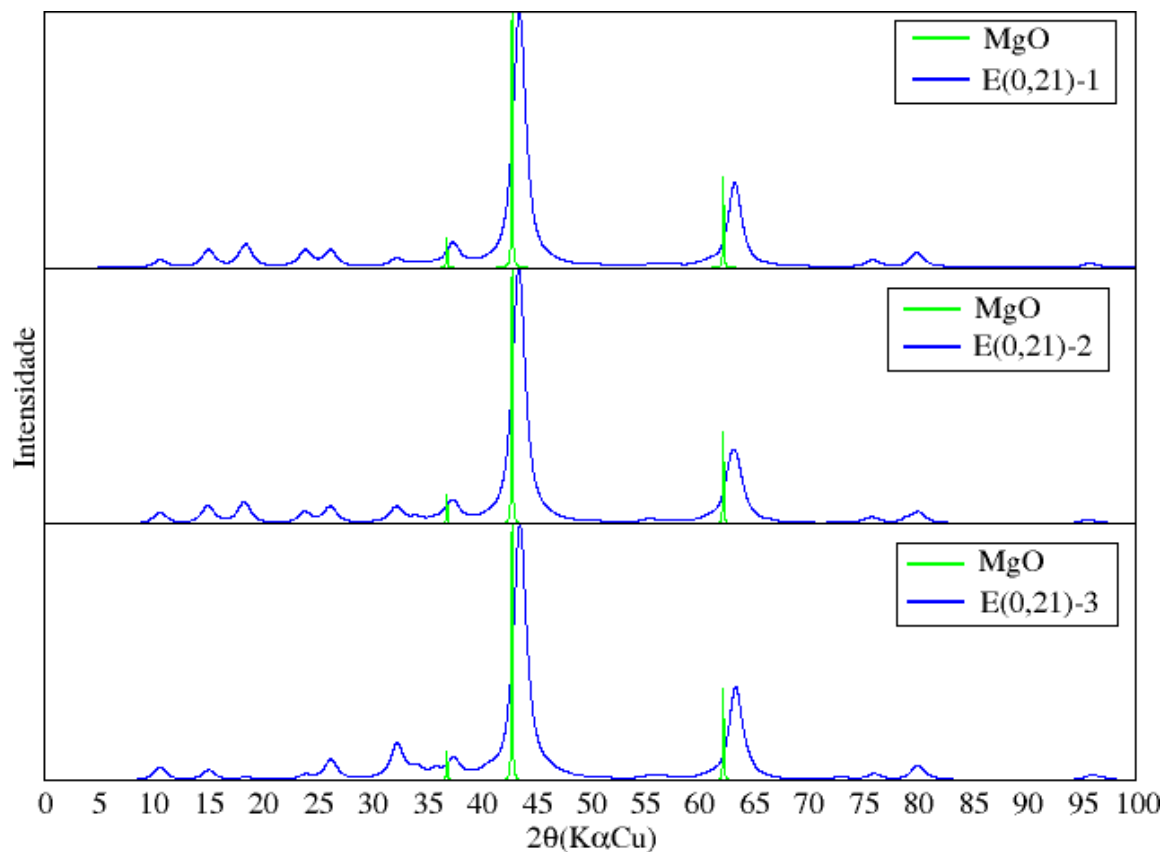


Figura 22: Comparação entre os difratogramas de raios X por policristais dos óxido mistos obtidos no modelo tipo-E (linha vermelha) e o MgO (linha azul).

- **Modelos com fração molar de 0,29**

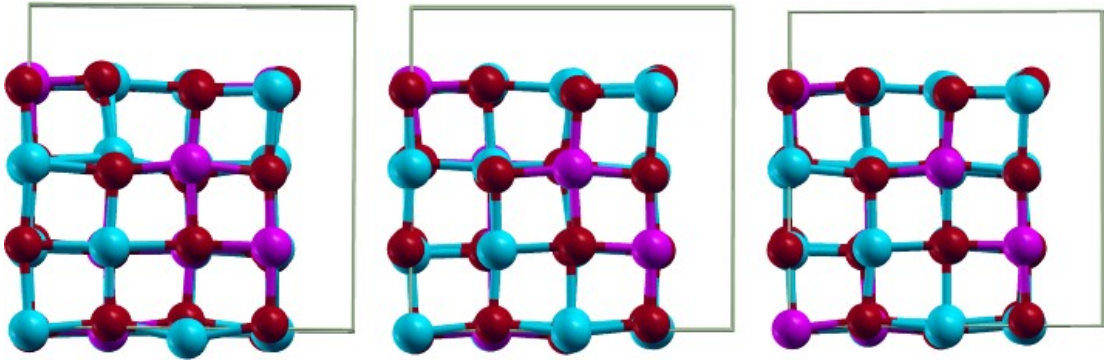


Figura 23: Modelos estruturais otimizados dos óxidos mistos na configuração tipo-M

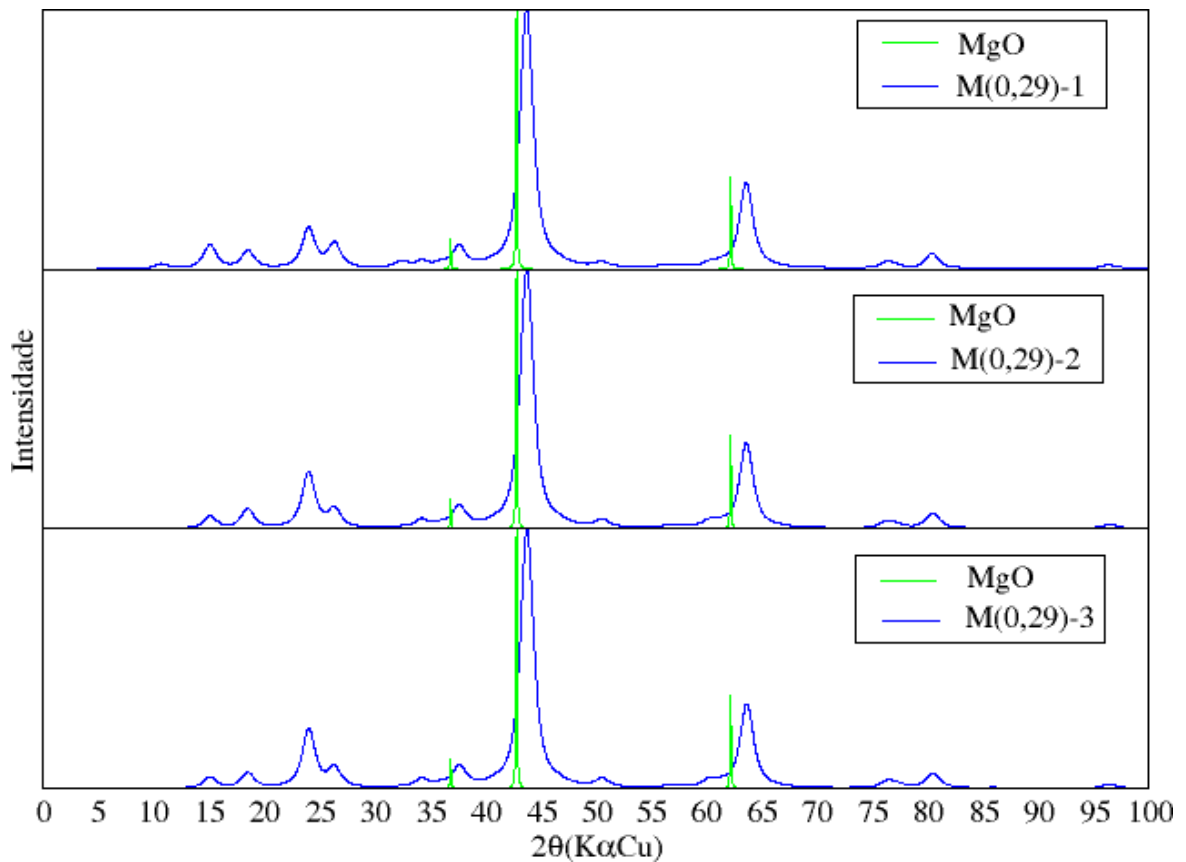


Figura 24: Comparação entre os difratogramas de raios X por policristais dos óxido mistos obtidos no modelo tipo-M (linha vermelha) e o MgO (linha azul).

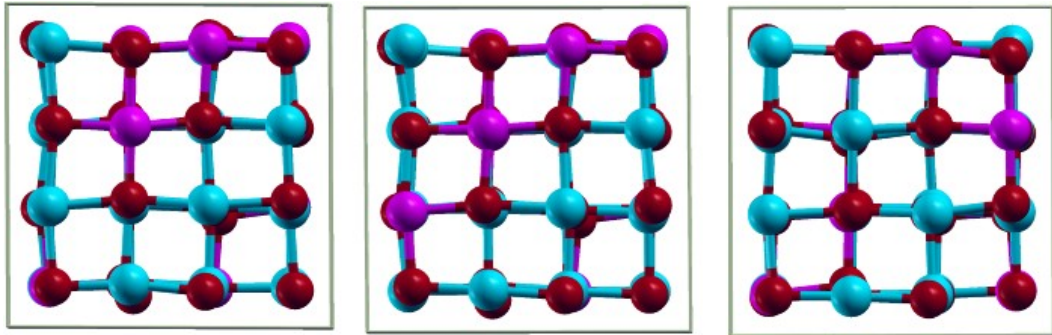


Figura 25: Modelos estruturais otimizados dos óxidos mistos na configuração tipo-E

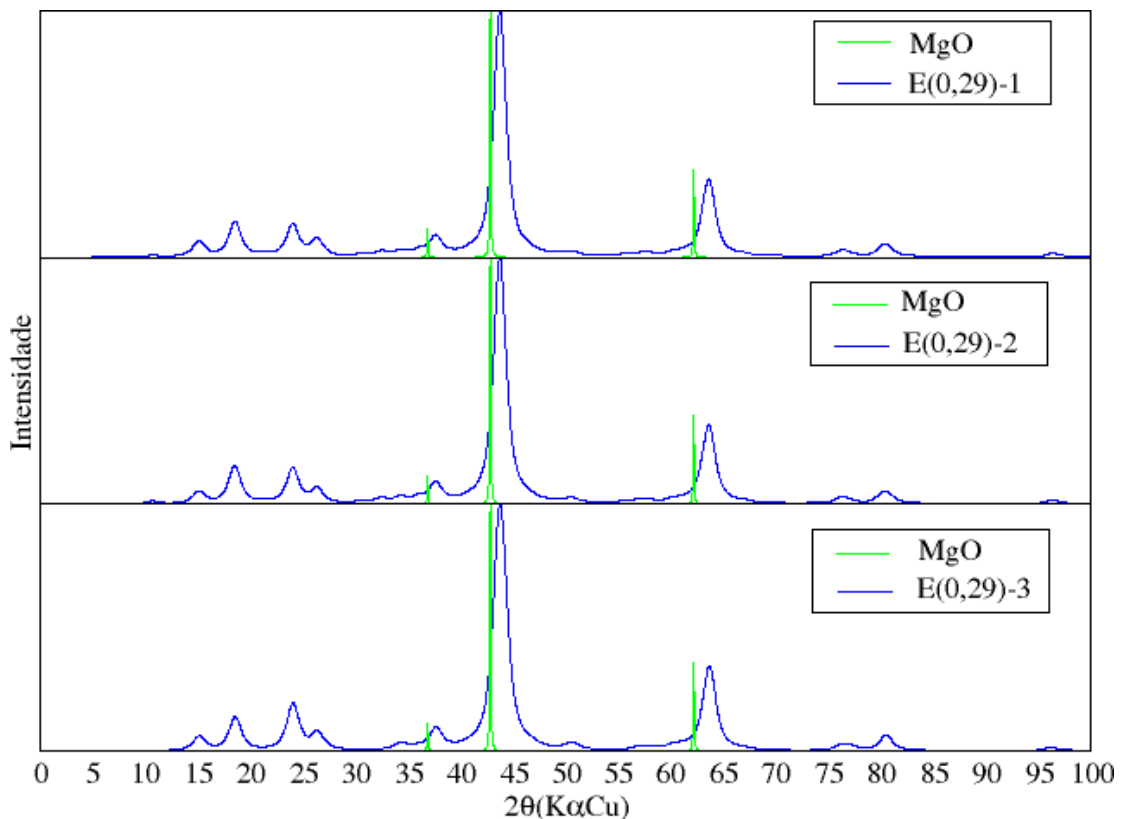


Figura 26: Comparação entre os difratogramas de raios X por policristais dos óxido mistos obtidos no modelo tipo-E (linha vermelha) e o MgO (linha azul).

Os difratogramas simulados mostram um perfil característico de difratogramas de estruturas tipo NaCl. Todos os difratogramas das estruturas representativas dos óxidos mistos apresentam picos na mesma região, o que indica boa concordância entre as estruturas. Contudo, estes picos estão deslocados em relação ao difratograma do MgO, pois estas supercélulas tendem a contrair devido a substituição de cátions com carga III por cátions com

carga II e pela presença de vacâncias que são responsáveis por pequenas distorções nos eixos. Apesar disso, algumas conclusões podem ser feitas: as estruturas simuladas mantiveram a simetria cúbica, sem grandes distorções de sua rede, dessa forma, podem fornecer bons indicativos da qualidade do modelo.

A boa concordância entre os picos principais do difratograma do MgO e do intermediário da decomposição térmica da hidrotalcita, sugere boa aproximação entre modelo investigado e o modelo de partida.

Thomas *et. al.* (THOMAS, 2006), ao estudar o comportamento térmico das hidrotalcitas a partir da análise termogravimétrica e difração de raios X por policristais, obtiveram um difratograma do óxido misto de estrutura tipo NaCl, que se aproxima muito dos difratogramas obtidos por simulação. Através desse estudo, estes autores afirmaram que a calcinação branda da hidrotalcita gera um óxido misto com defeito em 600°C de estrutura tipo NaCl, com 33% de alumínio ocupando lugar do magnésio na estrutura do MgO, composição muito próxima das estruturas com fração molar de 0,29 (THOMAS, 2006). O difratograma experimental exibido no alto da Figura 27 é referente ao refinamento Rietveld do óxido misto com estrutura tipo NaCl obtido pela calcinação da hidrotalcita em 600°C e abaixo o difratograma simulado.

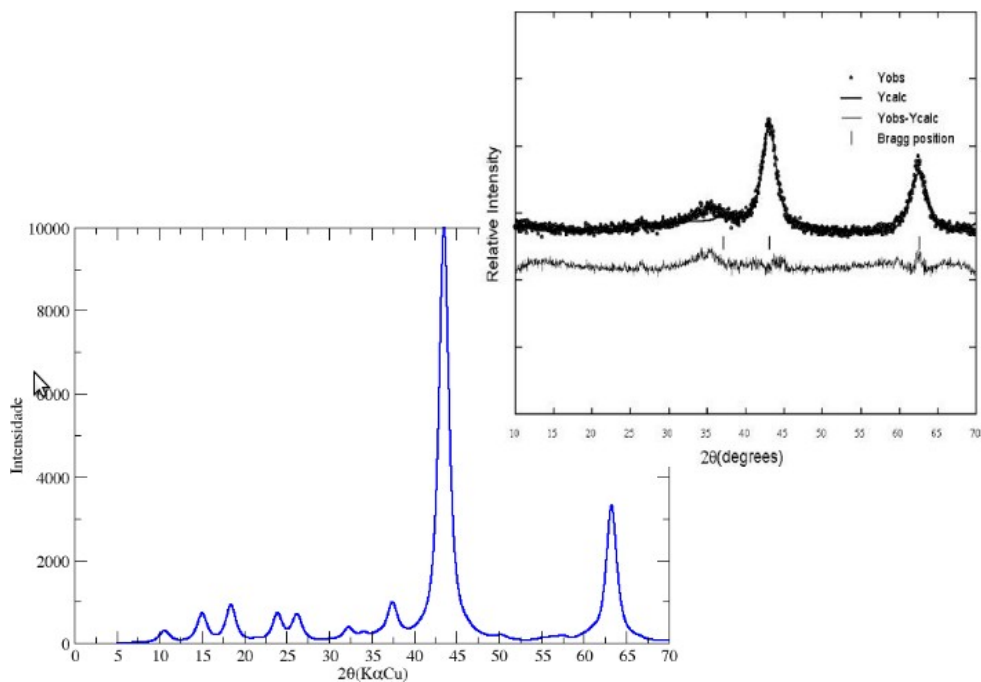


Figura 27: Comparação entre o difratograma de raios X por policristais do óxido misto calculado com largura de linha de 1,4 e o experimental (Thomas, 2006).

Foi observado, ao se comparar os dois difratogramas, que os picos principais estão na mesma região, um por volta de 44° e o outro em 63° , indicando boa concordância entre eles. Através dessas informações, é possível sugerir que o modelo proposto teoricamente se aproxima muito dos resultados obtidos experimentalmente. Entretanto, como os picos observados no difratograma experimental são muito largos, pode estar havendo mistura de fases ou até a formação de uma superestrutura com cátions em sítios tetraédricos, como foi amplamente discutido na sessão 1.5. Neste sentido há a necessidade de uma busca mais ampla abrangendo todas estas suposições, além de utilizar outras técnicas como a simulação de RMN, uma vez que, há dados experimentais para futura comparação e seria uma técnica complementar valiosa na descrição dos ambientes locais. Estas novas investigações fazem parte de um próximo projeto que será executado nos próximos anos.

5.4.2 Análise Termodinâmica

A decomposição térmica dos compostos tipo-hidrotalcitas resultam na formação de óxidos mistos, que são caracterizados pela alta área específica, pela dispersão homogênea de seus cátions metálicos e as propriedades ácido-base, que apresentam. Estas características permitem que tanto o HDL quanto os seus produtos de calcinação sejam utilizados como catalisadores ou suportes para catalisadores.

A energia livre está relacionada à constante de equilíbrio e a espontaneidade da reação. Se ΔG é igual a zero, o sistema está em equilíbrio, enquanto se ΔG for negativo o processo tenderá a ocorrer. Um valor positivo de ΔG significa que a reação tende a ocorrer no sentido inverso, isto é, do estado final para o inicial. Ou seja, a constante de equilíbrio de uma reação química é obtida a partir dos dados termodinâmicos associados a uma reação química. As componentes ΔH e ΔS contribuem de maneira independente no sentido de favorecer ou desfavorecer a reação.

A partir da análise energética das melhores estruturas via cálculos de estrutura eletrônica, foram realizados cálculos para obter as frequências vibracionais destas estruturas e com isso foi possível obter grandezas como a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs a

partir da termodinâmica estatística.

- **Modelos com fração molar de 0,21**

Para a fração molar de 0,21 a entropia configuracional calculada utilizando as equações 35 e 36, é de 0,00153 kcal.K⁻¹.mol⁻¹. O termo TS_{Conf} foi calculado multiplicando-se S_C pela temperatura de calcinação (773,15 K), e como resultado foi obtido o valor de 1,53 kcal mol⁻¹, que pode ser comparado ao delta da energia livre de Gibbs entre a estrutura mais estável e as demais estruturas, Tabela 16.

Tabela 16: Dados termodinâmicos das melhores estruturas com fração molar de 0,21 em kcal.mol⁻¹ e T = 500°C.

Estruturas	ΔG	ZPE	S _{VIB}	-TS _{VIB}
M _{0,21-1}	0	104,7	0,489	-378,0
M _{0,21-2}	1,27	104,5	0,487	-376,5
E _{0,21-1}	2,14	104,6	0,488	-377,2
E _{0,21-2}	2,18	104,5	0,488	-377,2
E _{0,21-3}	2,34	104,6	0,487	-376,5
M _{0,21-3}	3,31	104,5	0,488	-377,2

Os resultados apresentados da Tabela 16, mostram grande proximidade entre as estruturas por conta dos valores praticamente idênticos da energia de ponto zero (ZPE) e entropia vibracional, o que indica a presença de modos de vibração de rede muito próximos. Em particular, pelos dados de ΔG , que apontam equivalência entre as estruturas, já que a diferença de energia entre elas é muito pequena se comparado ao valor de TS_{Conf} (1,53 kcal.mol⁻¹). Esta constatação, sugere uma distribuição aleatória de cátions e vacâncias nos sítios catiônicos e o aparecimento de estruturas um pouco diferentes mas com energias muito próximas, sendo qualquer uma delas representativa do Mg(Al)O.

A pouca diferença de energia entre as estruturas e a influência da entropia configuracional ficaram ainda mais evidentes quando se estimou a variação da energia livre de Gibbs para a reação de decomposição térmica do óxido misto, presente na Figura 28, de acordo com a reação abaixo.

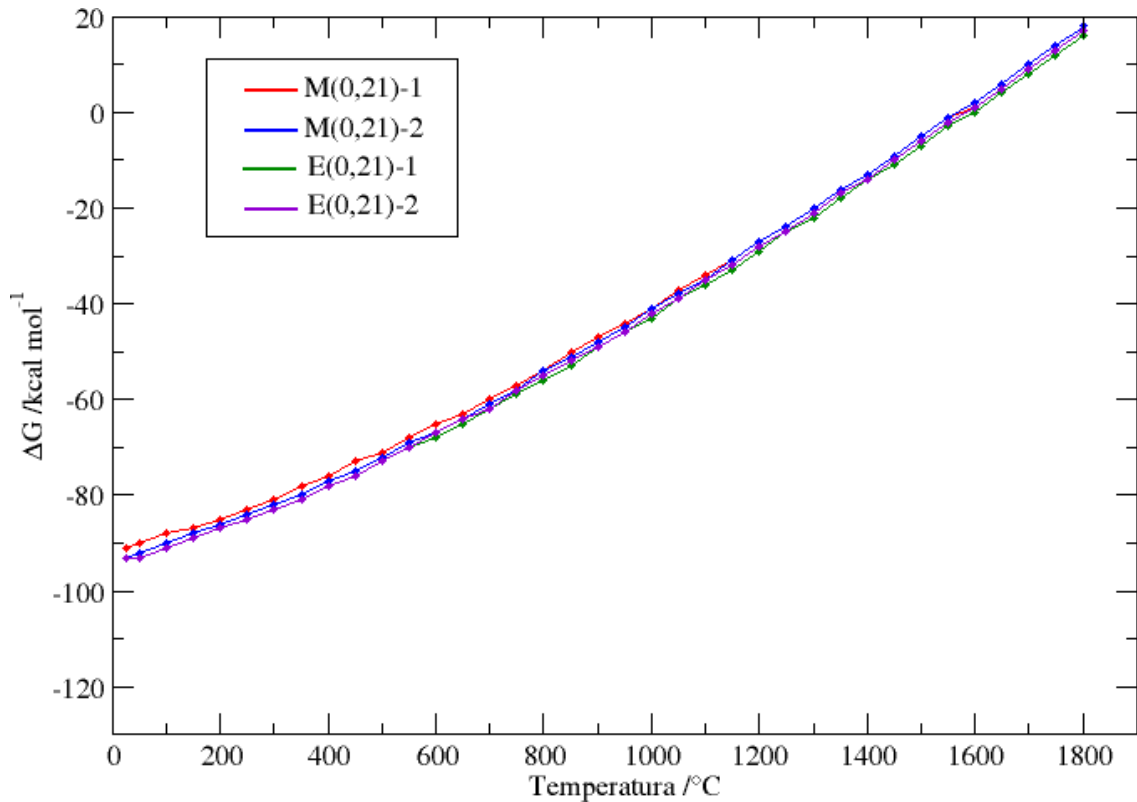


Figura 28: Decomposição dos óxidos mistos com fração molar de 0,21 em várias temperaturas.

Por conta da proximidade entre as frequências vibracionais de rede destas estruturas e da pequena diferença de estabilidade entre elas, da ordem de TS_{Conf} , a análise termodinâmica da reação de decomposição produz curvas equivalentes e praticamente sobrepostas, dessa forma, a hipótese discutida anteriormente pôde ser confirmada.

• **Modelos com fração molar de 0,29**

Para a fração molar de 0,29 a entropia configuracional também foi calculada pelas equações 36 e 37 obtivemos $0,00179 \text{ kcal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e o para o termo TS_{Conf} encontramos o valor de $1,38 \text{ kcal.mol}^{-1}$, que pode ser comparado ao delta da energia livre de Gibbs entre a estrutura mais estável e as demais estruturas, Tabela 17.

Tabela 17: Dados termodinâmicos das melhores estruturas com fração molar de 0,29 em kcal.mol^{-1} e $T = 500^\circ\text{C}$.

Estruturas	ΔG	ZPE	S_{VIB}	$-TS_{\text{VIB}}$
E _{0,29-1}	0	104,8	0,475	-367,2
E _{0,29-2}	4,13	104,9	0,474	-366,5
E _{0,29-3}	7,00	109,4	0,472	-364,9
M _{0,29-1}	21,91	104,1	0,480	-371,1
M _{0,29-2}	23,53	104,3	0,478	-369,5
M _{0,29-3}	23,81	104,1	0,481	-371,9

A partir dos dados de S_{Conf} , pode-se observar que a entropia configuracional não influencia na entropia total, pois S_{Conf} é muito menor que a S_{VIB} e a variação de energia livre de Gibbs entre as estruturas é bem maior que TS_{Conf} ($1,38 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Por esse motivo acredita-se que esteja havendo preferência por determinadas configurações, ou seja, a permutação dos cátions leva sempre a estruturas próximas mas com variação de energia considerável. Isto pode ser atestado pelos valores de entropia vibracional e energia de ponto zero (ZPE) que são parecidas para todas as estruturas apresentadas.

A diferença de estabilidade entre as estruturas ficou ainda mais evidente quando se estimou a variação da energia livre de Gibbs da reação de decomposição do óxido misto em outros dois óxidos, MgO e espinélio, em várias temperaturas, o que pode ser visualizado na Figura 29.

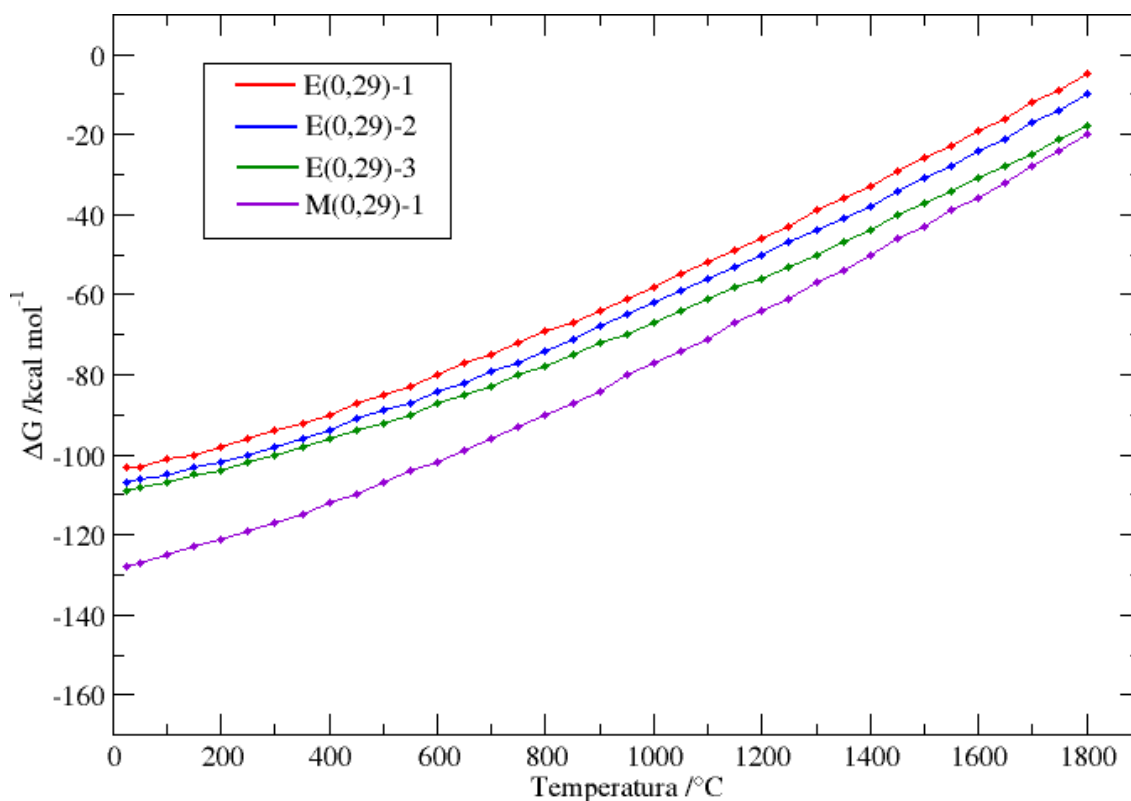
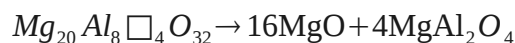


Figura 29: Decomposição dos óxidos mistos com fração molar de 0,29 em várias temperaturas.

Foram encontradas curvas paralelas para reação de decomposição e que mostram o mesmo perfil para todas as estruturas, isto ocorre por causa da proximidade entre as frequências vibracionais de rede destas estruturas. Entretanto, diferentemente das curvas obtidas para as estruturas com fração molar de 0,21, as curvas mostradas na Figura 29 não são sobrepostas e indicam que uma estrutura específica estaria sendo favorecida.

A reação de decomposição é espontânea em toda a faixa de temperatura estudada, pois esta fase é mais estável que a fase de óxido misto. A rota completa de calcinação é amplamente estudada na literatura, pois o óxido misto possui uma particularidade interessante, ele retorna ao hidróxido de partida em presença de umidade. Para entendermos o porquê do efeito memória é necessário entender o processo de calcinação como um todo, o

que será realizado em um trabalho futuro.

Pela análise dos gráficos acima também percebe-se que a variação da energia livre de Gibbs atinge valores cada vez menos negativos com o aumento da temperatura, isso levará em uma determinada temperatura a um valor de ΔG positivo, que representa a espontaneidade da reação inversa.

Acima de 1600°C, a variação da energia livre de Gibbs torna-se positiva para a reação de decomposição quando modelos com fração molar de 0,21 são utilizados, o que evidencia a presença da fase de óxido misto. Isto está de acordo com o diagrama de fases obtido experimentalmente para o sistema MgO-Al₂O₃ quando baixas frações de Al₂O₃ são dissolvidas no MgO, por Zienert *et. al.* (ZIENERT, 2013).

Com a obtenção de estruturas com frações molares menores ainda que 0,21, será possível simular a parte inicial do diagrama de fases do sistema MgO-Al₂O₃, onde se tem a presença da fase Halite ou tipo NaCl, assim será possível discutir com maior precisão este diagrama. Como estas estruturas têm um número menor de vacâncias, é provável a obtenção de uma distribuição de cátions e vacâncias aleatória, onde há a influência da entropia configuracional, como já foi observado pra fração molar de 0,21.

Na literatura não há informações concretas sobre a estrutura deste material, pois muitos parâmetros influenciam na formação deste composto, como, temperatura de calcinação, taxa de aquecimento, temperatura em que a amostra do precursor foi seca entre outros. A simulação neste caso, permite avaliar o máximo de estruturas possíveis provenientes de várias rotas, confrontar os dados de DRX por policristais com dados experimentais, o que verificamos ser condizente com a literatura.

6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os esforços devotados no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para o processo de hidrotratamento de frações leves do petróleo resultaram na utilização de óxidos mistos obtidos através da decomposição térmica de compostos tipo hidrotalcita, como suporte. Todavia, o conhecimento detalhado dos efeitos do suporte e dos sítios catalíticos exigem a compreensão da estrutura do material, motivação para a proposição do trabalho, que tem por objetivo a busca de modelos estruturais com diferentes composições que possam simular as características estruturais do composto.

Foi apresentado um modelo para o óxido misto $Mg(Al)O$ inspirado em uma supercélula do MgO , visto que, as duas estruturas possuem rede FCC, estrutura tipo NaCl, cátions em posições octaédricas e são produtos da decomposição térmica topotática da hidrotalcita. Foram utilizados somente sítios octaédricos neste trabalho, por conta de evidências experimentais, tais como, uma taxa de aquecimento branda levar a um produto com estrutura tipo NaCl com maior área superficial específica.

Utilizou-se cálculos de otimização de geometria para obter as estruturas referentes aos óxidos relaxadas e a energia eletrônica correspondente. Os resultados apontam, que a substituição de átomos de magnésio por átomos de alumínio causa pequena distorção a supercélula, devido ao número de átomos de alumínio e à presença de vacâncias. A validação destes modelos, foi feita pela análise dos parâmetros de rede e por meio da simulação de difratogramas de raios X de policristais, pois sabe-se que a DRX é essencial na caracterização estrutural de novos materiais. A boa concordância entre os picos principais do difratograma do MgO e do intermediário da decomposição térmica da hidrotalcita, sugere boa aproximação entre modelo investigado e o modelo de partida. Entretanto, foi verificado um pequeno deslocamento dos picos principais do difratograma, pois estas supercélulas tendem a contrair devido a substituição de cátions divalentes por cátions trivalentes e a presença de vacâncias de magnésio. Todavia, é possível inferir, que o modelo investigado e o modelo de partida possuem boa aproximação.

Os difratogramas de raios X de policristais simulados possuem boa concordância com o difratograma de raios X de policristais obtido por Thomas *et al.* (THOMAS, 2006)

para o óxido misto. Os picos principais característicos destas estruturas estão na mesma região, um em torno de $2\theta = 44^\circ$ e o outro em $2\theta = 63^\circ$, isto indica que o modelo proposto teoricamente se aproxima muito dos resultados obtidos experimentalmente.

Por meio da análise termodinâmica, foi possível investigar a estabilidade das estruturas em relação umas as outras, a variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura da reação de decomposição térmica do óxido misto, além da influência da entropia configuracional em função da composição das estruturas.

A variação da energia livre de Gibbs entre as estruturas, aponta uma equivalência entre os modelos com fração molar de 0,21, já que a diferença de energia entre eles é muito pequena e se comparada ao valor de TS_{Conf} (1,53kcal/mol), é possível atestar que há uma distribuição aleatória de cátions e vacâncias nos sítios catiônicos, o que leva a estruturas um pouco diferentes mas com energias muito próximas. Portanto, qualquer uma das estruturas mais estáveis, pode ser representativa do Mg(Al)O. Esta suposição ficou ainda mais perceptível, quando as curvas de $\Delta G \times T$ para reação de decomposição do óxido foram analisadas, pois estavam praticamente sobrepostas. Diferentemente, nos modelos com fração molar de 0,29, não foi evidenciada a influência da entropia configuracional, o que resultou no favorecimento de uma estrutura cristalina específica.

A reação de decomposição do óxido misto em MgO e espinélio é favorável até 1600°C para baixas frações molares, por conta da alta estabilidade dos produtos. Acima desta temperatura, a reação inversa é favorecida, em concordância com o diagrama de fases do MgO-Al₂O₃ obtido experimentalmente para o sistema MgO-Al₂O₃ quando baixas frações de Al₂O₃ são dissolvidas no MgO, por Zienert *et. al.* (ZIENERT, 2013).

A rota completa de calcinação é amplamente estudada na literatura, pois o óxido misto possui uma particularidade interessante, ele retorna ao hidróxido de partida em presença de umidade. Para um entendimento dos fatores que levam ao efeito memória é necessário entender o processo de calcinação como um todo. Com a descrição satisfatória da estrutura dos óxidos mistos torna-se possível realizar a simulação desta reação, já que os modelos dos hidróxidos precursores são bem descritos na literatura por Costa *et al.* (COSTA, 2011).

Outra consequência relevante em se encontrar a estrutura do *bulk* do óxido misto, é a possibilidade de realizar um estudo das superfícies deste material, amplamente utilizado como suporte e catalisador. Fazer uma avaliação da estabilidade, composição, acidez e basicidade

dos sítios, além da simulação de alguns processos sobre a superfície.

A princípio o modelo investigado é satisfatório para descrever as estruturas do óxido misto, contudo, o desenvolvimento de um algoritmo que permita a avaliação de indivíduos com um número maior de átomos, poderia fornecer modelos mais robustos, um vez que, um número maior de configurações poderia ser testado, além das várias suposições em torno da estrutura deste composto. A avaliação destes modelos poderia ser feita pela DRX por policristais e também por meio da simulação de RMN, uma técnica complementar valiosa na descrição dos ambientes químicos locais dos átomos, tornando a descrição do modelo mais completa e confiável.

5 – REFERÊNCIAS

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

BALL, J. A.; PIRZADA, M.; GRIMES, R. W.; ZACATE, M. O.; PRICE, D. W.; UBERUAGA, B. P.; Predicting lattice parameter as a function of cation disorder in MgAl₂O₄ spinel. *J. Phys.: Condens. Matter*; v.17, p.7621-7631, 2005.

BARONI, S, DE GIRONCOLI, S., DAL CORSO, A., GIANNOZZI, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 73, n. 2, p. 515-562, 2001.

BECKE, A. D. Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.

BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides. *J. Phys. Chem.*; v.100, p. 8535-8542, 1996.

BRUNET, S.; MEY, D.; PÉROT, G.; BOUCHY, C.; DIEHL, F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *App. Catal. A*, v. 278, p. 143, 2005.

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

CATLOW, C. R. A.; JAMES, R.; MACKRODT, W. C.; STEWART, R. F.; Defect energies in α -Al₂O₃ and rutile TiO₂. *Phys. Rev. B*. v.25, p. 1006, 1982.

COSTA, DEYSE GOMES. Estudo teórico de hidróxidos lamelares com potencial aplicação tecnológica e ambiental. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais. 2011.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; DINIZ, R.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; AND LEITÃO, A. A.; Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C*, v. 114, p. 14133-14140, 2010.

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

COSTA FILHO, P. A.; POPPI, J. Algoritmo Genético em Química. *Química Nova*, v.33, n.3, p. 405-411, 1999.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B.; Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedade e aplicações. *Quím. Nova*; v. 21(3), p. 300-311, 1998.

DAUDIN, A.; BRUNET, S.; PEROT, G.; RAYBAUD, P.; BOUCHY, C.; Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts. *J. Catal.* ; v.248, p. 111-119, 2007.

DÁVILA, V.; LIMA, E.; BULBULIAN, S.; BOSCH, P.; Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by combustion method and their recrystallization to hydrotalcites. *Micropororous and Mesoporous Materials*; v.107, p. 240-246, 2008.

FERREIRA, A. R.; MKÜÇÜKBENLI, E.; LEITÃO, A. A.; GIRONCOLI, S. Ab Initio ²⁷Al NMR Chemical shifts and quadrupolar parameters for Al₂O₃ phases and their precursors. *Physical Review B*; v.84, p. 235119, 2011.

FORNASARI, G.; GAZZANO, M.; MATTEUZZI, D.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.; Structure and reactivity of high-surface area Ni/Mg/Al mixed oxides. *Applied Catalysis Science*; v.10, p. 69-82, 1995.

GALE, J. D.; ROHL, A.; The General Utility Lattice Program (GULP), *Molecular Simulation*; v.29 (5), p. 291-341, 2003.

GAZZANO, M.; KAGUNYA, W.; MATTEUZZI, D.; VACCARI, A.; Neutron Diffraction Studies of Polycrystalline Ni/Mg/Al Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcite-like precursors. *J. Phys. Chem. B*, v.101, p. 4514-4519, 1997.

GIANNOZZI, P., et al. <http://www.quantum-espresso.org>.

GILLAN, M. J.; ALFÊ, D.; BRODHOLT, J.; VOČADLO, L.; PRICE, G. D.; First-principles modelling of Earth and planetary materials at high pressures and temperatures; *Rep. Prog. Phys.*; v. 69, p. 365–2441, 2006 .

GLASS, C. W.; OGANOV, A. R.; HANSEN, N.; USPEX-Evolucionary crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*; v.175, p. 713-720, 2006.

HENRICH, V. E.; COX, P. A. *The Surface Science of Metal Oxides*; Cambridge University; 1994.

HIBINO, T.; TSUNASHIMA, A.; Characterization of Repeatedly Reconstructed Mg-Al Hydrotalcite-Like Compounds: Gradual Segregation of Aluminum from the Structure. *Chem. Mater.*; v.10, p. 4055-4061, 1998.

HOHENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*; v. 136 n. 3b p. b864-&, 1964.

JOHNSEN, R. E.; NORBY, P.; A structural Study of Stacking Disorder in the Decomposition Oxide of MgAl Layered Double Hydroxide: A DIFFAX + Analysis. *J. Phys. Chem. C.*; v.113, p. 19061-19066, 2009.

JULES, C. A. A. ROELOFS, JEROEN, A. VAN BOKHOVEN, A. JOS VAN DILLEN, JOHN, W. GEUS, KRIJN, P. DE JONG.; The Thermal Decomposition of Mg-Al Hydrotalcites: Effects of Interlayer Anions and Characteristics of the Final Structure; *Chem. Eur.*; v.8, No.24, p. 5571-5579, 2002.

KITTEL, C.; Introdução à Física do Estado Sólido, Oitava edição. Rio de Janeiro, LTC, 2006.

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

KOKALJ, A.; CAUSÀ, M.; M. XcrySDen: (X-window) CRYstaline Structures and DENsities, 2003. Available from <http://www.xcrysden.org>.

LADD, M. F. C.; PALMER, R. A. Structure Determination by X-ray Crystallography, 4^a ed. 2003. Kluwer Academic, New York.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, v. 37, p. 785-789, 1988.

MACKENZIE, K. J. D.; MEINHOLD, R. H.; SHERRIFF, B. L.; XU, Z.; ²⁷Al and ²⁵Mg Solid- State Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Hydrotalcite and its Thermal Decomposition Sequence. *J. Mater. Chem.*; v.3, p. 1263-1269, 1993.

MALAQUIAS, NELI GOMES LISBOA. Uso dos Algoritmos Genéticos para a otimização de Rotas de Distribuição. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2006.

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Química Nova*; v.25; p. 259-272; 2002.

PAGLIA, G.; ROHL, A. L.; BUCKLEY, C. E.; GALE, J. D. Determination of the structure of γ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations: The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model. *Physical Review B*; v. 71, p. 224115, 2005.

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; 2009b.

PARK, T.; CHOI, S.; KIM, Y.; ^{27}Al Solid-State NMR Structural Studies of Hydrotalcite Compounds Calcined at Different Temperatures. *Bull. Korean Chem. Soc.*; v. 30; n.1; p. 149-152; 2009.

PAVEL, O. D.; TICHIT, D.; MARCU, J. C.; Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg–Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides . *Applied Clay Science*; v. 61, p. 52-58, 2012.

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

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

RADHA, A. V.; THOMAS, G. S.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C.; Suppression of Spinel Formation to Induce Reversible Thermal Behavior in the Layered Double Hydroxides (LDHs) of Co, with Al, Fe, Ga and In. *J. Phys. Chem. B.*; v. 111, p. 3384-3390, 2007.

REBOURS, B.; CAILLERIE, J. B.E.; CLAUSE, O.; Decoration of Nickel and Magnesium Oxide Crystallites with Spinel-Type Phases. *J. Am. Chem. Soc.*; v. 116, p. 1707, 1994.

ROHRER, C. L.; ROHRER, G. S.; Monte Carlo Simulations of Mg(Al)O Solid Solutions Based on Crystal Chemical Rules. *Chem. Mater.*; v. 6, p. 501-507, 1994.

ROSEIRO, M. N. V.; Poluentes Atmosféricos: Algumas Conseqüências Respiratórias na Saúde Humana Universidade de Ribeirão Preto – Unaerp, http://www.server.fafibe.br/revistaonline/arquivos/mariluce_pomacea2.pdf.

SATO, T.; KATO, K.; ENDO, T.; SHIMADA, M.; Preparation and Chemical properties of magnesium aluminium oxide solid solutions. *Reactivity of Solids*; v. 2, p. 253-260, 1986.

SHEN, J.; KOBE, J. M.; CHEN, Y.; Synthesis and Surface Acid/Base Properties of Magnesium-Aluminum Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcites. *Langmuir*; v.10, p. 3902-3908, 1994.

SHIU, K. L. and SZETO, K. Y.; Self adaptative Mutation Only Genetic Algorithm: An Application on the Optimization of Airport Capacity Utilization, at Daejeon, Korea, p. 428-435, 2008.

SHUKLA, P.; CHERNATYNSKIY, A.; NINO, J. C.; SINNOTT, S. B.; PHILLPOT, S. R.; Effect of inversion on thermoelastic and thermal and thermal transport properties of MgAl₂O₃ spinel by atomistic simulation. *J. Mater. Sci.*; 46, p.55-62, 2011.

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

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

VALENTE, J. S.; LIMA, E.; ANTONIO, J. A. T.; JACOME, M. A. C.; ROJAS, L. L.; MONTIEL, R.; PRINCE, J.; Comprehending the Thermal Decomposition and Reconstruction Process of Sol-Gel MgAl Layered Double Hydroxides. *J. Phys. Chem. C.*; v.114, p. 2089-2099, 2010.

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

VÁGVÖLGYI, V.; PALMER, S. J.; KRISTÓK, J.; FROST, R. L.; HORVÁTH, E.; Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*; v. 318; p. 302-308; 2008.

WANG, G.; CHEN, C.; SZETO, K. Y.; Accelerated genetic algorithms with Markov Chains. *Nature Inspired Cooperative Strategies for Optimization (NICSO 2010)*, v. 284; p. 245-254; 2010.

XU, Z. P.; ZENG, H. C.; Decomposition Pathways oh Hydrotalcite-like Compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x.nH_2O$ as a Continuous Function of Nitrate Anions. *Chem. Mater.*; v. 13; p. 4564-4572; 2001.

ZHANG, Y.; YANG, W.; Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. *Phys. Rev. Lett.*; v. 80, p. 890, 1998.

ZHANG, F.; XIANG, X.; LI, F.; DUAN, X.; Layered double hydroxides as catalytic materials: Recent development; *Catal. Surv. Asia*, v. 12, p. 253-265, 2008.

ZHAO, R.; YIN, C.; ZHAO, H.; Selective HDS catalysts for FCC gasoline with oxides from hydrotalcite-like compounds as support. *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem.*; v. 46, p.30, 2001.

ZIENERT, T.; FABRICHNAYA, O.; Thermodynamic assessment and experiments in the system MgO-Al₂O₃. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*; vol. 40, p.1-9, 2013.