

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Pós-Graduação em Química**

**Carla Grijó Fonseca**

**Estudo da estrutura e determinação das propriedades físico-químicas de suportes e catalisadores a base de Mg, Al e Zn**

**Juiz de Fora**

**2017**

**Carla Grijó Fonseca**

**Estudo da estrutura e determinação das propriedades físico-químicas de suportes e catalisadores a base de Mg, Al e Zn**

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão.

Coorientadora: Prof. Dra. Renata Diniz

**Juiz de Fora**

**2017**

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

Grijó Fonseca, Carla .

Estudo da estrutura e determinação das propriedades físico químicas de suportes e catalisadores a base de Mg, Al e Zn / Carla Grijó Fonseca. -- 2017.

226 f.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Coorientadora: Renata Diniz

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

1. Montmorilonita. 2. Hidróxidos Duplos Lamelares. 3. Teoria do Funcional da Densidade. 4. RMN. 5. Catálise Heterogênea. I. Amaral Leitão, Alexandre, orient. II. Diniz, Renata , coorient. III. Título.

Dedico esta tese especialmente aos meus pais Carlos (*in memoriam*) e Rosane, meus maiores incentivadores, ao meu noivo Marcelo e aos meus queridos irmãos, Eduardo e Cássia.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão, pela confiança, pela oportunidade, pelo exemplo de pesquisador e administrador, pela disposição em transmitir seus conhecimentos, pela paciência e sobretudo pelo apoio e amizade.

Agradeço à Prof. Dra. Renata Diniz por sua disponibilidade, orientação e discussões que enriqueceram muito esse trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Wypych, da UFPR, pelas ideias e inúmeras discussões que foram imprescindíveis para realização desse trabalho.

Agradeço a todos os membros do GFQSI (Deyse, Viviane, Florence, Raphael, Mateus, Ary, Gustavo, Sérgio, Pedro, Larissa, Inna, Bruna, Carla Vieira e Juliana) pela amizade e discussões que foram de grande importância para a minha formação e execução do trabalho.

Agradeço a minha mãe que sempre primou por uma educação de qualidade, além de me fornecer todo instrumento possível para a minha formação acadêmica e ética, foi uma mãe incansável e sempre presente. Um exemplo de garra, luta, competência e amor. Devo a ela e ao meu pai o que eu sou e tudo que pude conquistar nessa vida. Agradeço ao meu pai (in memoriam) todo amor, dedicação, fé, cuidado, por ser tão presente e me fazer sentir tão especial.

Agradeço em especial ao meu noivo, Marcelo Moura, pelo suporte emocional, paciência, carinho e apoio durante todos esses anos, não conseguiria se não estivesse ao meu lado. Agradeço aos meus sogros Vera e Dalvacyr pela torcida, generosidade, por me acolherem como filha e me encherem de amor e carinho.

Agradeço aos meus queridos irmãos Eduardo e Cássia pelo amor incondicional, por serem apoio, força, carinho, por serem a maior benção da minha vida.

Agradeço a todos os meus familiares pelo amor e torcida, vocês são meu alicerce. Em especial a tia Rônia que possibilitou que o meu sonho de estudar se tornasse realidade me recebendo com tanto amor e generosidade em sua casa.

Agradeço aos meus queridos amigos Carla Vieira, Raphael, Carol, Tatiana, Milyan e Liliam por disponibilizarem seu tempo, sua alegria, seus conselhos, sua compreensão e seu carinho. Vocês são os irmãos que a vida generosamente me presenteou. Agradeço a todos os amigos que carinhosamente torcem por mim e fazem minha vida mais feliz.

Agradeço também à Universidade Federal de Juiz de Fora, pelo espaço. À CAPES, CENPES-PETROBRAS, FAPEMIG e UFJF pelo auxílio financeiro e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais.

Obrigada a todos que contribuíram para a conclusão desse trabalho.

## RESUMO

Os argilominerais esmectítios, tais como a montmorilonita, combinam uma ampla gama de propriedades físico-químicas que resultam em elevada capacidade de adsorção. Estes incluem alta área superficial, propriedades de expansão e hidratação, bem como ampla capacidade de troca catiônica. Essas características abriram caminho para inúmeras aplicações importantes das argilas esmectitas como catalisadores heterogêneos, nanocompósitos polímero-argila, agentes de controle reológico ou para tratamento de água. A estrutura molecular lamelar de uma esmectita consiste em uma folha octaédrica intercalada entre duas folhas tetraédricas, que são principalmente feitas de ambientes  $\text{AlO}_6$  e  $\text{SiO}_4$ , respectivamente. As estruturas moleculares dos argilominerais são particularmente difíceis de estudar devido aos pequenos tamanhos de cristalitos, heterogeneidade morfológica e estrutural, composições moleculares variáveis e a complexidade de sua estrutura de lamelas. A investigação teórica dos espectros de RMN de  $^{23}\text{Na}$  dos possíveis sinais de  $\text{Na}^+$  pode gerar informações sobre a estrutura das lamelas em termos das substituições isomórficas. Apesar dos íons  $\text{Na}^+$  estarem no espaço intercalar, suas posições são sensíveis às substituições isomórficas nas lamelas. As mudanças estruturais levam a diferentes valores de parâmetros magnéticos do núcleo  $^{23}\text{Na}$  (mudança química, constante de acoplamento quadrupolar e fator de assimetria) e dos espectros de RMN desses materiais. Os parâmetros de RMN de  $^{23}\text{Na}$  calculados e espectros simulados sugerem que  $\text{Na}^+$  pode ser uma boa sonda para investigar a estrutura lamelar destes compostos. A forma do espectro de  $^{23}\text{Na}$  é mais sensível às substituições isomórficas na lamela do que os outros núcleos,  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$ . Um estudo teórico dos diferentes graus de hidratação foi realizado utilizando cálculos baseados em DFT com vários funcionais de troca e correlação. As interações fracas entre as moléculas de água e as lamelas sugerem a necessidade de correções de dispersão para simular corretamente o espaçamento basal e os potenciais termodinâmicos para o processo de desidratação. A existência das estruturas da montmorilonita (Mt) com cátion  $\text{Na}^+$  em geometria plana, representativa do modelo de uma camada de água e geometria octaédrica em um modelo com duas camadas de água foi confirmada. Os estágios da desidratação de  $\text{Na}^+$ -Mt foram avaliados por cálculos termodinâmicos levando a uma boa descrição dos resultados experimentais provenientes de TG/DTG. As superfícies de Mt ativadas por ácido foram simuladas e a reatividade dos sítios  $\text{Al}^{\text{V}}$  foi verificada por meio da adsorção de monóxido de carbono e os dados confirmam a

maior acidez dos locais da face (110) em relação as faces (010). O caráter ácido das superfícies é proveniente principalmente dos prótons localizados nos grupos hidroxila (HO-Si e HO-Al<sup>V</sup>). A atividade catalítica do Mt ativado por ácido também foi avaliada para reações de esterificação e as barreiras de reação foram obtidas para ambas as superfícies. Os óxidos mistos são considerados catalisadores promissores devido à facilidade de preparação, a alta área específica e o volume dos poros. Além disso, a variedade de composições que podem ser alcançadas modifica a distribuição e a força dos sítios no material e isso pode alterar significativamente as propriedades catalíticas dos óxidos mistos. Uma vez que os óxidos mistos apresentam baixa cristalinidade e, conseqüentemente, sua estrutura ainda não foi refinada e relatada na literatura, uma alternativa para o design de óxidos mistos usando simulações computacionais pode ser feita pela inserção de dopantes metálicos na superfície MgO(001). Foram realizados cálculos *ab initio* para estudar o efeito do dopante de Zn<sup>2+</sup> na reatividade e a atividade catalítica da superfície de MgO(001) para as reações de adsorção e dissociação das moléculas de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH e CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>. A análise eletrônica mostrou que o cátion Zn<sup>2+</sup> aumentou a reatividade da superfície localmente. Todas as moléculas se dissociam em ambas as superfícies, exceto a água e etanol, que só se dissociam na superfície MgO:Zn(001), confirmando o aumento da reatividade nesta superfície. Foram calculados o  $\Delta G_{xT}$ , as barreiras de reação e as constantes de velocidade para as reações de dissociação.

Palavras-chave: Argilas. Montmorilonita. Hidrotalcita. Óxidos Mistos. Cálculos *ab initio*. RMN.

## ABSTRACT

Smectite clay minerals such as montmorillonites combine a wide range of physicochemical properties that result in strong adsorption capacities. These include high surface area, swelling and hydration properties, as well as strong cation exchange capacities. These characteristics have opened the way to numerous important applications of smectite clays as heterogeneous catalysts, nanocomposite organically materials, rheological control agents, or for water treatment. The layered molecular structure of a smectite sheet consists of an octahedral layer intercalated between two tetrahedral layers, which are primarily made of  $\text{AlO}_6$  and  $\text{SiO}_4$  entities, respectively. The molecular structures of clay minerals are particularly difficult to study because of small crystallite sizes, morphological and structural heterogeneity, variable molecular compositions, and the complexity of their layer structure. The theoretical investigation of  $^{23}\text{Na}$  NMR spectra of the possible  $\text{Na}^+$ -smectites can give new insights about the structure of the layers in terms of the isomorphic substitutions. Despite the  $\text{Na}^+$  ions are in the interlayer space, their positions are sensitive to the isomorphic substitutions in the layers. The structural changes lead to different values of magnetic parameters of the  $^{23}\text{Na}$  nucleus (chemical shift, quadrupole coupling constant and asymmetry factor) and the NMR spectra of these materials. The calculated  $^{23}\text{Na}$  NMR parameters and simulated spectra suggest that  $\text{Na}^+$  can be a good probe to investigate the layer structure. The spectra shape for  $^{23}\text{Na}$  is more sensitive to isomorphic substitutions in the layer than the other nuclei  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$ . A theoretical study of the different degrees of hydration was performed using calculations based on DFT with several exchange-correlation functionals. The weak layer–water molecules interactions suggested the need of dispersion corrections to simulate correctly the basal spacing and the thermodynamic potentials for the dehydration process. The existence of the montmorillonite (Mt) structures with sodium cation in planar geometry, representative of the one-water layer model and in octahedral geometry in a two-water layer model was confirmed. The stages of the dehydration of  $\text{Na}^+$ -Mt were evaluated by thermodynamics calculations leading to a good description of the results from TG/DTG studies. The acid-activated Mt surfaces were simulated and the reactivity of the  $\text{Al}^{\text{V}}$  sites were checked by means of the carbon monoxide adsorption and the data confirm the greater acidity of the sites on the face (110) compared to the face (010). The acid character of the surfaces comes mainly from the proton sites located in the hydroxyl groups ( $\text{HO-Si}$  and  $\text{HO-Al}^{\text{V}}$ ). The catalytic activity of the



acid activated Mt was also evaluated for esterification reactions and the reaction barriers were obtained for both surfaces. The mixed oxides are considered promising catalysts due to the preparation facility, the high specific area and the pore volume. Moreover, the variety of compositions that can be achieved modifies the distribution and the strength of the sites in the material, and this can significantly alter the catalytic properties of the derived mixed oxides. Since the mixed oxides present low crystallinity and, consequently, their structure was not yet refined and reported in the literature, an alternative for the model design of mixed oxides using computational simulations can be done by the insertion of metallic dopants on MgO(001) surface. *Ab initio* calculations were performed to study the effect of the Zn<sup>2+</sup> dopant on the reactivity and the catalytic activity of the MgO(001) surface toward molecular adsorption and dissociation reactions of the H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecules. The electronic analysis showed that Zn<sup>2+</sup> cation increased the reactivity of the surface locally. All molecules dissociate on both surfaces except for water and ethanol which only dissociate on the MgO:Zn(001) surface, confirming the increased reactivity in this surface. The  $\Delta G_{xT}$ , reaction barriers and the rate constants for the dissociation reactions were also computed.

Keywords: Clays. Montmorillonite. Hydrotalcite. Mixed oxides. *Ab initio* calculations. NMR.

## ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: Representação da estrutura de uma esmectita dioctaédrica com substituição isomórfica apenas na folha octaédrica (O) e duas camadas de água. $d_{001}$ é o espaçamento basal.....	21
Figura 1.2 – Variações do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) medidos via DRX como função da umidade relativa para amostras saturadas com cátions monovalentes e divalentes.....	24
Figura 1.3 – Conexões dos silicatos detectados a partir de análises do espectro RMNES de $^{29}\text{Si}$ .....	28
Figura 1.4 – Representação do oxigênio na posição basal e apical e a condensação das folhas tetraédrica e octaédrica.....	29
Figura 1.5 – Espectro de RMNES de $^{23}\text{Na}$ das amostras de montmorilonita desidratada e hidratada com diferentes teores de água.....	30
Figura 1.6 – Etapas da ativação ácida (A) montmorilonita original, (B) cátions intercalados são substituídos por prótons hidratados, (C) metais da folha octaédrica tais como $\text{Al}^{3+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ são lixiviados da estrutura e (D) hidroxilação da folha tetraédrica de sílica.....	34
Figura 1.7 – (A) Estrutura de um composto tipo hidrotalcita e (B) Lamela tipo brucita e região interlamelar dos HDL.....	37
Figura 1.8 – Esquema da obtenção do óxido misto metálico a partir de um composto tipo hidrotalcita evidenciando a propriedade de efeito memória do óxido tipo-NaCl.....	38
Figura 3.1 – Procedimento auto-consistente.....	50
Figura 3.2 – (a) Célula unitária da rede é mostrada em preto. Em (b) os átomos que devem ser incluídos nas simulações, (c) A rede recíproca do cristal com a origem (ponto gamma) em vermelho. (d) primeira zona de Brillouin dividida em uma grade uniforme de pontos k. Por conta da simetria do grupo, somente aqueles dentro do triângulo cinza necessitam ser explicitamente considerados no cálculo.....	55
Figura 3.3 – Comparação entre a função de onda de todos os elétrons sujeita ao potencial coulombiano (tracejado azul) e a pseudofunção sujeita ao correspondente pseudopotencial (linha vermelha).....	59
Figura 4.1 – Correlação entre os deslocamentos químicos isotrópicos ( $\delta_{\text{iso}}$ ) e a blindagem química isotrópica calculada ( $\sigma_{\text{iso}}$ ) para os núcleos $^{23}\text{Na}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{25}\text{Mg}$ e $^1\text{H}$ .....	82
Figura 5.1 – (A) Posições em que $\text{Si}^{4+}$ pode ser trocado por $\text{Al}^{3+}$ na folha tetraédrica e (B) posições em que $\text{Al}^{3+}$ pode ser trocado por $\text{Mg}^{2+}$ na folha octaédrica.....	86
Figura 5.2 – Representação da estrutura A3 otimizada evidenciando a interação do contraíon com as superfícies internas.....	89
Figura 5.3 – Posições do contraíon $\text{Na}^+$ nos modelos representativos das esmectitas secas com substituição isomórfica de $\text{Si}^{4+}$ por $\text{Al}^{3+}$ na folha tetraédrica.....	90
Figura 5.4 – Diferença de densidade de carga para (A) Li-A3, (B) Na-A3 e (C) K-A3. O corte de isosuperfície de ambas as figuras é de 0,0015 elétrons/Bohr <sup>3</sup> . Lóbulos vermelhos representam aumento da densidade de carga e lóbulos azuis representam a diminuição da densidade de carga.....	93
Figura 5.5 – Deslocamentos químicos de $^{23}\text{Na}$ calculados plotados em função do número de átomos de Al em coordenação tetraédrica na folha de sílica.....	97

Figura 5.6 – Espectros de RMNES de $^{23}\text{Na}$ simulado no campo magnético de 7,07 T para a montmorillonita desidratada com diferentes composições.....	99
Figura 5.7 – Dependência dos deslocamentos químicos de $^{29}\text{Si}$ calculados com fração de átomos de alumínio em coordenação tetraédrica.....	100
Figura 5.8 – (A) Espectros de RMNES de $^{29}\text{Si}$ no campo magnético de 9,4 T das montmorillonitas desidratadas e em (B) a deconvolução do espectro correspondente à composição A-A em seus diferentes sinais.....	101
Figura 5.9 – Espectros de RMNES de $^{27}\text{Al}$ no campo magnético de 19,9 T para a montmorillonita desidratada com diferentes composições.....	102
Figura 5.10 – Estruturas $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})\text{-1L-Mt}$ e $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})\text{-1L-Mt}$ vista do plano <i>bc</i> e as esferas de hidratação octaédrica e plana dos íons $\text{Na}^+$ .....	108
Figura 5.11 – Diferença de densidade de carga eletrônica para a estrutura $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-2L-Mt}$ evidenciando as interações intermoleculares entre as espécies intercaladas e as lamelas.....	112
Figura 5.12 – Deslocamentos químicos isotrópicos de $^{23}\text{Na}$ e constantes de acoplamento quadrupolar de $^{23}\text{Na}$ calculadas a partir de medições de RMNES versus [moléculas de água]/[íons $\text{Na}$ ].....	115
Figura 5.13 – Variação da energia livre de Gibbs do processo de desidratação da $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-2L-Mt}$ em função da temperatura.....	117
Figura 5.14 – Variação da energia livre de Gibbs para as etapas do processo de desidratação da $\text{Na}^+\text{-Mt}$ em função da temperatura.....	120
Figura 5.15 – Diagrama de fases pressão-temperatura para a reação de desidratação da Mt.	122
Figura 5.16 – Proposta de formação de sítios ácidos de Brønsted-Lowry e Lewis, após o tratamento ácido da montmorillonita. A = Mt original; B = Mt ativada com ácido.....	124
Figura 5.17 – Espectro de RMNES do núcleo de $^{27}\text{Al}$ da amostra de montmorillonita não ativada.....	126
Figura 5.18 – Espectros de RMNES do núcleo de $^{27}\text{Al}$ das amostras de Mt ativada com ácido fosfórico à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes tempos de exposição, de 1 a 4 horas.....	127
Figura 5.19 – Esquema do mecanismo resumido da ativação ácida das lamelas dos filossilicatos 2:1.....	129
Figura 5.20 – Supercélulas otimizadas da pirofilita e montmorillonita respectivamente.....	131
Figura 5.21 – Modelos de slab (010) e (110) otimizados para a pirofilita (A) e montmorillonita (B).....	132
Figura 5.22 – Energia de formação das superfícies de borda ( $\Delta G^\circ_{\text{surf}} / \text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ ) em função da temperatura.....	134
Figura 5.23 – Modelagem do processo de ativação ácida das superfícies de borda da montmorillonita. Em (A) as superfícies normais e em (B) as superfícies ácido ativadas com lixiviação dos cátions superficiais.....	136
Figura 5.24 – Molécula de CO adsorvida nos principais sítios superficiais dos planos (010) e (110) da Mt ácido ativada. Em (A) e (B) adsorção de CO sobre os sítios de Al1 e Al2 no plano (010) e (C) e (D) adsorção de CO sobre os sítios de Al1 e Al2 no plano (110).....	141

Figura 5.25 – Análise comparativa da acidez dos sítios de Al e H superficiais envolvidos na adsorção de CO por meio da densidade de estados projetada nos cátions da superfície. (A) sítios contidos no plano (010) e (B) sítios pertencentes a plano (110).....	142
Figura 5.26 – Análise de densidade de estados projetada em cada um dos prótons da estrutura .....	143
Figura 5.27 – Configurações mais estáveis das moléculas de metanol e ácido acético adsorvidas nas superfícies de Mt (010) e (110) e os respectivos registros de diferença de densidade de carga. O corte da isosuperfície é de 0,0035 elétrons/ Bohr <sup>3</sup> .....	146
Figura 5.28 – Configuração mais estável da molécula de triacetina adsorvida nas superfícies de Mt (010) e (110) e os respectivos registros da diferença de densidade de carga. O corte da isosuperfície é de 0,0035 elétrons/ Bohr <sup>3</sup> .....	148
Figura 5.29 – Possível mecanismo para a reação de esterificação. L <sup>+</sup> representa os sítios ácidos superficiais.....	149
Figura 5.30 – Caminhos de reação calculados para a reação de esterificação a partir da adsorção dos reagentes, ácido acético e metanol, nas superfícies (010) e (110) da Mt ativada com ácido. As barreiras reacionais são calculadas pela variação da energia eletrônica ( $\Delta E_{ele}$ ). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.....	151
Figura 5.31 – Estruturas do reagente, estado de transição e produto da reação de esterificação para ambas as superfícies de Mt ativadas com ácido.....	152
Figura 5.32 – Esquema da estrutura cúbica do óxido de magnésio (MgO).....	154
Figura 5.33 – Slab otimizado com três monocamadas de MgO e uma camada de vácuo de 15,00 Å para gerar a superfície em (001). Superfícies de MgO(001) pura e dopada com Zn, Al e Zn, e Al vistas de cima.....	155
Figura 5.34 – Análise de pDOS sobre dois sítios ácidos de Lewis de Mg <sub>5</sub> <sup>2+</sup> para a superfície de MgO(001) dopada com Zn. Foram analisados os átomos de Zn e Mg e dois tipos de oxigênio O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> um ligado diretamente ao Zn e outro sendo representativo da superfície de MgO pura..	158
Figura 5.35 – Análise de pDOS sobre dois sítios ácidos de Lewis de Mg <sub>5</sub> <sup>2+</sup> para a superfície de MgO(001) dopada com Al. Foram analisados os átomos de Mg e Al e os sítios de oxigênio O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> e O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	159
Figura 5.36 – Análise de pDOS sobre dois sítios ácidos de Lewis de Mg <sub>5</sub> <sup>2+</sup> para a superfície de MgO(001) dopada com Al e Zn. Foram analisados os sítios de Mg, Al e Zn e os sítios de oxigênio O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> e O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	160
Figura 5.37 – Moléculas adsorvidas sobre as superfícies de MgO(001) e MgO:Zn(001) (A) MgO(001)-H <sub>2</sub> O, (B) MgO(001)-H <sub>2</sub> S, (C) MgO(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, (D) MgO(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH, (E) MgO(001)-CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> , (F) MgO:Zn(001)-H <sub>2</sub> O, (G) MgO:Zn(001)-H <sub>2</sub> S, (H) MgO:Zn(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, (I) MgO:Zn(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH, (J) MgO:Zn(001)-CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> .....	163
Figura 5.38 – Registros da diferença de densidade de carga para as moléculas adsorvidas sobre as superfícies de MgO(001) e MgO:Zn(001) (A) MgO(001)-H <sub>2</sub> O, (B) MgO(001)-H <sub>2</sub> S, (C) MgO(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, (D) MgO(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH, (E) MgO(001)-CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> , (F) MgO:Zn(001)-H <sub>2</sub> O, (G) MgO:Zn(001)-H <sub>2</sub> S, (H) MgO:Zn(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, (I)	

MgO:Zn(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH, (J) MgO:Zn(001)-CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> . O corte da isosuperfície de ambas as figuras é de 0,003 elétrons/ Bohr <sup>3</sup> .....	165
Figura 5.39 – A dependência da variação da energia livre de Gibbs calculada com a temperatura para as reações de adsorção das moléculas H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH e CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> . (A) e (B) Reações de adsorção sobre as superfícies MgO(001) e MgO:Zn(001), respectivamente.....	166
Figura 5.40 – Espécies dissociadas nas superfícies MgO (001) MgO (001) e Zn-dopadas (001). (A) MgO(001)-[HS <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ], (B) MgO(001)-[CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ], (C) MgO(001)-[CH <sub>3</sub> S <sup>-</sup> ][CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ], (D) MgO:Zn(001)-[HO <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ], (E) MgO:Zn(001)-[HS <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ], (F) MgO:Zn(001)-[CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ], (G) MgO:Zn(001)-[CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S <sup>-</sup> ][H <sup>+</sup> ], (H) MgO:Zn(001)-[CH <sub>3</sub> S <sup>-</sup> ][CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]....	169
Figura 5.41 – A dependência da variação da energia livre de Gibbs calculada com a temperatura para as reações de dissociação das moléculas H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH e CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> . (A) e (B) Reações de dissociação sobre as superfícies de MgO(001) pura e dopada com Zn, respectivamente.....	170
Figura 5.42 – Caminho de mínima energia calculado (MEP) para as reações de dissociação. (A) H <sub>2</sub> O, (B) H <sub>2</sub> S, (C) CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH, (D) CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH e (E) CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> . A energia relativa corresponde à diferença de energia entre o estado de transição e os reagentes (em cada reação elementar a energia dos reagentes foi considerada zero). As energias de ativação eletrônica estão em kcal mol <sup>-1</sup> .....	171

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Dados provenientes de medidas de análise elementar, área superficial e volume de poros para a Mt tratada com ácido sulfúrico.....	34
Tabela 4.1– Parâmetros de RMNES experimentais e teóricos dos núcleos $^{23}\text{Na}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{25}\text{Mg}$ e $^1\text{H}$ para sistemas de referência com estruturas bem definidas.....	81
Tabela 5.1 – Energia relativa ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) e os parâmetros de rede (distâncias em Å e ângulos em graus) para os modelos estruturais otimizados das esmectitas desidratadas com substituições simples e simultâneas de $\text{Al}^{3+}$ por $\text{Mg}^{2+}$ e $\text{Si}^{4+}$ por $\text{Al}^{3+}$ .....	88
Tabela 5.2 – Principais distâncias de ligação nos diferentes modelos de esmectitas.....	91
Tabela 5.3 – Parâmetros de rede calculados e experimentais (em Å) e as distâncias entre o cátion interlamelar e oxigênio da superfície de sílica superior ( $d_{\text{M-Ou}}$ Å) para as estruturas da esmectita desidratada com diferentes cátions monovalentes, os raios iônicos de cada cátion (em Å) e a energia de formação da superfície ( $E_{\text{surf}}$ em $\text{kcal mol}^{-1}$ ).....	92
Tabela 5.4 – Parâmetros de RMNES de $^{23}\text{Na}$ para os modelos com carga $q=0,5e$ .....	95
Tabela 5.5 – Parâmetros de RMNES de $^{23}\text{Na}$ para as supercélulas com carga $q=1,0e$ . Como foi feita a troca de dois cátions na lamela são necessários dois contraíons para neutralizar a carga. ....	96
Tabela 5.6 – Parâmetros estruturais, $a$ , $b$ , $c$ em angstrom, $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ em graus, calculados e experimentais, para a Mt usando diferentes funcionas de troca e correlação.....	106
Tabela 5.7 – Comprimentos de ligação médios (Å) relativos aos modelos utilizados para descrever a estrutura da montmorilonita, $\text{Na}^+(0\text{H}_2\text{O})\text{-}0\text{L}$ , $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})\text{-}1\text{L}$ e $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-}2\text{L}$ com diferentes aproximações para o funcional de troca e correlação. Dados experimentais e outros dados teóricos também foram apresentados para comparação.....	109
Tabela 5.8 – Comprimentos de ligação de hidrogênio (Å) extraídos dos modelos $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})\text{-}1\text{L}$ e $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-}2\text{L}$ simulados com diferentes métodos.....	110
Tabela 5.9 – Comparação entre os parâmetros espectrais de RMNES de $^{23}\text{Na}$ da Mt calculados e experimentais.....	113
Tabela 5.10 – Potenciais termodinâmicos obtidos com os métodos PBE e DFT-D2 para a reação de desidratação da $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-}2\text{L}\text{-Mt}$ . As variações de energia e entropia então em $\text{kJ mol}^{-1}$ e $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , respectivamente.....	118
Tabela 5.11 – Dados das análises de RMNES do núcleo de $^{27}\text{Al}$ das amostras da Mt após ativação ácida.....	125
Tabela 5.12 – Energias de superfície calculadas para as faces (010) e (110) tanto da pirofilita quanto da montmorilonita.....	133
Tabela 5.13 – Energia de adsorção da molécula de CO nos sítios superficiais de ambos os planos (010) e (110) da Mt ácido ativada.....	140
Tabela 5.14 – Energias de adsorção dos reagentes das reações de esterificação e transesterificação, metanol, ácido acético e triacetina nas superfícies (010) e (110) da Mt ácido ativada.....	145
Tabela 5.15 – Valores para as cargas de Bader ( $e$ ) dos átomos da superfície. M representa um sítio catiônico, seja Mg, Al ou Zn e O um sítio de oxigênio.....	157

Tabela 5.16 – Temperaturas de equilíbrio (em °C), variação da energia eletrônica total ( $\Delta E_{\text{ele}}$ ), $\Delta ZPE$ e variação de entalpia ( $\Delta H$ ) em $\text{kcal mol}^{-1}$ para adsorção das moléculas $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ e $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ nas superfícies $\text{MgO}(001)$ e $\text{MgO:Zn}(001)$ . Os valores de entalpia correspondem à respectiva temperatura de equilíbrio.....	167
Tabela 5.17 – Energias de ativação, $E_a(T)$ , ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) e constantes de velocidade calculadas, $k(T)$ , ( $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) para as reações de dissociação à temperatura ambiente.....	172

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácidos graxos livres
AL	Todos os elétrons
DFPT	Teoria de perturbação do funcional da densidade
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DOS	Densidade de Estados
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier.
EFG	Gradiente do campo elétrico
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
GIPAW	do inglês Gauge-Including Projector Augmented-Wave
GPL	General Public Licenses
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
IBZ	Primeira zona de Brollouin
MEP	Caminho de mínima energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mt	Montmorilonita
PAW	do inglês Projector Augmented Wave
PDOS	Densidade de Estados Projetada
RMNES	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido
TGA	Análise Termogravimétrica
ZPE	Energia de Ponto Zero
XC	Troca e correlação
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X



## Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 ARGILAS CATIÔNICAS.....	20
1.1.1 Esmectitas.....	20
1.1.2 Capacidade de hidratação das argilas e o processo de desidratação.....	23
1.1.3 Caracterização via Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMNES).....	26
1.1.4 Produção de Biodiesel.....	31
1.1.5 Montmorilonitas ativadas por ácido.....	33
1.2 ARGILAS ANIÔNICAS.....	36
1.2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares.....	36
1.2.2 Óxidos Mistos obtidos a partir da calcinação da Hidrotalcita.....	37
1.2.3 Estrutura do Óxido Misto.....	39
1.2.4 Utilização dos óxidos mistos como suporte e/ou catalisadores.....	41
2 OBJETIVOS.....	43
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	44
3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	44
3.2 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM.....	47
3.3 POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO.....	50
3.3.1 Forças de dispersão na DFT.....	53
3.4 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM PARA SÓLIDOS PERIÓDICOS.....	54
3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	58
3.6 O MÉTODO PAW ( <i>Projector Augmented-Wave</i> ).....	60
3.7 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E O MÉTODO GIPAW.....	62
3.8 DENSIDADE DE ESTADOS (DOS) E DENSIDADE DE ESTADOS PROJETADA (pDOS).....	71
3.9 ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	72
3.10 CONSTANTES DE VELOCIDADE.....	74
3.11 CAMINHO E BARREIRA DE REAÇÃO.....	75
4 METODOLOGIA ADOTADA.....	78
4.1 SUMÁRIO DA METODOLOGIA TEÓRICA ADOTADA.....	78
4.2 CALIBRAÇÃO DOS PARÂMETROS DE RMNES.....	79
4.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	83
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
5.1 INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DAS ESMECTITAS DESIDRATADAS.....	85
5.1.1 Considerações sobre a estrutura das esmectitas.....	85
5.1.2 Análise Geométrica.....	85
5.1.3 Avaliação do efeito de contraíons com diferentes raios iônicos para a estrutura e energia de formação de superfície.....	91
5.1.4 Na <sup>+</sup> como sonda para investigação estrutural das esmectitas via RMNES de <sup>23</sup> Na.....	94
5.1.5 Avaliação dos cátions da lamela via RMNES de <sup>29</sup> Si, <sup>27</sup> Al, <sup>25</sup> Mg e <sup>1</sup> H.....	99

5.2 INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO-DESIDRATAÇÃO DA Na <sup>+</sup> -MONTMORILONITA.....	103
5.2.1 <b>Construção dos modelos</b> .....	103
5.2.2 <b>Análise estrutural da Montmorilonita com diferentes graus de hidratação</b> . 104	
5.2.3 <b>Cálculo de transferência de densidade de carga</b> .....	111
5.2.4 <b>Análise estrutural via RMNES de <sup>23</sup>Na</b> .....	113
5.2.5 <b>Análise termodinâmica do processo de desidratação da montmorilonita</b> .....	115
5.3 O PROCESSO DE ATIVAÇÃO ÁCIDA E AS SUPERFÍCIES DE BORDA DA MONTMORILONITA.....	123
5.3.1 <b>Investigação experimental da estrutura das montmorilonitas ácido ativadas via RMNES de <sup>31</sup>P e <sup>27</sup>Al</b> .....	123
5.3.2 <b>Simulação do processo de ativação ácida da montmorilonita</b> .....	128
5.3.2.1 <i>Simulação da estrutura e estabilidade das superfícies de borda da montmorilonita</i> .....	129
5.3.2.2 <i>Simulação das superfícies de borda da montmorilonita ácido-ativada</i> .....	135
5.3.2.3 <i>Simulação dos parâmetros espectrais de RMNES de <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al das superfícies de montmorilonita ácido-ativadas em comparação com o bulk</i> .....	136
5.3.2.4 <i>Avaliação dos sítios ácidos dos planos (010) e (110)</i> .....	139
5.4 MONTMORILONITA ATIVADA COM ÁCIDO ATUANDO COMO CATALISADOR NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO.....	143
5.4.1 <b>Adsorção seletiva das moléculas</b> .....	144
5.4.2 <b>Avaliação da atividade catalítica da Mt ácido ativada para a reação de esterificação</b> .....	148
5.5 MODELOS REPRESENTATIVOS DOS ÓXIDOS MISTOS PROVENIENTES DA CALCINAÇÃO DA HIDROTALCITA.....	153
5.5.1 <b>Construção dos modelos de superfície</b> .....	153
5.5.2 <b>Cálculo das propriedades eletrônicas</b> .....	156
5.6 O PAPEL DA INSERÇÃO DO DOPANTE Zn <sup>2+</sup> NA REATIVIDADE E ATIVIDADE CATALÍTICA DA SUPERFÍCIE DE MgO(001).....	161
5.6.1 <b>Mecanismo Proposto</b> .....	162
5.6.2 <b>Adsorção das moléculas sobre as superfícies de MgO(001) e MgO:Zn(001)</b> 163	
5.6.3 <b>Dissociação das moléculas sobre as superfícies de MgO(001) e MgO:Zn(001)</b> .....	168
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	174
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	97
<b>ANEXO</b> .....	115

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais lamelares não somente provaram ser importantes tecnologicamente em uma variedade de aplicações médicas e industriais, incluindo catálise, separação molecular, liberação controlada de drogas, mas também são fundamentais para uma série de questões ambientais como a captação de poluentes e a qualidade da água subterrânea. Os materiais lamelares mais comumente utilizados em diversas aplicações na área de materiais incluem os argilominerais e os hidróxidos duplos lamelares (HDL) (BERGAYA, 2006).

Em geral, argilominerais são compostos organizados em lamelas que possuem camadas octaédricas e tetraédricas e são designados filossilicatos, (do grego *phylon* folhas). A esmectita é um dos argilominerais mais comuns, e tem a Montmorillonita (Mt) como o mineral mais popular desse grupo,  $\text{Na}[\text{Al}_3\text{Mg}_1]\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . Substituições isomórficas de cátions metálicos dentro das folhas criam uma lamela negativamente carregada que são compensadas por cátions interlamelares tipicamente solvatados por água (BERGAYA, 2006).

Em contraste, as argilas aniônicas como os hidróxidos duplos lamelares (HDL), a partir das substituições isomórficas de cátions metálicos dentro das camadas apresentam lamelas carregadas positivamente que são compensadas por ânions interlamelares. A hidrotalcita de fórmula  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  é o representante mais comum dos HDL (COSTA, 2011a).

A estrutura lamelar dos argilominerais e dos HDL é responsável por muitas propriedades químicas e físicas únicas desses materiais e, conseqüentemente, pelas inúmeras aplicações conferidas a eles o que tem atraído o interesse de pesquisadores de diversas áreas.

## 1.1 ARGILAS CATIÔNICAS

### 1.1.1 Esmectitas

O termo bentonita, foi pela primeira vez aplicado a um tipo de argila plástica descoberta em Fort Benton, Wyoming EUA. O termo bentonita é usado para designar uma argila com alto teor de montmorilonita, grupo das esmectitas. A bentonita pode ser cálcica, sódica, policatiônica, etc. Quando sódica apresenta uma característica física muito particular de expandir várias vezes o seu volume e quando em contato com a água, forma géis tixotrópicos. O maior produtor mundial de bentonita é os EUA, e no Brasil os depósitos de argilas bentoníticas da Paraíba se constituem em um dos mais importantes jazimentos brasileiros deste bem mineral (COELHO, 2009).

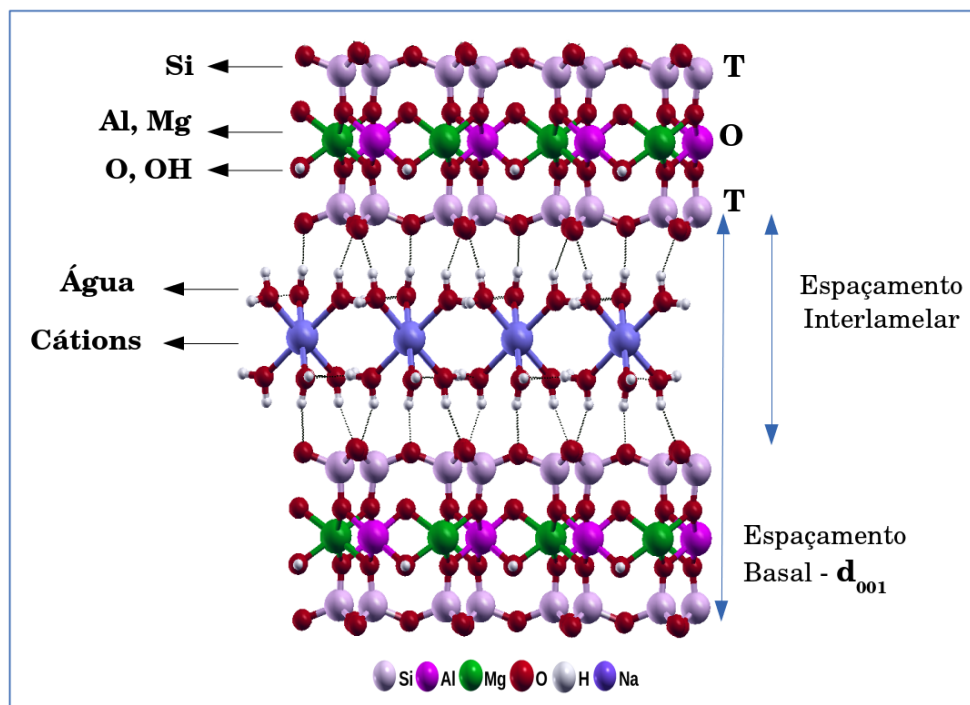
As argilas esmectitas 2:1 pertencem ao grupo dos filossilicatos e devido às substituições isomórficas possuem carga lamelar negativa,  $q$ , entre  $0,4$  e  $1,2|e|$  por célula unitária. Essa variabilidade de carga é reconhecida como uma das características mais importantes dos filossilicatos 2:1, pois induz a ocupação do espaço intercalar por cátions trocáveis. A nomenclatura 2:1 refere-se, respectivamente, ao número de folhas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e de octaedros de  $\text{Al}(\text{OH})_6$  que entram na constituição da célula unitária da estrutura cristalina do argilomineral, portanto a estrutura das esmectitas 2:1 é constituída de duas folhas tetraédricas de sílica (T) com uma folha central octaédrica de alumina (O), estas folhas são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas (TOT), Figura 1.1 (FONSECA, 2016, BERGHOUT, 2010; BERGAYA, 2006).

O empilhamento destas lamelas é rígido por interações eletrostáticas e de dispersão e entre as lamelas existe uma região interlamelar na qual residem cátions trocáveis, geralmente hidratados, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Li}^+$ . Esses cátions possuem a função de compensar as cargas negativas geradas pelas substituições isomórficas que ocorrem na folha octaédrica, usualmente  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ocasionalmente  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  e/ou na folha tetraédrica,  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  (FONSECA, 2016; BERGAYA, 2006). Esses eventos têm implicações para muitas propriedades físicas das esmectitas, como capacidade de expandir pela absorção de água e comportamento reológico. A reologia dos sistemas compostos por argila e água possui grande

importância nas aplicações tecnológicas, por exemplo, em massas cerâmicas plásticas e em fluidos para perfuração rotativa de poços de água e petróleo (MENEZES, 2009). A maioria dos usos tecnológicos da esmectita estão relacionados a reações que ocorrem no espaço intercalar.

A representação típica de uma esmectita é mostrada na Figura 1.1.

Figura 1.1: Representação da estrutura de uma esmectita dioctaédrica com substituição isomórfica apenas na folha octaédrica (O) e duas camadas de água.  $d_{001}$  é o espaçamento basal.



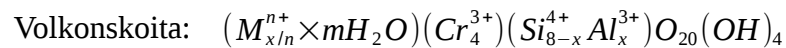
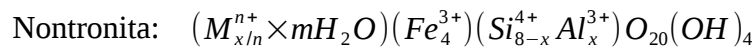
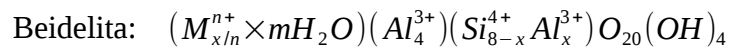
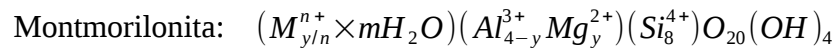
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A fórmula geral da célula unitária para as esmectitas é:

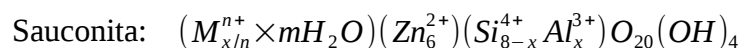
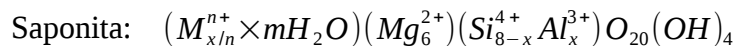
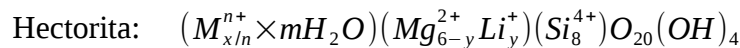
$$(M_{x+y/n}^{n+} \times mH_2O)(R_{4-y}^{3+} R_y^{2+})(Si_{8-x}^{4+} Al_x^{3+})O_{20}(OH)_4 \quad (\text{equação 1.1})$$

Em que “x” e “y” indicam a carga da lamela resultante das substituições isomórficas nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente;  $R^{2+}$  e  $R^{3+}$  referem-se a um cátion divalente e trivalente

genérico. “M” é relativo ao cátion interlamelar de valência “n+” e m é o número de moléculas de água coordenada ao cátion interlamelar. As espécies de esmectitas podem ser diferenciadas de acordo com os seguintes critérios: (i) natureza dioctaédrica ou trioctaédrica da folha octaédrica (relacionado à ocupação de sítios na folha octaédrica: as estruturas com todos os seis sítios octaédricos ocupados são conhecidas como trioctaédricas e quando somente quatro destes sítios são ocupados as estruturas são conhecidas como dioctaédricas); (ii) cátion octaédrico predominante e (iii) densidade e localização da carga na lamela (BERGAYA, 2006). Os membros mais importantes das esmectitas dioctaédricas têm a seguinte fórmula idealizada para a composição química:



Os membros mais importantes das esmectitas trioctaédricas têm o seguinte composição geral:



Entretanto, pode haver diferenças significativas na composição química em relação aos membros finais para as esmectitas dioctaédricas e trioctaédricas.

Esmectitas podem trocar cátions (usualmente na forma hidratada) e também têm a capacidade de expandir pela incorporação de um grande número de moléculas de água (TUNEGA, 2007). As reações de hidratação e desidratação são importantes em muitos processos geológicos. Entretanto, a propriedade de expansão das argilas pode também ser considerada uma desvantagem por exemplo no campo de processos petrológicos, pois a hidratação das argilas leva à instabilidade no poço. Em tais circunstâncias, novos aditivos são requeridos para prevenir a hidratação (BERGHOUT, 2010). Uma alternativa é aumentar a compatibilidade entre a argila e o meio

orgânico. As argilas podem ser tratadas com compostos orgânicos adequados de forma que uma extremidade da cadeia orgânica tenha afinidade com a superfície do argilomineral e a outra extremidade seja compatível, ou tenha afinidade com o meio orgânico. Quando a argila passa por esse processo, ela é dita organofílica (COELHO, 2007). O emprego desse tipo de argila é necessário na perfuração de poços sob condições de alta temperatura e pressão, onde se utilizam fluidos de perfuração à base de óleo.

A habilidade de maior importância tecnológica desses materiais é a capacidade de intercalar moléculas neutras ou espécies quimicamente carregadas no espaço interlamelar. É possível intercalar desde cátions metálicos, aprisionar poluentes como metais pesados e contaminantes radioativos, biomoléculas utilizadas na liberação controlada de medicamentos até polímeros orgânicos (CYGAN, 2009). Além disso, podem ser utilizados como fertilizantes e na fabricação de nanocompósitos polímero/argila devido à sua larga disponibilidade, baixo custo e atributos tecnológicos favoráveis, tais como facilidade para esfoliação (UNALAN, 2014; SALLES, 2009). Neste sentido, o entendimento da influência de diferentes intercalantes é de grande importância, pois a capacidade de troca iônica só pode ser explorada quando a espécie a ser introduzida apresenta maior afinidade pela região interlamelar que o cátion previamente intercalado.

### **1.1.2 Capacidade de hidratação das argilas e o processo de desidratação**

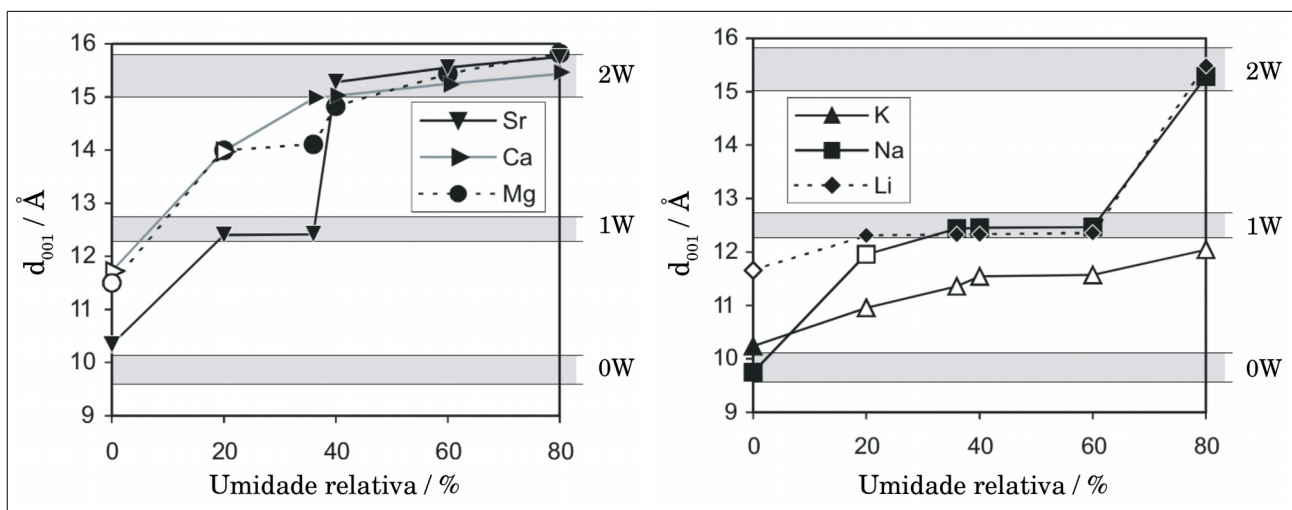
A elucidação de estruturas dos argilominerais é apoiada em técnicas baseadas na difração de raios X, elétrons e nêutrons. Com estes tipos de instrumentação é possível determinar o grau de organização de planos atômicos, cristalinidade e principalmente a distância basal.

Existe uma volumosa literatura sobre a hidratação de cátions interlamelares (TAJEDDINE, 2015; FERRAGE, 2007a, 2007b, 2005; OHKUBO, 2004; CASES, 1997; BÉREND, 1995; SATO, 1992). Os complexos de hidratação de esmectitas, decorrentes da intercalação de um número discreto de camadas de água, podem ser distinguidos por difração de raios X (DRX). Este número varia de zero a três, correspondendo à formação de zero, uma, duas ou três camadas de hidratação. Os principais fatores que afetam a hidratação das esmectitas são: (i) energia de hidratação do cátion interlamelar; (ii) polarização de moléculas de água pelos contraíons; (ii)

variação dos potenciais de superfície eletrostáticos devido a diferenças na localização da carga da camada; (v) atividade da água; (iv) tamanho e morfologia das partículas das esmectitas. A natureza da molécula de água adsorvida e os fatores que influenciam na formação da camada de água adsorvida à superfície dos argilominerais são os fatores fundamentais que determinam certas propriedades do sistema argila + água, tais como plasticidade, viscosidade, tixotropia, poder ligante e a resistência mecânica no estado úmido (SANTOS, 2002).

A expansão das esmectitas ocorre de forma gradual, através da formação sequencial de camadas de hidratação (FERRAGE, 2005) e, portanto, pode ser visto como uma série de transições de fase entre esses hidratos (LAIRD, 1994). Um importante fator que influencia essa capacidade de expansão é a natureza do cátion trocável. A Figura 1.2 ilustra a influência da umidade relativa no espaçamento basal de montmorilonitas trocadas com  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

Figura 1.2 – Variações do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) medidos via DRX como função da umidade relativa para amostras saturadas com cátions monovalentes e divalentes



Nota: W corresponde a monocamada de água

Fonte: Ferrage, *et al.*, (2005).

Experimentos realizados para a montmorilonita contendo diferentes cátions mono e divalentes, mostram que o espaçamento basal ( $d_{001}$ ) para a fase anidra está entre 9,7 e 11,5 Å, entre 11,2 e 12,7Å para uma monocamada de água; entre 15,0 e 15,8Å para duas monocamadas de água;



e entre 18 e 19Å para três camadas de água (FERRAGE, 2005; CASES, 1997; BÉREND,1995; SATO, 1992). A determinação experimental de  $d_{001}$  tem precisão limitada por conta da coexistência de diferentes estados de hidratação que o leva à interstratificação.

A água nestes complexos mostra uma forte preferência por formação de uma rede intermolecular de ligações de hidrogênio, enquanto as ligações de hidrogênio com as superfícies internas dos aluminossilicatos são fracas (BOEK, 2003). A folha na qual substituições isomórficas acontecem (tetraédrica ou octaédrica), é um fator importante que afeta a hidratação da esmectita. Nas folhas de sílica eletricamente neutras, os átomos de oxigênio basais atuam como uma base de Lewis fraca (doador de elétrons), formando ligações de hidrogênio fracas com moléculas de água. Quando ocorre uma substituição isomórfica nesta folha, os átomos de oxigênio basais têm um excesso de carga negativa, e sua capacidade de doação de elétrons aumenta.

Ao contrário de zeólitas, onde cálculos de primeiros princípios têm sido extensivamente utilizados, tais estudos em argilas são menos comuns. San-Díaz *et al.*, (2002) estudaram a distribuição de cátions na folha octaédrica em esmectitas e ilitas por meio de métodos que usam a Teoria do Funcional da Densidade. Tunega *et al.*, (2007) calcularam a estabilidade relativa de diferentes arranjos estruturais em filossilicatos dioctaédricos. Somente uns poucos estudos *ab initio* têm sido dedicados às fases hidratadas das esmectitas. O efeito de diferentes cátions trocáveis na propriedade de expansão das argilas dioctaédricas 2:1 foi investigado por meio de um estudo periódico de primeiros princípios, onde uma série de cátions mono- e divalentes foi utilizada (CHATTERJEE, 2004; CHATTERJEE, 2005). Dinâmica molecular *ab initio* (AIMD) foi utilizada no estudo da hidratação de uma Na<sup>+</sup>-esmectita (BOEK, 2003).

A hidratação e expansão dos minerais esmectíteos tem sido amplamente estudada através de métodos empíricos de campo de força. O método de simulação de Monte Carlo (MC) tem sido usado para estudar moléculas de água confinadas entre as lamelas das argilas 2:1 (SKIPPER, 1991) e a estrutura interlamelar contendo cátions homoiônicos hidratados (SKIPPER, 2006; SKIPPER, 1995a, 1995b; CHANG, 1995; BOEK, 1995; PARK, 2000). Uma série de simulações usando Monte Carlo foram realizadas com o objetivo de investigar as razões para a marcante diferença nos padrões experimentais da expansão das argilas pela absorção de água (KOSAKOWSKI, 2008; ODRIOZOLA, 2005; TAMBACH, 2004; WHITLEY, 2004) .

A desidratação térmica de esmectitas tem sido investigada utilizando análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) ou calorimetria de varredura diferencial

(DSC). As curvas de TG fornecem informações sobre a perda de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo e DTA fornece informações sobre a energia envolvida em cada processo (DSC pode ser considerado um DTA quantitativo). Assim, TG/DTA/DSC são ferramentas valiosas na resolução de problemas geológicos, como o papel da água em reações envolvendo argilas ou como esses compostos agem e interagem à medida que as condições ambientais mudam (CASES, 1992; BÉDREND, 1995; FERRAGE, 2005; KHARROUBI, 2009). As curvas TG/DTA mostram quatro regiões principais de perda de massa em que a primeira reação térmica resultou em perda de massa de 18,28% correspondente a um pico endotérmico entre 100 e 134°C (FÖLDVÁRI, 2011; COSTA, 2013; TAJEDDINE, 2015). Este evento está relacionado à perda de moléculas de água com diferentes forças de ligação na estrutura, ocorre principalmente a desidratação da superfície externa e do espaço intercalar.

Trabalhos teóricos sugerem que a inflexão nas curvas TG se deve à presença de moléculas de água com energias distintas corroborando com trabalhos experimentais (BISH, 2001). Existem muitos estudos na literatura que envolvem isotermas de adsorção-dessorção, no entanto, o conhecimento do mecanismo de hidratação-desidratação das esmectitas ou mais especificamente as características estruturais e termodinâmicas em função da hidratação ainda é insuficiente.

### **1.1.3 Caracterização via Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMNES)**

Devido à complexidade e dificuldade em adquirir ou interpretar os resultados experimentais por conta do pequeno tamanho dos cristalitos, heterogeneidade estrutural e morfológica, além da estrutura lamelar complexa, a determinação dos arranjos atômicos nas lamelas é um complicado problema. Os dados de DRX refletem uma estrutura de longo alcance média, portanto a caracterização da desordem geométrica é dificultada.

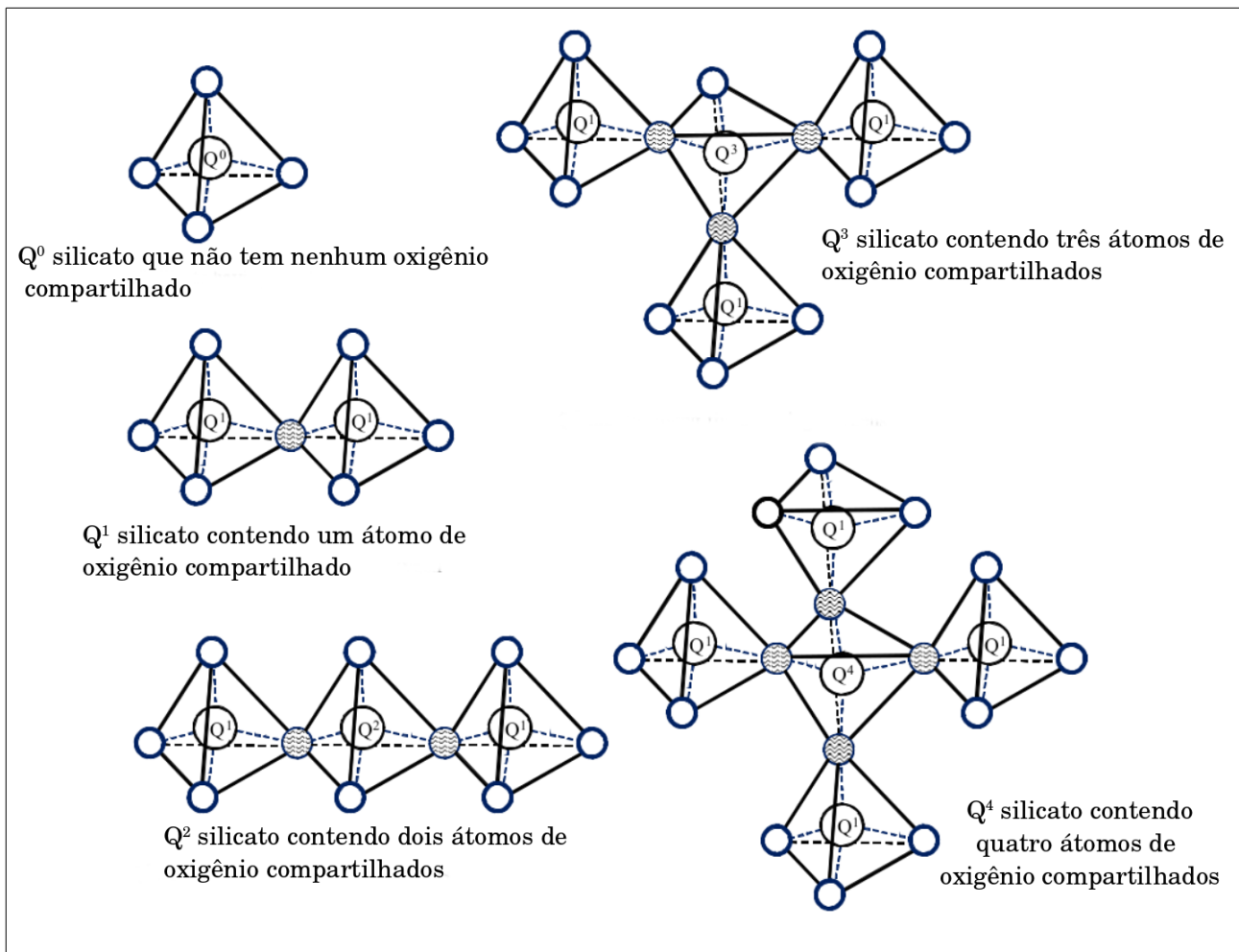
Ao contrário da DRX as análises via Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (RMNES) não dependem intensamente da cristalinidade da amostra, conseqüentemente é uma importante ferramenta para a caracterização de vários materiais. Essa técnica é muito sensível ao ambiente local dos átomos, às coordenadas atômicas dos vizinhos e às ligações químicas. As lamelas destes silicatos têm sido principalmente estudadas pela espectroscopia de RMNES dos

núcleos  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{17}\text{O}$  e  $^1\text{H}$ , a região interlamelar e a capacidade de se expandir em presença de água são investigadas usando os núcleos  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{23}\text{Na}$  e  $^{6,7}\text{Li}$ . Poucos trabalhos teóricos ainda são encontrados para esses materiais, e percebe-se a necessidade de uma maior discussão dos espectros em função da estrutura local dos átomos, o que pode ser realizado com eficácia pela simulação dos parâmetros de RMNES, já que essas duas variáveis podem ser correlacionadas diretamente.

A RMNES de  $^{29}\text{Si}$  vem sendo amplamente usada para a determinação estrutural de diferentes silicatos e argilominerais uma vez que tem provado ser uma eficiente metodologia para examinar ligações químicas e o ambiente local dos átomos nesses materiais. Moon, *et al*, (2016) tem usado a RMNES de  $^{29}\text{Si}$  para examinar a polimerização de silicatos tetraédricos em blendas de cimento e nanosílica sintéticos. A polimerização dos silicatos representa o número de ligações geradas pelos tetraedros de silicato. Um tetraedro de silicato contendo um número “n” de átomos de oxigênio compartilhados é expresso como  $\text{Q}^n$  onde “n” é o número de átomos de oxigênio compartilhados, até no máximo quatro. Essas conexões podem ser investigadas acuradamente via RMNES de  $^{29}\text{Si}$  e a Figura 1.3 mostra a representação dos ambientes relacionados com essas conexões que são extremamente utilizadas na discussão dos resultados provenientes destas análises para compostos contendo Si.

A RMNES fornece informações importantes sobre a estrutura local em torno de átomos de Si e Al na rede das argilas 2:1, incluindo a montmorillonita. A espectroscopia de RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  tem sido amplamente utilizada para quantificar, identificar o número de coordenação (quatro e seis) dos átomos de Al e para estabelecer os diferentes ambientes químicos dos átomos de Si (número de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  tetraedros) em montmorilonitas naturais e estruturas de filossilicatos. No entanto, a presença de espécies paramagnéticas e/ou ferromagnéticas ( $\text{FeO}$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mesmo em pequenas quantidades, em argilas naturais torna notoriamente difícil estabelecer, por exemplo, proximidades espaciais entre as várias porções moleculares presentes no material (CADARS, 2010).

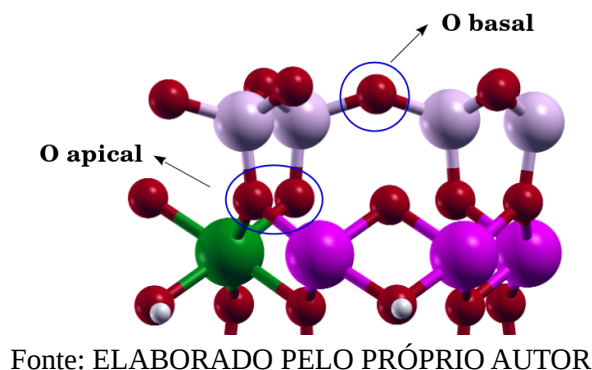
Figura 1.3 – Conexões dos silicatos detectados a partir de análises do espectro RMNES de  $^{29}\text{Si}$ .



Fonte: Adaptado de Moon, *et al.*, (2016).

RMNES de  $^{29}\text{Si}$  é uma sonda local direta das duas folhas tetraédricas externas da lamelas 2:1 formando a espinha dorsal dos filossilicatos. O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de Na-montmorilonita mostra normalmente um pico principal em aproximadamente -93,7 ppm consistente com o ambiente Q<sup>3</sup> dos sítios SiO<sub>4</sub> na folha tetraédrica, o que corresponde a um átomo de silício conectado a três outros tetraedros de SiO<sub>4</sub> através de átomos de oxigênio em ponte (os chamados átomos de oxigênio "basais") e a locais distintos nas folhas octaédricas através de um oxigênio "apical", Figura 1.4. A posição deste pico está dentro da faixa de valores de deslocamento químico de  $^{29}\text{Si}$  relatados para vários tipos de argilominerais naturais tais como esmectitas, vermiculitas e micas (-96 a -92 ppm) (SANZ, 2015; DELEVOYE, 2003).

Figura 1.4 – Representação do oxigênio na posição basal e apical e a condensação das folhas tetraédrica e octaédrica.



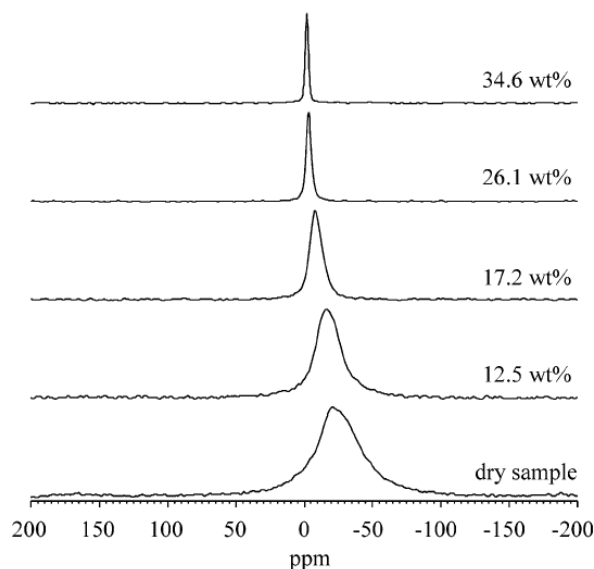
Embora a presença de reflexões de DRX em alto ângulo aponte para uma estrutura média da lamela de longo alcance bem ordenada, as composições misturadas das folhas octaédricas ( $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ ) e tetraédricas ( $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ ) que conferem a carga negativa para a argila devem dar origem a diferentes ambientes locais. Essa distribuição de ambientes locais leva a uma distribuição de deslocamentos químicos de  $^{29}\text{Si}$  manifestados pela ampliação do sinal  $\text{Q}^3$ , o que reflete a complexidade intrínseca da estrutura local da argila. O espectro de RMNES de  $^{29}\text{Si}$  também pode fornecer evidências de variabilidade composicional adicional na folha tetraédrica por conta da presença de sítios de Al na folha tetraédrica de Si, com um pico de menor intensidade no intervalo entre -88 e -83 ppm, o que pode ser atribuído a  $\text{Q}^3(1\text{Al})$  (SANZ, 2015; CADARS, 2012). Estas porções podem ser observadas como ombros (cerca de -86 ppm) para o pico  $\text{Q}^3$  dominante na montmorilonita natural.

A RMNES de  $^{27}\text{Al}$  tem sido usada com o propósito de avaliar as microestruturas de Al formadas tanto na folha octaédrica quanto na folha tetraédrica e qual a influência do teor de água presente na região interlamelar nestes ambientes. Os diferentes valores de deslocamento químico encontrados para o sítio de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  aproximadamente em 62 e 70 ppm sugerem que há influência das moléculas de água e localização do cátion na região interlamelar, nos ambientes químicos das superfícies internas de sílica (OHKUBO, 2003).

RMNES de núcleos quadrupolares ( $I > 1/2$ ) como é o caso do  $^{27}\text{Al}$  e  $^{23}\text{Na}$ , podem mostrar espectros com picos alargados. Assim, a interpretação dos espectros de RMNES de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{23}\text{Na}$  envolvem incertezas causadas por um gradiente de campo elétrico (EFG) maior, que depende

da distribuição da carga eletrônica em torno do núcleo. Ohkubo *et al*, (2004) examinaram as estruturas de hidratação dos íons  $\text{Na}^+$  nos espaços interlamelares de  $\text{Na}^+$ -montmorilonitas desidratadas e hidratadas usando RMNES de alta resolução. A partir da análise do espectro percebe-se uma mudança nítida, os deslocamentos químicos tendem para valores menos negativos com o aumento do teor de água (Figura 1.5).

Figura 1.5 – Espectro de RMNES de  $^{23}\text{Na}$  das amostras de montmorilonita desidratada e hidratada com diferentes teores de água.



Fonte: Ohkubo *et al*, (2004).

Apesar da natureza do estado sólido das amostras, estes resultados sugerem que os íons  $\text{Na}^+$  nos espaços interlamelares das amostras com alto grau de hidratação estão na forma dos íons hidratados com estrutura simétrica similar aos íons  $\text{Na}^+$  em soluções aquosas. Por outro lado, a amostra desidratada apresenta um pico largo em torno de -14 ppm bem diferente dos picos observados nas amostras hidratadas. Acredita-se que seja devido à proximidade do contraíon com a superfície pois estes cátions devem estar localizados nas cavidades hexagonais, entretanto não se têm informações específicas sobre os diferentes ambientes desse cátion que contribuem para o espectro. Em resumo, os autores propõem que os íons  $\text{Na}^+$  estão localizados nas cavidades hexagonais na superfície inferior de sílica quando desidratados, e migram para o centro entre as

duas lamelas a medida que o teor de água aumenta, partindo de uma estrutura plana com quatro moléculas de água para uma geometria octaédrica.

#### **1.1.4 Produção de Biodiesel**

Paralelamente, a combustão crescente de combustíveis fósseis, iniciada há 60 anos, tem gerado, juntamente com o desmatamento, o acúmulo na atmosfera de gases poluentes, particularmente de CO<sub>2</sub>, responsáveis pelo efeito estufa e consequentes alterações climáticas. A importância desta questão foi demonstrada pelos numerosos estudos sobre o potencial impacto ambiental do aquecimento global resultante das emissões de CO<sub>2</sub> e pela ênfase na substituição de matrizes energéticas. Recentemente, o Grupo dos Sete (G7) anunciou oficialmente a política de descarbonização da economia global, que visa eliminar os combustíveis fósseis até o final do século, substituindo-os por fontes de energia renováveis amigáveis ambientalmente. Busca-se uma alternativa para os combustíveis de origem fóssil que apresentem características equivalentes, nesse contexto, o Biodiesel surge como um combustível alternativo, considerado possível substituto parcial ou total ao óleo diesel já que é biocompatível.

Em particular, a conversão de óleos vegetais tais como provenientes de canola, mamona, palma, coco ou óleos recicláveis em biodiesel representa uma alternativa confiável e sustentável para a produção de biocombustíveis. As matérias primas são normalmente constituídas de triglicerídeos e ácidos graxos livres, e são convertidas em biodiesel (ésteres de ácidos graxos) majoritariamente através de dois processos, transesterificação e esterificação respectivamente (KURNIA, 2016). A transesterificação é o processo de produção de biodiesel mais difundido no mundo, também conhecido como alcoólise, consiste na reação entre os triacilgliceróis com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador resultando na formação de monoésteres alquílicos e como coproduto a glicerina (KIRNIA, 2016). A reação de esterificação consiste na reação entre um ácido carboxílico (ácido graxo) e um álcool na presença de um catalisador ácido, produzindo assim como no processo de transesterificação, ésteres alquílicos. (ZATTA, 2012).

O processo de transesterificação é preferível à esterificação devido a maior disponibilidade de matérias-primas naturais ricas em triacilgliceróis, mas o processo de esterificação

tem sua importância por ser um processo alternativo e possibilitar a utilização de matérias-primas contendo alto teor de ácidos graxos livres (AGLs) presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais da biomassa, destacando os óleos brutos, borras ácidas, óleos usados em frituras e ainda produtos de origem animal como a banha ou o sebo (MARCHETTI, 2008; JUAN, 2008; XU, 2008). Esses materiais graxos apresentam menor custo em relação à matéria utilizada no processo de transesterificação.

As reações de esterificação podem ser catalisadas por ácidos de Brønsted-Lowry, tanto no meio homogêneo como no heterogêneo. São utilizadas diferentes classes de catalisadores para determinar as melhores condições de reação para a produção de biodiesel. Tradicionalmente, os catalisadores homogêneos, como ácidos e bases inorgânicos, são os mais usados devido à sua alta atividade catalítica e ampla disponibilidade. No entanto, seu uso limita o rendimento geral e a reutilização do catalisador, uma vez que requerem processamento adicional para a separação (KURNIA, 2016, MEHER, 2006). O uso destes catalisadores também causa inconvenientes tais como a grande utilização de água para a lavagem dos produtos e, conseqüentemente, geram resíduos tóxicos além de causarem corrosão dos equipamentos (ZATTA, 2012, 2014). Uma desvantagem adicional é que os catalisadores básicos homogêneos não são adequados para matérias-primas residuais contendo alto teor de água e ácido graxos livres.

Devido à estes inconvenientes é crescente o estudo de catalisadores heterogêneos contendo sítios ácidos de Brønsted-Lowry (ZATTA, 2012). Em geral catalisadores heterogêneos resolvem diversos problemas existentes na catálise em meio homogêneo e adicionam ao processo vantagens como menor toxicidade, reciclagem do catalisador, não corrosividade, mostram facilidade de manuseio e de separação do meio reacional e ambientalmente amigáveis (MEHER, 2006).

Os argilominerais principalmente as montmorillonitas têm recebido atenção considerável no contexto da produção de biodiesel por serem ambientalmente compatíveis, de fácil recuperação; além disso, apresentam alta seletividade, estabilidade térmica e são aplicados em condições brandas de reação. Entretanto, esses minerais não apresentam boa seletividade em sua forma natural, mas quando são tratados com soluções de ácidos minerais como o ácido fosfórico, são produzidos materiais cataliticamente mais ativos para as reações de esterificação (WANG, 2010; ZATTA, 2013). Quando ativados mostram alta eficiência na esterificação metílica de ácidos



graxos com metanol mesmo após sucessivas reutilizações, com taxas de conversão em torno de 90% (ZATTA, 2014; ZATTA, 2013).

### 1.1.5 Montmorilonitas ativadas por ácido

A ativação por tratamento químico (ácido/alcalino) ou físico (tratamento térmico) é amplamente aplicada a argilominerais, como a montmorilonita para a preparação de materiais funcionais, como adsorventes para contaminantes ambientais ou radionuclídeos de interesse e catalisadores ácidos, em particular, nos processos industriais como a alquilação de fenóis polimerização de hidrocarbonetos não saturados (BABAKI, 2008; WALLIS, 2007), clarificação de óleos comestíveis (LIU, 2007) e produção de biodiesel (ZATTA, 2013).

Do ponto de vista da ativação química, os tratamentos tanto ácidos como alcalinos são conduzidos para promover alta capacidade de sorção, bem como afinidade por alguma espécie em particular (WANG, 2010). A vantagem de usar a ativação química reside no fato de que pode ser realizada em condições suaves. Durante a ativação ácida, o ataque por  $H^+$  induz a lixiviação de impurezas minerais, a desagregação das partículas da argila e a dissolução das camadas externas (BABAKI, 2008). Além disso, o ataque ácido é acompanhado da substituição dos cátions trocáveis por prótons hidratados. Em termos de propriedades adquiridas, há um aumento considerável da área superficial por conta da decomposição de parte da lamela, volume de poros e número de centros ácidos como pode ser observado na Tabela 1.1.

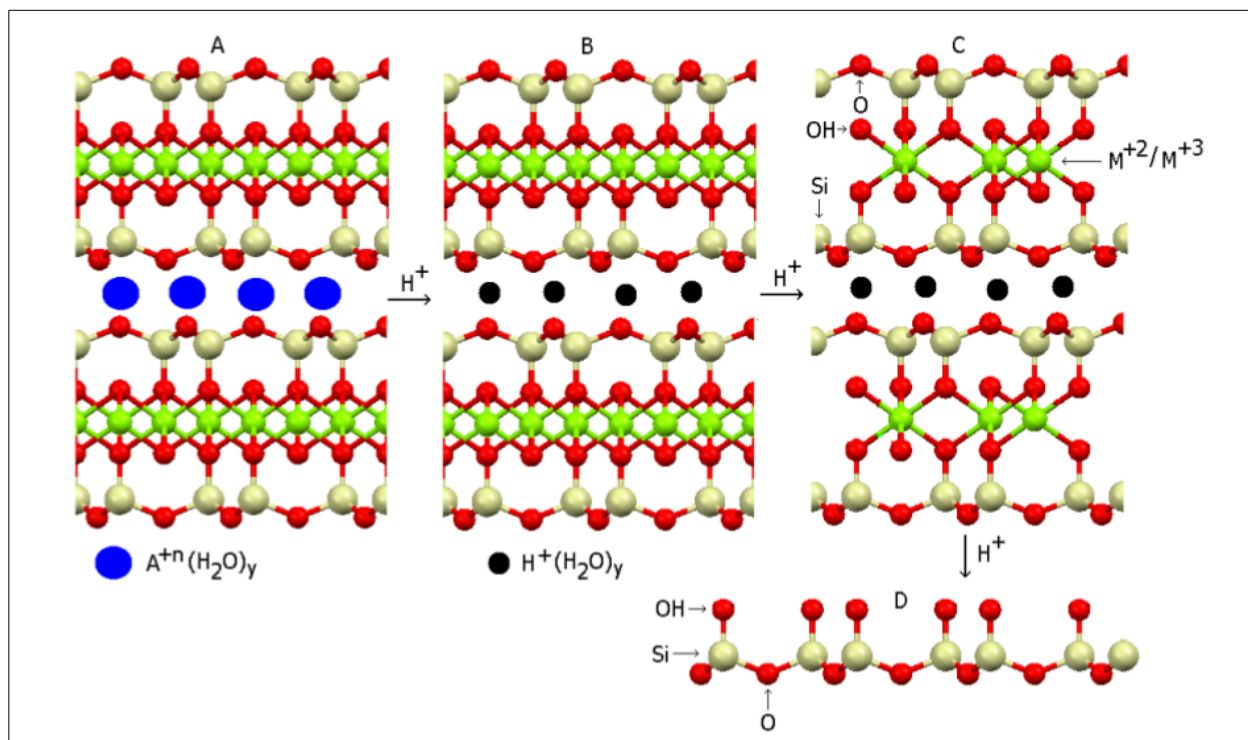
Durante a fase de decomposição, os íons de alumínio, magnésio e/ou ferro octaédricos são liberados preferencialmente da estrutura da argila, causando quebras de ligações em sítios localizados nas bordas dos cristais que são compensadas pela formação de grupamentos OH. Como exemplo, a ligação  $\equiv Si-O-Si \equiv$  na folha tetraédrica resulta na formação de um sítio ácido de Brønsted-Lowry, o silanol ( $\equiv Si-OH$ ) (ZATTA, 2013, 2012). Na Figura 1.6 pode ser observado um esquema do mecanismo de ativação ácida da montmorilonita.

Tabela 1.1 – Dados provenientes de medidas de análise elementar, área superficial e volume de poros para a Mt tratada com ácido sulfúrico.

Argila	SiO <sub>2</sub> /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Na <sub>2</sub> O /%	MgO /%	K <sub>2</sub> O /%	CaO /%	Área Superficial /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Volume de poros (diâmetro > 2nm) /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Pura	66,1	19,1	4,5	3,1	2,8	2,1	0,3	43	0,062
Ácido ativada	90,4	6,2	0,9	0,1	0,5	1,1	0,1	220	0,58

Fonte: Adaptada de Yang *et al.*, (2006).

Figura 1.6 – Etapas da ativação ácida (A) montmorilonita original, (B) cátions intercalados são substituídos por prótons hidratados, (C) metais da folha octaédrica tais como Al<sup>3+</sup> e Mg<sup>2+</sup> são lixiviados da estrutura e (D) hidroxilação da folha tetraédrica de sílica.



Fonte: Zatta *et al.*, (2013)

É amplamente aceito que as cargas de superfície, as áreas superficiais e a integridade estrutural das argilas são significativamente modificadas durante o tratamento com ácido (LIU, 2007), mas a extensão dessa alteração é fortemente correlacionada ao tipo de ácido, à concentração das soluções ácidas utilizadas e ao tempo de exposição. Os principais ácidos inorgânicos utilizados são o ácido sulfúrico, clorídrico e fosfórico. Entretanto, o tratamento com ácido fosfórico não altera significativamente a estrutura da rede dos materiais em comparação com aqueles sob ácido sulfúrico ou outras condições superácidas o que é desejável para aplicação em catálise (ZATTA, 2013).

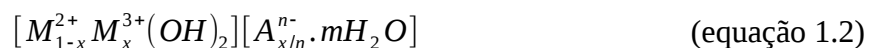
Além dos resultados da análise química, as análises DRX também fornecem evidências substanciais sobre a mudança estrutural. A dissolução das superfícies laterais é confirmada pela diminuição do pico (100) no perfil de DRX para a amostra acidificada em comparação com a amostra original o que indica que o ataque por ácido ocorre preferencialmente nas superfícies laterais. O plano (100) é um dos planos cristalinos que contribuem para as superfícies de borda na estrutura da montmorilonita (WANG, 2010). Ao mesmo tempo, a diminuição relativamente grande da intensidade do pico basal (001) juntamente com a conservação parcial das outras reflexões nos padrões de DRX indica uma perda de periodicidade ao longo da direção *c*, provavelmente devido a uma delaminação parcial da estrutura da argila (WANG, 2010). Enquanto isso, uma sinal alargado aparece entre 9,0° e 17,5° em 2θ no padrão DRX o que deve ser resultado da precipitação de uma fase amorfa de sílica porosa.

Acredita-se que a ativação ácida de argilominerais proporciona um material altamente saturado com íons H<sup>+</sup> apresentando um caráter ácido forte. Argilominerais apresentam acidez tanto de Lewis quanto de Brønsted-Lowry e a natureza dos sítios ácidos em argilominerais é distinta da presente em óxidos e zeólitas, principalmente pela presença de moléculas de água onde sua contribuição é indefinida para os diferentes tipos de acidez superficiais. Outras fontes de acidez em argilominerais consistem na presença de cátions compensadores de carga hidratados, os quais apresentam um efeito de polarização forte nas moléculas de água que estão coordenadas, a maioria destas espécies está localizada no espaçamento interlamelar. A segunda fonte de acidez adicional consiste na quebra de ligações nas bordas dos cristais, formando sítios ≡Si-OH. Estes sítios devem ser os principais responsáveis pela atividade catalítica destes materiais (ZATTA, 2014; WANG, 2010).

## 1.2 ARGILAS ANIÔNICAS

### 1.2.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita são uma família de argilas aniônicas. Estes compostos possuem lamelas positivamente carregadas, devido as substituições isomórficas de cátions divalentes por trivalentes dentro das lamelas, com ânions intercalados e moléculas de água, e podem ser representados pela fórmula geral:

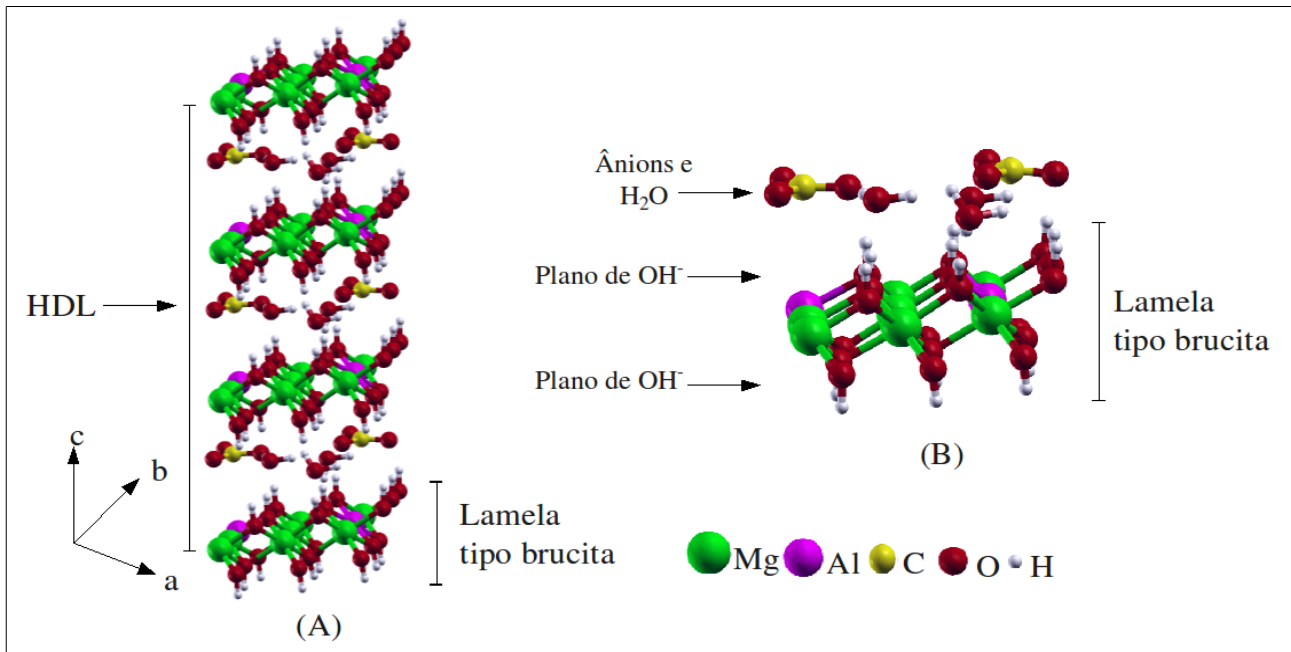


em que,  $A^{n-}$  é o ânion interlamelar de carga  $n^-$  e  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  são os cátions metálicos di- e trivalentes respectivamente, que ocupam posições octaédricas nas lamelas do hidróxido. As composições geralmente encontradas na natureza e as obtidas em laboratório estão entre  $0,22 \leq x \leq 0,33$ , sendo  $x$

a fração molar dos cátions trivalentes,  $x = \frac{M^{3+}}{M^{3+} + M^{2+}}$ . A hidrotalcita é um dos maiores representantes dos HDL, portanto convencionou-se denominar essa classe de compostos tipo hidrotalcita (CREPALDI, 1998; COSTA, 2011; HIBINO, 1997). A organização estrutural desses materiais pode ser visualizada na Figura 1.7.

Os hidróxidos duplos lamelares têm uma grande capacidade de troca aniônica, o que introduz diversos tipos de aplicações. As lamelas possuem a capacidade de contrair e expandir, dependendo tanto da quantidade de moléculas de água presente, quanto o ânion intercalado, sendo possível a intercalação de espécies volumosas. Devido a diversas características, como variação da composição do HDL, grande área superficial, uma alta capacidade de troca iônica e boa estabilidade térmica, os hidróxidos duplos lamelares têm sido usados em diversas aplicações, por exemplo, como aditivos em polímeros, adsorventes, precursores de materiais magnéticos, biossensores, suporte e precursores para catalisadores (RADHA, 2007, CREPALDI, 1998, COSTA, 2011a, 2012).

Figura 1.7 – (A) Estrutura de um composto tipo hidrotalcita e (B) Lamela tipo brucita e região interlamelar dos HDL.



Fonte: Adaptado de Costa *et al.*, (2011a)

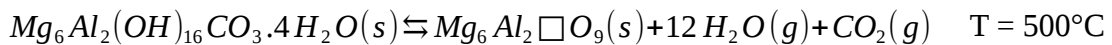
### 1.2.2 Óxidos Mistos obtidos a partir da calcinação da Hidrotalcita

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 (H<sub>2</sub>O intercalada), é a reação de desidratação dos hidróxidos. Na terceira etapa ocorre a desidroxilação das lamelas, na sequência a remoção dos ânions intercalados e conseqüentemente há destruição da estrutura lamelar (PALMER, 2009; VÁGVÖLGY, 2008).

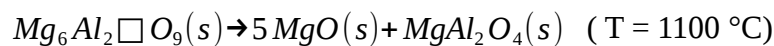
A temperatura em que esse fenômeno ocorre depende da composição química, no entanto, acima de 400 °C já se observa a formação de um óxido misto metálico com estrutura tipo NaCl, de composição  $Mg_{(1-x)}Al_x\Box_{x/2}O_{(1+x/2)}$ , em que  $\Box$  representa uma vacância de cátion. Este óxido é o produto imediato da decomposição térmica dos compostos tipo hidrotalcita, e é altamente

instável e rapidamente reconstrói o HDL de partida por absorção de água e CO<sub>2</sub>, 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 se presume que cátions de Al estejam uniformemente distribuídos na estrutura do MgO. A reação abaixo representa a decomposição térmica da hidrotalcita segundo Radha *et. al.*, (2007) em 500°C.

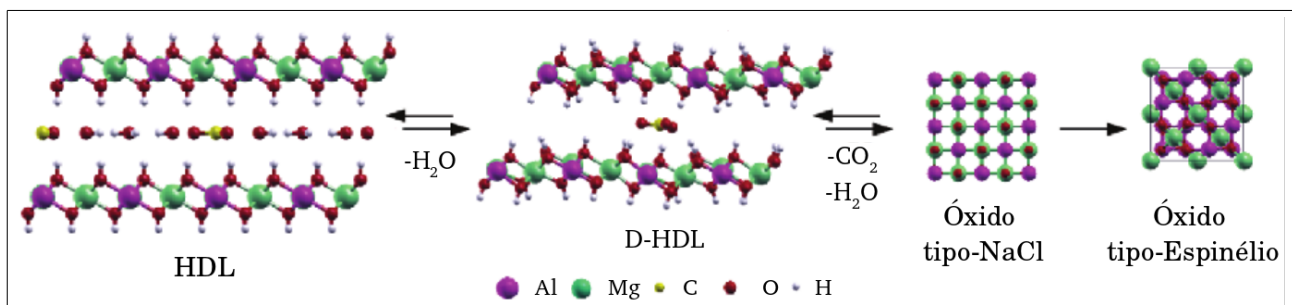


Acima de 850°C, observa-se a formação da mistura de um óxido divalente (MgO) com um óxido misto de estrutura tipo espinélio, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que não sofrem efeito memória. Estas fases são bem caracterizadas por DRX (RADHA, 2007).



A reação completa para a decomposição térmica da hidrotalcita pode ser visualizada na Figura 1.8. As setas duplas evidenciam a reconstrução da estrutura lamelar pela absorção de ânions e água, efeito memória.

Figura 1.8 – Esquema da obtenção do óxido misto metálico a partir de um composto tipo hidrotalcita evidenciando a propriedade de efeito memória do óxido tipo-NaCl.



Nota: D-HDL corresponde ao HDL desidratado

Fonte: Adaptado de Costa *et al.*, (2012)

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).

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 ( $>200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) por decomposição térmica (COSTA, 2010).

### 1.2.3 Estrutura do Óxido Misto

O comportamento térmico reversível de compostos tipo hidrotalcita tem sido amplamente estudado por TG, 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  $^{27}\text{Al}$  (RMN de  $^{27}\text{Al}$ ), RMN de  $^{25}\text{Mg}$ , 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 publicada 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 mas ampliadas, devido a pobre cristalinidade ou pequeno tamanho de partículas ou ambos. Resumindo, o perfil de DRX 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 e à formação de vacâncias de magnésio (RADHA, 2007; THOMAS, 2006 ; GAZZANO, 1997; REBOURS, 1994).

A estrutura do óxido misto de fórmula molecular  $Mg_{(1-x)}Al_xO_{(1+x/2)}$  é usualmente considerada uma célula tipo periclásio, como o MgO, mas com defeitos causados pela inserção de cátions (III). A busca estrutural por meio de um algoritmo genético não se mostrou satisfatória em estudos realizados anteriormente (FONSECA, 2013), por conta da limitação em relação ao número de sítios que poderiam ser investigados. Uma vez que os óxidos mistos apresentam baixa cristalinidade e, conseqüentemente, sua estrutura ainda não foi refinada e relatada na literatura, uma alternativa para modelagem destes óxidos mistos usando simulações computacionais pode ser feita pela inserção de dopantes metálicos na superfície de MgO(001), visto que, as duas estruturas possuem rede FCC, estrutura tipo NaCl, cátions em posições octaédricas e são produtos da decomposição térmica da hidrotalcita. As superfícies de MgO(001) podem ser aproximadas às superfícies dos óxidos mistos pela inserção de dopantes que simulem ambientes químicos presentes na superfície dos óxidos provenientes da decomposição térmica da hidrotalcita como reportado por Alvim *et al.*, (2013).

O MgO tem sido utilizado como base para o design de novos catalisadores ou suportes pela inserção de dopantes metálicos para melhorar a reatividade e as características ácido-básicas. Essas espécies catalíticas modificam ao sistema  $Mg^{2+} O^{2-}$ , gerando assim uma redistribuição de carga na superfície (LEE, 2013; SAMARDIAN, 2012; RODRIGUEZ, 2001). A forte interação eletrostática entre os defeitos pontuais na superfície do óxido e as moléculas adsorvidas é essencial para a dissociação heterolítica de ligações covalentes.

O aumento da reatividade de vários óxidos foi observado após a dopagem em diferentes contextos. Verificou-se que a atividade antibacteriana aumentou com o aumento do teor de Zn em MgO (OHIRA, 2010). MgO dopado com metais como Zn e Cr em diferentes proporções,  $Zn_xMg_{1-x}O$  (100) e  $Cr_xMg_{1-x}O$  (100), foi usado como catalisador com alta eficiência para a destruição de compostos de  $NO_x$  (RODRIGUEZ, 2001). Os óxidos dopados com  $Zn^{2+}$  e  $Cs^+$  também



foram utilizados como catalisadores para a transesterificação de óleo de vegetais para produção de biodiesel e para a ativação de metano (WOODFORD, 2014; SAMARDIAN, 2012).

#### **1.2.4 Utilização dos óxidos mistos como suporte e/ou catalisadores**

Durante as últimas décadas, fortes incentivos foram feitos para o desenvolvimento de catalisadores ácido-básicos mais eficientes. Os sistemas que chamaram muita atenção são os óxidos metálicos, zeólitos, óxidos mistos obtidos por decomposição térmica de HDL ou hidroxissais (PAVEL, 2012; COSTA, 2008). Os óxidos mistos ou óxidos metálicos, como o óxido de magnésio (MgO), desempenharam um papel importante como componentes, bem como suportes ou agentes catalíticos ativos para muitos processos, como a decomposição de metanol e etanol, o acoplamento oxidativo de metano, as reações de deslocamento de gás-água, devido a facilidade de preparação, a alta área específica e o volume de poros (CARVALO, 2012; PAVEL, 2012; ZHAO, 2010).

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 e enxofre) (BRUNET, 2005; MARTINS, 2002).

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).

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-CO<sub>3</sub>), do que quando o suporte convencional (gama alumina), é utilizado (ZHAO, 2001).

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 superficial do material (BRUNET, 2005).

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar a estrutura e as propriedades de compostos a base de Mg, Al e Zn, como óxidos mistos provenientes da decomposição térmica de compostos tipo hidrotalcita e argilominerais tais como as montmorillonitas. O foco principal é a proposição destas estruturas e análise dos sítios catalíticos ativos nestes materiais. Serão utilizados cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para:

(a) Propor um modelo estrutural para a Na<sup>+</sup>-montmorillonita anidra com diferentes composições. Avaliar a estabilidade dos diferentes arranjos e o efeito da substituição isomórfica no comportamento do contração Na<sup>+</sup> por meio da simulação dos parâmetros de RMN de <sup>23</sup>Na e dos respectivos espectros. Discutir o efeito das substituições nas folhas octaédrica e tetraédrica nos parâmetros de RMN de <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>25</sup>Mg e <sup>1</sup>H.

(b) Propor modelos estruturais para a montmorillonita hidratada, avaliar os diferentes graus de hidratação e a influência da temperatura no processo de desidratação. Estudar a influência de diferentes cátions intercalados nos parâmetros estruturais.

(c) Realizar experimentos de RMNES dos núcleos de <sup>27</sup>Al e <sup>31</sup>P com o propósito de caracterizar a estrutura da montmorillonita ativada por ácido fosfórico.

(d) Avaliar a estabilidade das superfícies de borda (010) e (110) da montmorillonita.

(e) Propor modelos estruturais para as superfícies de borda ativadas por ácido e investigar a evolução microestrutural das Mt antes e depois da ativação ácida via simulação dos parâmetros de RMNES dos núcleos de <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al. Por fim auxiliar na atribuição dos sinais observados experimentalmente.

(f) Investigar a acidez dos sítios superficiais e identificar os sítios responsáveis pela atividade catalítica da Mt ativada com ácido na reação de esterificação do ácido acético com metanol.

(g) Propor modelos estruturais para a superfície dos óxidos mistos, MgO:Al, MgO:Zn e MgO:Al,Zn. Analisar a estabilidade, acidez e basicidade dos sítios.

(h) Avaliar o efeito da inserção do dopante Zn<sup>2+</sup> na reatividade e atividade catalítica da superfície de MgO(001) para a adsorção e dissociação das seguintes moléculas: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH e CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

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

O comportamento de um conjunto de elétrons e núcleos podem ser preditos resolvendo a equação de Schrödinger para o sistema.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{equação 3.1})$$

onde  $\hat{H}$  descreve as várias interações eletrostáticas entre as partículas, é o operador Hamiltoniano de muitos corpos e  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  a correspondente função de onda, sendo que  $\vec{r}$  representa as coordenadas eletrônicas e  $\vec{R}$  as coordenadas nucleares. O operador Hamiltoniano para um sistema composto por elétrons e núcleos é dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{R}_A|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} =$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_N \quad (\text{equação 3.2})$$

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,  $\hat{V}_{ee}$  o operador da energia potencial elétron-elétron e  $\hat{V}_N$  o operador da energia potencial núcleo-núcleo. Este problema muitos corpos não apresenta solução analítica, com isso, aproximações devem ser feitas. A primeira aproximação normalmente utilizada é a Aproximação de Born-Oppenheimer (também conhecida como aproximação adiabática). Esta aproximação está fundamentada no fato que os núcleos possuem massas muito superiores aos elétrons e assim devem moverem-se muito mais vagorosamente quando comparado ao movimento dos elétrons. Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, um sistema físico composto por núcleos atômicos e elétrons é descrito por uma função de onda de muitos corpos que tem uma dependência explícita dos graus

eletrônicos de liberdade, enquanto as posições dos núcleos entram como parâmetros externos. As propriedades mecânico quânticas de um sistema de N elétrons em um sistema multieletrônico submetidos a um potencial externo dos núcleos podem ser obtidas resolvendo a equação de Schrödinger de muitos corpos:

$$\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N) = E_{tot} \Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (\text{equação 3.3})$$

A energia eletrônica total,  $E_{tot}$  é o autovalor da autofunção  $\psi$ , a partir da qual todas as outras propriedades do conjunto de N elétrons do sistema podem ser simuladas.  $\psi$  nesta equação, é função apenas das coordenadas dos elétrons dadas pelos vetores  $r_i$ , visto que nessa aproximação as coordenadas nucleares são fixas e consideradas parâmetros da função de onda.

Com o hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{r_{ij}} \sum_{i \neq j}^N \frac{i}{|r_i - r_j|} \quad (\text{equação 3.4})$$

Nesta equação,  $r_i$  é a posição do elétron  $i$ ,  $\nabla_i^2$  indica o laplaciano tomado em relação à coordenada  $r_i$ ,  $m_e$  e  $e$  são a massa do elétron e a carga do elétron enquanto  $v_{ext}(\vec{r}_i)$  é o potencial externo que atua nos elétrons e depende parametricamente das posições nucleares. Encontrar uma solução geral exata para a equação 3.4 é um problema extremamente complexo, essencialmente por causa do termo de repulsão de Coulomb entre os elétrons, não é possível descrever exatamente a dinâmica da interação entre estas partículas (CAPELLE, 2006). Mesmo procurar por uma solução numérica é uma tarefa complicada e o problema não pode ser abordado sem fazer qualquer simplificação na equação de muitos corpos. É então obrigatório encontrar uma aproximação adequada que permita encontrar eficientemente uma solução numérica para o problema: uma abordagem comum e frequentemente bem-sucedida, que será adotada ao longo desta tese, é a teoria de funcional da densidade (do inglês *Density Functional Theory* –DFT).

A DFT tornou-se na últimas décadas um importante método para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Problemas que, tradicionalmente, eram tratados por métodos Hartree-Fock são, agora, tratados utilizando-se a DFT, o que possibilita, em alguns casos, melhores

acordos com os dados experimentais disponíveis. O uso da densidade eletrônica –  $\rho(\vec{r})$  como variável básica foi rigorosamente legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG, 1964), que fornecem os fundamentos da teoria do funcional da densidade moderna. Em 1965, Kohn e Sham (KOHN, 1965) mostram o formalismo da metodologia em que propuseram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional da densidade exato para a energia cinética – o método KS que permitem assim realizar os cálculos DFT. Esses dois trabalhos foram fundamentais para o desenvolvimento da DFT.

**Teorema 1.** *O potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .*

Em outras palavras a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons  $N$  e conseqüentemente o hamiltoniano do sistema, ou seja, há uma interdependência das variáveis básicas da DFT.

**Teorema 2.** *Um funcional universal da energia  $E[\rho(\vec{r})]$  em termos da densidade  $\rho(\vec{r})$  pode ser definido, válido para qualquer potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$ . Para qualquer  $v_{ext}(\vec{r})$  particular, a energia do estado fundamental exata para o sistema é um mínimo global deste funcional, e a densidade  $\rho(\vec{r})$  que o minimiza é a densidade do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ .*

Uma vez que o potencial externo determina também a função de onda de vários corpos no estado fundamental, cada quantidade física do sistema no seu estado fundamental pode ser expressa como um funcional da densidade de carga eletrônica. Um papel central é desempenhado pela energia total do estado fundamental do sistema, que pode ser escrita como o valor esperado do Hamiltoniano no estado fundamental  $\psi_0$ , equação 3.5.

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{equação 3.5})$$

Onde a integral é feita sobre todo o volume do sistema e é assumida como a contribuição da energia em que os elétrons estão sendo submetidos, definido pelo potencial externo,

normalmente relacionado ao potencial atração elétron-núcleo. Nesta equação,  $F[\rho(\vec{r})]$  é um funcional universal da densidade e é dado pelo valor esperado da energia cinética,  $T[\rho(\vec{r})]$  e dos termo de repulsão eletrostática dos elétrons no estado fundamental ( $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ ). A minimização do funcional  $E[\rho(\vec{r})]$  em relação à densidade eletrônica, com a restrição de que o número de elétrons  $N$  é fixo,  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , fornece a energia total do estado fundamental e a densidade eletrônica. Uma vez que a forma exata do funcional universal  $F[\rho(\vec{r})]$  não é conhecida, em 1965 Kohn e Sham (KOHN, 1965) introduziram um novo funcional para mapear o problema de muitos corpos a partir de elétrons não interagentes com a mesma densidade eletrônica no estado fundamental.

### 3.2 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

A energia do estado fundamental pode ser representada pelos termos:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{equação 3.6})$$

Os dois primeiros termos desta equação são independentes do sistema, ou seja, do potencial externo,  $v_{ext}(\vec{r})$ . Se  $\varphi_i(\vec{r})$  são as funções de onda de uma partícula então a energia cinética exata de um sistema de elétrons não-interagentes com a mesma densidade de um sistema interagente é dada por:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (\text{equação 3.7})$$

O termo de repulsão eletrostática dos elétrons no estado fundamental,  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  pode ser dividido em duas partes, pois é composto por uma estimativa de auto-interação entre as distribuições de carga que pode ser escrita como um somatório de Hartree.

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{equação 3.8})$$

corrigida por um termo não clássico  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  que contém além desta correção, também a troca e correlação Coulombiana. É importante observar que a energia cinética não-interagente é diferente da energia cinética verdadeira ( $T \neq T_s$ ), a correção desta aproximação também é passada para o termo  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , logo é possível reescrever a equação para  $E[\rho(\vec{r})]$ .

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{equação 3.9})$$

Embora seja a DFT uma teoria exata, o tratamento e o formato do funcional  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  continua desconhecido, devido a complexidade dos efeitos de muitos corpos. Para que toda a teoria descrita acima pudesse ser utilizada na prática, Walter Kohn e Lu Jeu Sham em 1965 (KOHN, 1965) recorreram a um sistema auxiliar de elétrons não interagentes, como o proposto por Hartree, para resolver o problema do sistema real e inhomogêneo de elétrons interagentes. Sendo a energia cinética  $T_s[\rho(\vec{r})]$  da equação 3.9 exata para um sistema de elétrons independentes, onde todas as interações são representadas por um potencial efetivo  $v_{ef}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ . A equação de Schrödinger pode ser utilizada para a determinação dos orbitais de Kohn-Sham (KS),  $\varphi_i^{KS}$  de uma única partícula independente respeitando a restrição de que as funções de um elétron sejam ortonormais  $\langle \varphi_i^{KS} | \varphi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$ .

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \varphi_i^{KS} = \epsilon_i \varphi_i^{KS} \quad (\text{equação 3.10})$$

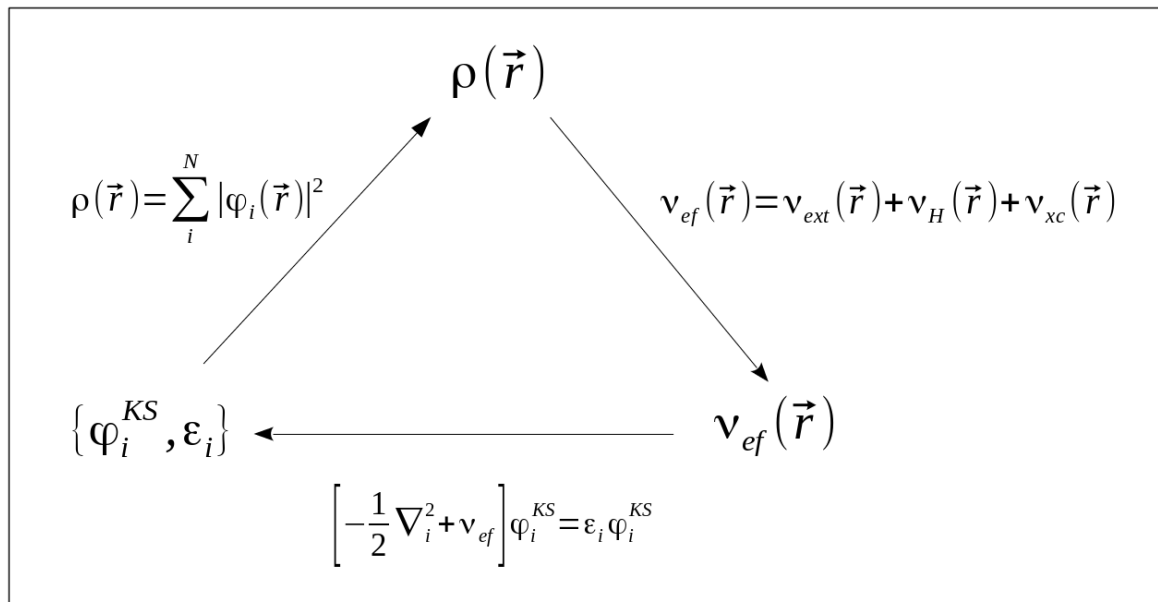
A equação 3.10 de um sistema fictício de elétrons não interagentes podem ser resolvidas para os orbitais de KS, mas o efeito que se espera por se considerar um potencial efetivo nos respectivos Hamiltonianos é que a densidade  $\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2$  seja igual a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes.



O Hamiltoniano, dado na equação 3.10, descreve um elétron que se move em um potencial gerado pelos núcleos e pelos outros elétrons através da sua densidade de carga. Uma vez que a densidade de carga do estado fundamental depende da própria solução, para resolver o problema, é necessário utilizar um procedimento iterativo auto-consistente, Figura 3.1. Uma estimativa inicial da densidade de carga,  $\rho(\vec{r})$ , é usada para calcular o potencial efetivo,  $v_{ef}(\vec{r})$ , que é necessário para diagonalizar o Hamiltoniano e obter uma nova estimativa da densidade, através do conjunto de funções de onda de uma partícula ( $\varphi_i(\vec{r})$ ). O processo iterativo é repetido até que a diferença entre duas soluções consecutivas seja menor que um critério pré-definido. Quando a auto-consistência é alcançada, a densidade obtida é a densidade do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  para aquele potencial.

Em princípio as equações de KS são exatas, uma vez que incorpora totalmente os termos de troca e correlação. No entanto, a ausência de uma fórmula explícita para este termo, torna-se a grande limitação da DFT no cálculo da energia do sistema eletrônico. A proximidade da energia com a energia exata requer um potencial de troca e correlação adequado,  $v_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$ . Abordagens amplamente utilizadas para o funcional de troca e correlação são a aproximação da densidade local (LDA – do inglês *Local Density Approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA- do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que permitem descrever com sucesso uma grande quantidade de sistemas (KOHN, 1965, 1999).

Figura 3.1 – Procedimento auto-consistente.



Nota: Adaptada de Morgon, *et al.*, 2007.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

### 3.3 POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

Na LDA a energia de troca e correlação é aproximada pela energia de xc de um gás de elétrons homogêneo de densidade equivalente ao valor de  $\rho(\vec{r})$  no ponto  $\vec{r}$ . Supõe-se ainda que  $\rho(\vec{r})$  varie suavemente nas proximidades de  $\vec{r}$ . A energia de troca e correlação na aproximação LDA é escrita da seguinte forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{equação 3.11})$$

Onde  $\varepsilon_{xc}$  é o operador energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade de carga  $\rho(\vec{r})$ . Dentro da aproximação LDA, a densidade de energia de troca e correlação é determinada a partir do valor da densidade eletrônica em cada ponto  $\vec{r}$ . Essa energia pode ser particionada em uma contribuição para troca e outra para a correlação (KOCH, 2001).

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]=\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]+\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{equação 3.12})$$

onde a energia de troca possui uma forma exata conhecida (KOCH, 2001).

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]=-\frac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{equação 3.13})$$

O termo  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  não é conhecido exatamente, mas é obtido com precisão com os cálculos de Monte Carlo Quântico para o gás de elétrons uniforme e interagente, com densidade igual à densidade local no ponto  $\vec{r}$  do sistema não homogêneo e posteriormente serviram de base para a proposta de Perdew *et al.*, (1981)

Apesar dos bons resultados obtidos principalmente na descrição de moléculas orgânicas e sistemas metálicos, a aproximação LDA está limitada à sistemas em que a densidade seja quase uniforme, não descrevendo de forma adequada sistemas com densidades altamente localizadas ou pouco homogêneas. Para os casos em que a densidade eletrônica não pode ser bem descrita por um modelo homogêneo utiliza-se a aproximação GGA, que leva em consideração não somente o valor da densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$ , mas também o gradiente da densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$ , portanto foram incorporados os efeitos da não homogeneidade no funcional da energia de troca e correlação  $E_{xc}$ , que é a base da aproximação do gradiente generalizado (GGA), equação 3.14.

$$E_{xc}^{GGA}=\int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]F_{xc}[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (\text{equação 3.14})$$

As diferentes formas de incluir o gradiente da densidade através da aproximação GGA formam os diferentes funcionais de troca e correlação. A função  $F_{xc}[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})]$ , conhecido como fator de aprimoramento, não é unicamente definida e, diferentes funções têm sido propostas. Os mais populares GGA são o PW91 (PERDEW, 1992) e PBE (PERDEW, 1996) que foram construídos sem incluir nenhum tipo de parametrização semi-empírica, sendo portanto um método *ab initio*.

O funcional PBE consiste na verdade em uma simplificação da parametrização proposta por Perdew & Wang (1992) que é denominada de PW91. Em contraste com a construção do funcional PW91, que é designado satisfazer tantas condições exatas quanto possível, o funcional PBE é construído usando somente condições que são energeticamente significativas. O funcional de troca PBE pode ser definido como:

$$E_x^{PBE} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] F_x(s) d\vec{r} \quad (\text{equação 3.15})$$

Em que  $s$  é uma medida adimensional do gradiente. Onde o fator de aprimoramento de troca  $F_x(s)$  foi definido da seguinte forma:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (\text{equação 3.16})$$

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla[\rho(\vec{r})]|}{2\kappa_F[\rho(\vec{r})]} \quad (\text{equação 3.17}) \quad \text{e} \quad \mu = \frac{\beta\pi^2}{3} \quad (\text{equação 3.18})$$

onde:  $\beta = 0,066725$  e  $\kappa = 0,804$ .  $\kappa_F$  é o vetor de onda de Fermi e é dado por  $\kappa_F = 3\pi^2[\rho(\vec{r})]^{1/3}$ .

O funcional de correlação PBE é dado pela seguinte expressão:

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] H_c^{PBE}(r_s, t) d\vec{r} \quad (\text{equação 3.19})$$

em que  $t$  é um outro termo adimensional que indica a intensidade da variação da densidade e  $r_s$  consiste no raio de Wigner-Seitz. A função  $H$  contém vários coeficientes que permitem a correção da energia de correlação nos domínios de alta e baixa densidade. O excesso de variáveis do PW91 é uma das justificativas expostas por John P. Perdew, Kieron Burke e Mathias Ernzerhof (1996) apresentarem uma versão mais simplificada desta GGA, o PBE. A simplicidade do PBE permitiu que Yingkai Zhang *et al.*, sugerissem, em um comentário publicado em 1998 (ZHANG, 1998), uma alteração em  $\kappa$  e  $\mu$ , o que permitiu a definição de uma revisão denominada revPBE. Nesta nova versão, de uma maneira semi-empírica, foram apresentadas energias mais exatas para átomos e moléculas covalentes. Entretanto, tem sido reportado que o revPBE frequentemente

conduz a distâncias intermoleculares excessivamente extensas e energias de ligação pouco acuradas (KLIMES, 2012).

O funcional de troca e correlação PBEsol é uma revisão do GGA-PBE que melhora as propriedades de equilíbrio de sólidos densamente empacotados, energias de coesão, e suas superfícies. Parte-se da formulação do PBE simplesmente alterando duas variáveis,  $\mu$  e  $\beta$ , e mantendo todas as outras condições exatas que fazem o PBE tão confiável. Este método mostra a relevância de coeficientes de segunda ordem do gradiente para a energia de troca de densidades variando lentamente para o *bulk* e propriedades de superfície em sólidos. Mais informações podem ser encontradas em Perdew *et al.*, (2008).

### 3.3.1 Forças de dispersão na DFT

Uma das limitações básicas da DFT é a descrição incorreta (ou mesmo ausente) das interações não ligantes fracas (ligação de hidrogênio, dispersão, empilhamento  $\pi$ - $\pi$ ). A razão fundamental para essa falha dos funcionais DFT padrão é a incapacidade de representar o efeito de correlação não-local do elétrons. Portanto, a aplicação dos funcionais DFT padrão em sistemas com interações fracas dominantes (por exemplo, cristais moleculares e alguns materiais lamelares) é bastante limitada ( TUNEGA, 2012; VOORA, 2011).

Nos funcionais tipo GGA a energia de XC depende de uma descrição semi-local do gradiente de  $\rho(r)$  e as interações atrativas ou repulsivas entre duas moléculas, por exemplo, vai depender de uma sobreposição das respectivas densidades eletrônicas. Algumas aproximações têm sido propostas para corrigir os métodos DFT quanto as interações de dispersão. Um dos mais simples foi proposto por Grimme *et al.*, (2006), denominado DFT-D (DFT com dispersão). A proposta é corrigir a energia calculada com uma GGA escolhida com um termo empírico que descreve a dispersão de acordo com:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT-GGA} + E_{disp} \quad (\text{equação 3.20})$$

Onde  $E_{\text{DFT-GGA}}$  é a energia de Kohn-Sham obtida a partir do funcional escolhido e  $E_{\text{disp}}$  é uma correção de dispersão empírica dada por:

$$E_{\text{disp}} = -s_6 + \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij}) \quad (\text{equação 3.21})$$

$N_{\text{at}}$  é o número de átomos no sistema,  $C_6$  indica o coeficiente de dispersão para o par de átomos  $ij$ ,  $s_6$  é um fator de escala global que só depende do funcional da densidade usado e  $R_{ij}$  é a distância interatômica. Para evitar singularidades para  $R$  pequeno, deve-se usar uma função de amortecimento  $f_{\text{dmp}}$ , que é dada por:

$$f_{\text{dmp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d}(R_{ij}/R_r - 1)} \quad (\text{equação 3.22})$$

Em que,  $R_r$  é a soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos e  $d$  é um parâmetro de ajuste. Um pequeno valor de  $d$ , ( $d = 20$ ) é empregado nas parametrizações, que fornece correções maiores a distâncias intermediárias, mas energias de dispersão insignificantes para situações típicas de ligação covalente (GRIMME, 2006). No pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009) é possível ajustar o fator  $s_6$ , cujo valor padrão de 0,75 é dito bom para o PBE.

Uma segunda alternativa para incluir as interações de dispersão na DFT é fundamentada na proposta reportada por Dion *et al.* (DION, 2004), na qual as relações de dispersão seriam obtidas de modo autoconsistente a partir da densidade eletrônica (vdW-DF).

### 3.4 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM PARA SÓLIDOS PERIÓDICOS

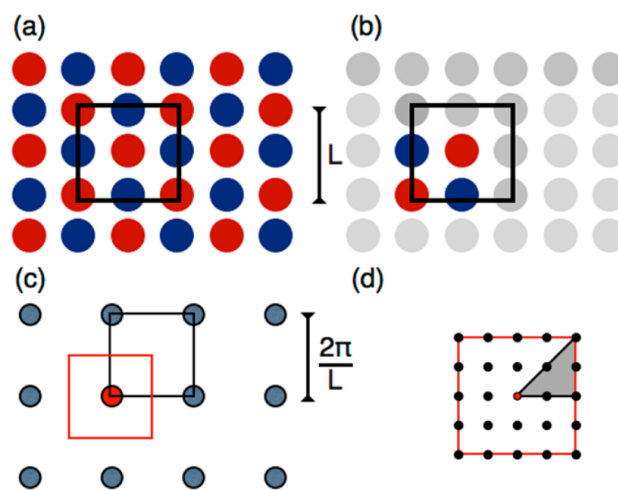
As posições de equilíbrio dos núcleos em um sólido cristalino podem ser descritas através de uma rede Bravais, que consiste em um conjunto de pontos no espaço:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (\text{equação 3.23})$$

Onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são três índices inteiros que identificam univocalmente um sítio da rede. Os três vetores linearmente independentes  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são os vetores de base da rede direta de Bravais e especificam o volume da célula unitária.

Para qualquer cristal realístico, o número total de elétrons é vasto. É naturalmente desejável explorar a simetria translacional de um material cristalino e considerar somente a célula unitária cristalográfica sob condições de contorno periódicas (Figura 3.2). Isso tipicamente reduz o número de átomos e portanto o número de elétrons que devem ser considerados.

Figura 3.2 – (a) Célula unitária da rede é mostrada em preto. Em (b) os átomos que devem ser incluídos nas simulações, (c) A rede recíproca do cristal com a origem (ponto gamma) em vermelho. (d) primeira zona de Brillouin dividida em uma grade uniforme de pontos  $\mathbf{k}$ . Por conta da simetria do grupo, somente aqueles dentro do triângulo cinza necessitam ser explicitamente considerados no cálculo.



Fonte: Adaptado de Bonhomme *et al.*, (2012)

O potencial  $V_{ef}(\vec{r})$  deve portanto ter a mesma periodicidade da rede de Bravais associada ao cristal e deve ser tal que  $V_{ef}(\vec{r}) = V_{ef}(\vec{r} + \vec{R})$  onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede de Bravais, então os auto estados da Hamiltoniana monoelétrica, podem assumir a forma de uma onda plana vezes uma função com a periodicidade da rede de Bravais.

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}} \quad (\text{equação 3.24})$$

onde  $\vec{r}$  é um vetor posição no espaço real e  $\vec{k}$  um vetor posição no espaço recíproco,  $n$  o índice de banda.  $u_{n\vec{k}}$  é uma função periódica na célula unitária tal que:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{equação 3.25})$$

para todos os vetores de rede  $\vec{R}$ . As equações 3.24 e 3.25 implicam que  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ . Essa relação é conhecida como o *teorema de Bloch* (ASHCROFT, 1976).

Assim, a onda plana  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  pode ser encarada como o autovalor do operador de translação no espaço real e tais elétrons (independentes e submetidos a um potencial efetivo periódico) são chamados elétrons de Bloch. O vetor  $\vec{k}$ , que é uma combinação linear dos vetores da base do espaço recíproco, é chamado vetor de onda de Bloch e pode estar confinado à primeira zona de Brillouin (IBZ, do inglês First (I) Brillouin zone), pois qualquer outro vetor  $\vec{k}'$  do espaço recíproco fora da IBZ pode ser escrito em termos de um vetor da rede recíproca  $\vec{G}$ . Os autovalores da equação 3.22, para um índice de banda “ $n$ ” fixo, também são periódicos e os níveis de energia são descritos em termos de uma família de funções contínuas  $\varepsilon_n = \varepsilon_n(\vec{k} + \vec{G})$ . A informação contida nestas funções é chamada de estrutura de bandas do sólido.

Por ser periódica, obedecendo a equação 3.25, a função  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  pode ser representada por uma série de Fourier discreta em termos de componentes definidos no espaço recíproco restritos aos vetores  $\vec{k} = \vec{G}$ .

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{equação 3.26})$$

Dessa forma, os autoestados de Kohn-Sham podem ser expressos como:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{equação 3.27})$$



onde a soma é sobre todos os vetores da rede recíproca  $\mathbf{G}$ .  $C_{n\mathbf{k}}$  são os coeficientes variacionais a serem determinados na resolução da equação 3.27.  $\vec{r}$  é um vetor no espaço real enquanto  $\vec{k}$  e  $\vec{G}$  são vetores do espaço recíproco. A equação 3.27 mostra que, diferentemente do gás de elétrons livres no qual o momento linear de um elétron é definido por  $\hbar\vec{k}$  (ASHCROFT, 1976), um elétron de Bloch tem o estado definido por uma combinação linear de infinitas ondas planas (em princípio), cada uma com um momento linear definido por  $\hbar(\vec{k}+\vec{G})$ . Cada elétron agora tem o seu estado definido por uma banda que assume diferentes valores de energia para um número infinito de vetores  $\vec{k}$  dentro da IBZ, e para cada um destes vetores a expansão da equação 3.27 está em termos de um infinito conjunto de ondas planas. Para truncar o conjunto de base de ondas planas, o somatório é limitado a um conjunto de vetores da rede recíproca que fornecem ondas planas com energias cinéticas menores ou iguais a uma energia em particular,  $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2$ . Essa energia é conhecida como energia de corte, o que resulta em um conjunto de funções de base finito e discreto.

A utilização da expansão dos estados eletrônicos em uma base de ondas planas descrita pela equação 3.27 juntamente com as equações de Kohn-Sham (equação 3.10) resulta na equação  $\mathbf{k}$ -dependente, equação 3.28.

$$\sum_{\vec{G}'} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}+\vec{G}')^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{ef}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \right\} C_{n,(\vec{k}+\vec{G}')} = E_n(\vec{k}) C_{n,(\vec{k}+\vec{G}')} \quad (\text{equação 3.28})$$

Esta equação está definida para um dado vetor de onda  $\mathbf{k}$  e os elementos de matriz de uma equação secular estão entre chaves. De acordo com a equação (3.34) o potencial efetivo também pode ser expressado por uma soma de componentes de Fourier e as dimensões do determinante secular são definidas pelo valor de  $E_{cut}$ . No processo de diagonalização as variáveis são os coeficientes das ondas planas  $C_{n,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$  da equação 3.28, os quais são definidos no espaço recíproco. Um número infinito de vetores  $\mathbf{G}$  deve ser considerado para representar exatamente os estados Bloch  $\psi$ , mas apenas um conjunto finito de vetores pode ser usado em cálculos práticos. Tipicamente, os vetores  $\mathbf{G}$  são selecionados incluindo todos as ondas planas com energia cinética abaixo da energia de corte.

### 3.5 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

Os elétrons em um átomo podem ser divididos em dois tipos: elétrons de valência e elétrons de caroço. Os elétrons cujos estados atômicos sofrem muita influência quando transferidos do ambiente atômico para outro, por participarem efetivamente das ligações, são denominados elétrons da valência. Por outro lado, os elétrons mais fortemente ligados ao núcleo, que praticamente não participam das ligações químicas e, portanto, praticamente não tem seus estados atômicos perturbados, são denominados elétrons do caroço. Pelo fato dos estados do 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 pseudoátomo, 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. Como 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 (MARTIN, 2005).

As oscilações das funções de onda dos elétrons de valência próximas ao núcleo não contribuem diretamente para a ligação. Com a aproximação do caroço congelado é possível substituir o forte potencial coulombiano nuclear e as interações entre os elétrons do caroço e da valência por um potencial efetivo suave, que somente atua dentro de uma região definida ao redor do núcleo. Tal potencial é conhecido como pseudopotencial.

O método do pseudopotencial permite reduzir a complexidade envolvida com o cálculo da estrutura eletrônica dos materiais. Este método teve origem na aproximação das ondas planas ortogonalizadas (OPW – Orthogonalized Plane Waves), com Herring *et al.*, (1940). Originalmente os pseudopotenciais foram introduzidos para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, substituindo os elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial, atuando em pseudofunções de onda de valência.

Uma vez que, no cálculo de todos os elétrons, as funções de onda dos elétrons de valência devem ser ortogonais as funções de onda do caroço, elas necessariamente oscilam fortemente na região próxima ao núcleo sendo necessário um número muito grande de ondas planas para serem bem descritas. Além disso, essas oscilações não afetam intensivamente a estrutura

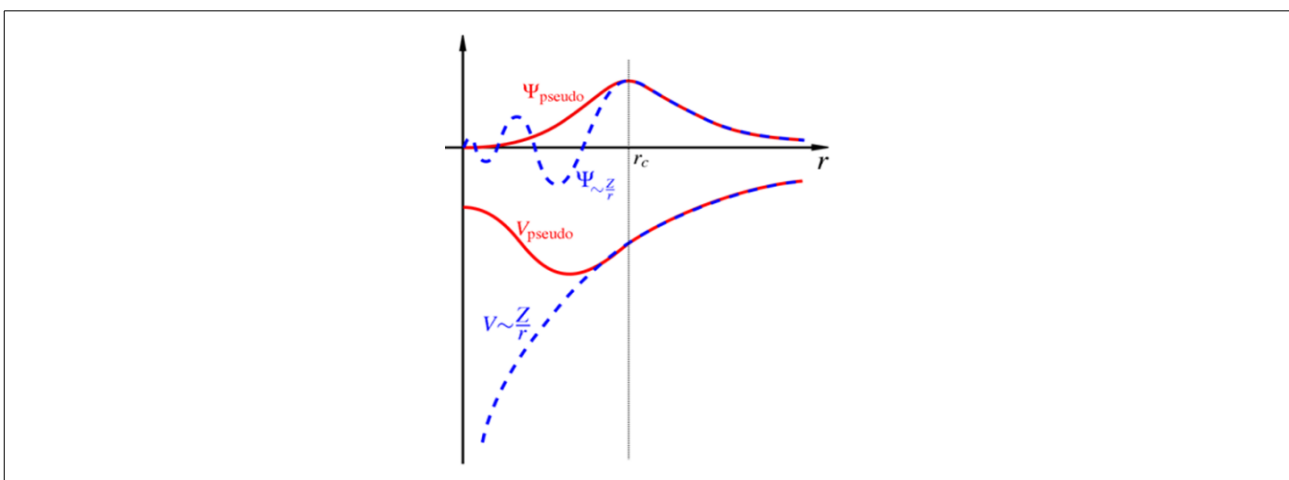
eletrônica no sólido, uma vez que elas ocorrem perto do núcleo. O ponto principal do método do pseudopotencial é que esse suaviza as funções de onda de modo a serem bem descritas por uma expansão factível em ondas planas.

Na Figura 3.3 temos a comparação entre a função de onda de todos os elétrons sujeita ao potencial coulombiano e a correspondente pseudo função sujeita ao pseudopotencial. A partir do raio de corte  $r_c$  a função de onda e o potencial de todos os elétrons coincidem, respectivamente, com a pseudo função e o pseudopotencial.

Numerosos esquemas para produzir pseudopotenciais têm sido desenvolvidos. Escolhas comuns são os pseudopotenciais de norma conservada e os pseudopotenciais Vanderbilt *ultrasoft* (VANDERBILT, 1990).

A aproximação do pseudopotencial é válida quando se trata de propriedades que são ponderadas fora da região de caroço. No entanto, propriedades relacionadas a RMN, os detalhes da estrutura próxima ao núcleo são de fundamental importância. Neste sentido, verifica-se que toda essa informação pode ser recuperada a partir de cálculos baseados no uso de pseudopotenciais. A base para tal aproximação foi produzida por Blöchl *et al.*, (1994), que introduziu uma transformação linear T, que projeta as pseudo funções de onda de valência nas correspondentes funções de onda de todos os elétrons base da aproximação PAW (do inglês *Projector Augmented-Wave*).

Figura 3.3 – Comparação entre a função de onda de todos os elétrons sujeita ao potencial coulombiano (tracejado azul) e a pseudofunção sujeita ao correspondente pseudopotencial (linha vermelha).



Fonte: Adaptado de Payne, *et al.*, (1992)

### 3.6 O MÉTODO PAW (*Projector Augmented-Wave*)

O método PAW foi desenvolvido por Peter Blöchl (BLÖCHL, 1994) pela combinação da teoria dos métodos pseudopotenciais e LAPW (linearized augmented-plan-wave) e trabalha diretamente com as funções de onda de todos os elétrons e potenciais de todos os elétrons.

O formalismo do método PAW apresenta características semelhantes às de um USPP, como projetores e funções auxiliares localizadas em uma região de caroço. A ideia básica é dividir a função de onda eletrônica  $|\psi^{AE}\rangle$  em duas partes: (I) na região em torno do núcleo, chamada *região de aumento* ( $\Omega_R$ ), onde a função de onda oscila rapidamente devido ao grande potencial atrativo dos núcleos, função resultante da expansão de funções parciais do cálculo de todos os elétrons para o átomo no vácuo,  $|\varphi_i\rangle$ ; (II) uma parte fora de  $\Omega_R$  que é expandida em uma base de ondas planas ou uma outra base qualquer.

$$|\psi^{AE}\rangle = \begin{cases} \psi^{PS} = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle, (I) \\ |\psi^{PS}\rangle = \sum_G c_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, (II) \end{cases} \quad (\text{equação 3.29})$$

Assumindo um orbital de Kohn-Sham no sistema de interesse  $\psi^{AE}$  (diferente do orbital de Kohn-Sham  $\varphi_i^{AE}$  do cálculo AE para o átomo no vácuo), existe uma transformação T tal que as mapeia as pseudo funções de valência  $|\psi^{PS}\rangle$  nas correspondentes funções de onda de todos os elétrons  $|\psi^{AE}\rangle$  de acordo com a equação 3.30.

$$|\psi^{AE}\rangle = T|\psi^{PS}\rangle \quad (\text{equação 3.30})$$

Esta transformação T é então definida como uma combinação de contribuições centradas nos átomos que atuam somente dentro de cada  $\Omega_R$ .

$$T = 1 + \sum \hat{T}_R \quad (\text{equação 3.31})$$

ou seja,  $T = 1$  fora de  $\Omega_R$ . Logo, das equações 3.30 e 3.31 é notável que fora das regiões  $\Omega_R$  de cada núcleo  $\psi^{AE} = \psi^{PS}$ . O índice  $i$  se refere aos números quânticos de momento angular  $l$  e  $m$  e também a um sítio atômico  $R$ . Também neste caso, a transformação surte o mesmo efeito  $|\varphi_i^{AE}\rangle = T|\varphi_i^{PS}\rangle$ . Estas pseudofunções parciais  $\varphi_i^{PS}$  são calculadas de maneira semelhante as dos pseudopotenciais, podendo haver algumas variações de acordo com o elemento químico. A partir delas, as pseudofunções  $\psi^{PS}$  do sistema podem ser definidas como uma combinação linear dentro de  $\Omega_R$

$$|\psi^{PS}\rangle = \sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle c_i \quad (\text{equação 3.32}).$$

Das relações de transformação para  $\psi^{AE}$  e  $\varphi_i^{AE}$  mais a relação da equação 3.32, a qual também vale para  $\psi^{AE}$ , pode-se escrever

$$|\psi^{AE}\rangle = |\psi^{PS}\rangle - \sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle c_i + \sum_i |\varphi_i^{AE}\rangle c_i \quad (\text{equação 3.33})$$

Onde os coeficientes de expansão são os mesmos, definidos como o produto escalar  $c_i = \langle p_i | \psi^{PS} \rangle$ . As funções fixas  $p_i$  são chamadas de funções de projeção. Assim como as pseudofunções parciais  $\varphi_i^{PS}$ , elas também são funções tipo orbitais atômicos centradas no sítio  $R$  e devem satisfazer a condição de ortonormalidade  $\langle p_i | \varphi_j^{PS} \rangle = \delta_{ij}$ . Estas funções de projeção são calculadas para cada  $\varphi_i^{PS}$  e substituindo os coeficientes  $c_i$  na equação 3.33 é possível identificar a transformação  $T$  da equação 3.34 como

$$T = 1 + \sum_i (|\varphi_i^{AE}\rangle - |\varphi_i^{PS}\rangle) \langle p_i | \quad (\text{equação 3.34})$$

Ambos projetores e as funções de onda parciais são obtidas durante a construção inicial do pseudopotencial. Em resumo, a metodologia PAW divide a estrutura eletrônica em uma parte deslocalizada e outra parte localizada nos núcleos. Simplificando, para recuperar toda a informação AE, basta trocar a parte localizada PS pela parte localizada AE.

Dentro do esquema PAW, para um operador  $O$  semi-local ou local, o correspondente pseudo operador  $O^{PS}$  é dado por:

$$O^{PS} = O + \sum_{i,j} |p_i^{PS}\rangle [\langle \varphi_i^{AE} | O | \varphi_i^{AE} \rangle - \langle \varphi_i^{PS} | O | \varphi_i^{PS} \rangle] \langle p_i^{PS} | \quad (\text{equação 3.35})$$

Como na equação 3.31, os pseudo-operadores  $O^{PS}$  podem ser definidos a partir de operadores AE. O pseudo operador  $O^{PS}$  atuando nas pseudo funções originam os mesmos elementos de matriz do que um operador O atuando nas funções de onda de todos os elétrons.

### 3.7 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E O MÉTODO GIPAW

A Ressonância Magnética Nuclear, como todas as formas de espectroscopia, constitui um exemplo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, em que a energia é absorvida ou emitida segundo a condição de Bohr  $|\Delta E| = h\nu$ , sendo  $\Delta E$  a diferença de energia entre o estado inicial e final,  $h$  a constante de Plank e  $\nu$  a frequência da radiação. Na RMN a separação entre os níveis de energia é um resultado da interação do momento magnético  $\mu$  de um núcleo atômico com um campo magnético externo,  $B_{ext}$  aplicado e a interação se dá com a componente magnética da radiação eletromagnética em vez da componente elétrica. O método é baseado em uma propriedade intrínseca do núcleo chamada spin, isto é, certos núcleos possuem um movimento de rotação em torno de seu eixo dando origem ao momento angular de spin (GIL, 1987).

De acordo com a mecânica quântica o momento angular de uma partícula deve ser quantizado. A grandeza do momento angular pode ser expressa em termos de um número quântico, número quântico de momento angular. Da mesma forma que para o elétron, o momento angular do spin do próton é caracterizado por um número quântico de momento angular de spin com valor  $1/2$ . No núcleo soma-se o momento angular de spin individual de cada partícula ao momento angular do tipo orbital e dá-se origem a um momento angular resultante. Dependendo desta combinação o spin nuclear total  $I$  pode ser um número inteiro, zero ou semi-inteiro, sendo os mais comuns para o estado fundamental de alguns isótopos 0, 1/2, 1, 3/5 e 5/2. Como o spin de um próton não pode 'cancelar' o spin de um nêutron, apenas núcleos com um número ímpar de pelo menos uma destas partículas são visíveis ao RMN, ou seja isótopos com  $I = 0$  como o  $^{12}\text{C}$  e  $^{16}\text{O}$  não contribuem para o sinal de uma amostra, pois não apresentam propriedades magnéticas.

O momento angular de spin ( $a$ ) é uma grandeza vetorial dada por  $a = [I(I+1)]^{1/2}\hbar/2\pi$ . Escolhida uma direção  $z$ , não só o momento angular de spin é quantizado mas também a orientação desse vetor em relação a essa direção. Portanto  $a_z = m_I\hbar/2\pi$  e  $m_I = -I, -I+1, \dots, +I$ . Na presença de um campo magnético externo  $\vec{B}_{ext}$  intenso e uniforme, os  $2I + 1$  estados de spin degenerados tornam-se não degenerados, este efeito é conhecido por *efeito Zeeman nuclear*. Isso resulta da interação entre o campo e o momento magnético associado ao spin nuclear. O momento magnético é proporcional ao momento angular de spin, sendo a constante de proporcionalidade,  $\gamma$  a razão giromagnética:  $\vec{\mu} = \gamma \vec{a}$  e na direção  $z$   $\mu_z = \gamma a_z$ . Tomando a direção  $z$  do campo de indução magnética,  $\mathbf{B}_{ext}$  obtém-se a energia  $E$  correspondente à interação entre  $\mathbf{B}_{ext}$  e  $\boldsymbol{\mu}$  (LEVITT, 2008). A energia de um estado de spin é dada como:

$$\begin{aligned} E &= \mathbf{B}_{ext} \cdot \boldsymbol{\mu} = \mu_z B_{ext} \\ E &= \gamma a_z B_{ext} \\ E &= -\gamma m_I \hbar B_{ext} \end{aligned} \quad \text{(equação 3.36)}$$

e a diferença de energia entre os estados de spin é:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_{ext} \quad \text{(equação 3.37)}$$

A condição de Bohr é uma condição necessária à observação das transições entre estados de energia diferentes. Igualando a equação 3.37 à  $|\Delta E| = h\nu$  temos:

$$\begin{aligned} h\nu &= \gamma \hbar B_{ext} \\ \nu &= \frac{\gamma B_{ext}}{2\pi} \end{aligned} \quad \text{(equação 3.38)}$$

Esta é portanto a relação entre  $\mathbf{B}_{ext}$  e a frequência das radiações eletromagnéticas capazes de promover as transições entre os estados de spin consecutivos para núcleos com razão giromagnética  $\gamma$ . Núcleos que tem spin nuclear diferentes de zero terão um momento magnético também diferente de zero. Sob ação de um campo magnético externo o vetor momento magnético irá oscilar efetuando um movimento de precessão ao redor do campo. Durante o movimento de

precessão  $\mu$  tende a alinhar-se perpendicularmente a  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$ , sem alterar  $a_z$ , isto é, sem alteração de energia. A equação de movimento é portanto:

$$\begin{aligned} d\mathbf{a}/dt &= \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_{\text{ext}} \\ d\boldsymbol{\mu}/dt &= \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_{\text{ext}} \\ d\boldsymbol{\mu}/dt &= -\gamma \mathbf{B}_{\text{ext}} \times \boldsymbol{\mu} \end{aligned} \quad (\text{equação 3.39})$$

Esta expressão descreve a precessão do vetor  $\boldsymbol{\mu}$  em torno de  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  com velocidade angular  $\omega_0$ .

$$\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma \mathbf{B}_{\text{ext}} \quad (\text{equação 3.40})$$

A frequência do movimento de precessão é chamada *frequência de Larmor* e é definida por:

$$\begin{aligned} \nu_L &= \omega_0/2\pi \\ \nu_L &= \gamma \mathbf{B}_{\text{ext}}/2\pi \end{aligned} \quad (\text{equação 3.41})$$

Associando a frequência de radiação que satisfaz a condição de Bohr e a frequência de precessão nuclear temos que  $\nu = \nu_L$ . Ou seja, as transições de spin nuclear ocorrem somente quando a radiação eletromagnética e os spins nucleares estão em ressonância em particular quando a frequência da radiofrequência for igual a frequência de Larmor. Portanto, temos um sinal elétrico quando a condição de ressonância é atingida.

Todo o sinal de RMN pode ser descrito como um somatório de vários Hamiltonianos. Este somatório descreve as interações que definem a posição e a forma da linha espectral.

$$\hat{H}_{\text{RMN}} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{RF}} + \hat{H}_{\text{CS}} + \hat{H}_Q + \hat{H}_J + \hat{H}_D \quad (\text{equação 3.42})$$

As principais contribuições para um experimento de RMN típico são provenientes do campo magnético externo, criando o efeito Zeeman ( $\hat{H}_Z$ ). Outra interação importante é pulso de radiofrequência aplicado ( $\hat{H}_{\text{RF}}$ ). Essas interações são consideradas interações externas, pois a Zeeman é definida pelo campo magnético estático, gerado pelo magneto supercondutor e a de



radiofrequência é gerada pelas bobinas onde a amostra é inserida. As interações externas, associadas ao acoplamento do momento magnético de spin com o campo magnético estático e com a oscilação da radiofrequência aplicada perpendicularmente ao campo magnético estático, causam transições entre os níveis de energia adjacentes. As demais interações são: a interação dipolo-dipolo ( $\hat{H}_D$ ), interação responsável pela interação magnética entre dois spins; interação de deslocamento químico ( $\hat{H}_{CS}$ ), que é o resultado do efeito da blindagem magnética que os elétrons ao redor de um núcleo de interesse produzem; interação escalar ou spin-spin ( $\hat{H}_J$ ), que representa o acoplamento entre dois spins nucleares devido à influência dos elétrons de ligação sobre o campo magnético entre os dois núcleos, e interação quadrupolar ( $\hat{H}_Q$ ), que é resultado do acoplamento dipolar com um núcleo que apresenta o número quântico de spin maior que 1/2. Essas interações são consideradas internas, visto que são intrinsecamente associadas às características microscópicas da amostra, as quais alteram a distribuição dos níveis de energia definidos pela interação Zeeman (SILVA, 2005).

O Hamiltoniano de Zeeman representa o acoplamento do momento magnético de spin com o campo magnético externo.

$$\hat{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar \hat{I} \cdot \vec{B}_{ext} = -\gamma \hbar \hat{I}_z \vec{B}_{ext} \quad (\text{equação 3.43})$$

onde  $\mu$  é o vetor de momento magnético nuclear e  $\hat{I}$  é o operador de spin nuclear. Como por convenção  $\vec{B}_{ext}$  é aplicado na direção z, o operador  $\hat{H}_Z$  pode ser definido em termos do operador para a componente z do spin nuclear  $\hat{I}_z$ , cuja autofunção é uma função de onda do spin nuclear.

Na amostra o núcleo a ser estudado está rodeado por uma nuvem eletrônica devido às ligações adjacentes e átomos vizinhos. Em um campo magnético externo aplicado a movimentação dos elétrons produz um campo induzido. A resposta dos elétrons ao redor do núcleo por conta da presença de um campo magnético externo é caracterizada pelo tensor de blindagem magnética absoluta  $\vec{\sigma}$  que relaciona o campo induzido com o campo aplicado,  $\vec{B}_{ind} = -\vec{\sigma} \vec{B}_{ext}$ . O Hamiltoniano de deslocamento químico é definido como:

$$\hat{H}_{CS} = -\gamma \vec{B}_{ext} \cdot \vec{\sigma} \cdot \hat{I} \quad (\text{equação 3.44})$$

O grau de blindagem de um dado núcleo é muito sensível a densidade eletrônica local e portanto diferentes ambientes químicos podem tipicamente ser distinguidos com base nas diferentes frequências de precessão decorrentes de diferentes campos magnéticos experimentados por aqueles ambientes.  $\vec{\sigma}$  é o tensor de blindagem e pode ser escrito como uma matriz 3x3, que é dependente da orientação de um dado ambiente nuclear. Por exemplo, se um eixo fixo do sistema é localizado tal que o campo magnético externo está ao longo da direção z, então torna-se:

$$\begin{bmatrix} B_{ind,x} \\ B_{ind,y} \\ B_{ind,z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ B_{ext} \end{bmatrix} \quad (\text{equação 3.45})$$

O tensor de blindagem é um tensor antissimétrico mas pode ser dividido em uma componente simétrica e uma antissimétrica. No entanto a componente observável do tensor de blindagem é a componente simétrica,  $\mu_{xy} = \mu_{yx}$ . A parte assimétrica do tensor tem pouca influência nos sistemas reais e é quase impossível detectar. É possível adotar um sistema de coordenadas cartesianas com origem na posição nuclear  $\mathbf{r}$ , na qual o tensor seja diagonal. A parte simétrica do tensor pode então ser diagonalizada no seu próprio eixo de referência principal, PAS, (do inglês *principal axis system*) assim sendo reescrito como:

$$\sigma_{PAS} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{equação 3.46})$$

Os elementos da diagonal do tensor são as componentes principais do tensor de blindagem. Convencionou-se que a ordem das componentes é  $\sigma_{xx} < \sigma_{yy} < \sigma_{zz}$ . A blindagem química isotrópica é definida como:

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} Tr(\sigma) = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (\text{equação 3.47})$$

Outros parâmetros extremamente úteis obtidos a partir da manipulação das componentes do tensor de blindagem são o parâmetro de anisotropia,  $\Delta\sigma_{aniso}$  e o parâmetro de assimetria da blindagem química,  $\eta_{CSA}$ .

$$\Delta\sigma_{aniso} = \sigma_{zz} - \sigma_{iso} \quad (\text{equação 3.48})$$

$$\eta_{CSA} = \frac{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})}{\sigma_{zz}} \quad (\text{equação 3.49})$$

Esses parâmetros são responsáveis pelo alargamento dos espectros de RMN no estado sólido. Para remediar o problema relativo ao alargamento dos picos, algumas técnicas que visam aumentar a resolução dos espectros, como a rotação segundo o ângulo mágico (MAS, do inglês Magic Angle Spinning), são empregadas. Nesta técnica, as frações das interações responsáveis pelo alargamento do sinal, com dependência geométrica do tipo  $(3\cos^2\theta - 1)$ , são promediadas quando a amostra é girada em torno de um eixo com uma inclinação de  $54,74^\circ$ .

Em experimentos de RMN, ao invés da frequência absoluta, a frequência relativa à um sinal específico de uma referência é medida. Este deslocamento relativo é chamado de deslocamento químico representado pela letra grega  $\delta$  e o deslocamento químico isotrópico é dado por:

$$\delta_{iso} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso} \quad (\text{equação 3.50})$$

É importante notar que os valores para os parâmetros de blindagem são geralmente muito pequenos, da ordem de  $10^{-6}$  com respeito a interação de Zeeman e são geralmente reportadas em partes por milhão ou ppm.

Outra interação importante na RMNES é em geral a interação quadrupolar. Esta interação em contraste ao caráter magnético da interação de deslocamento químico, é uma interação eletrostática que os núcleos com  $spin > \frac{1}{2}$  tem com o campo elétrico ao redor. Esta interação é proveniente do fato de que núcleos com  $spin > \frac{1}{2}$  possuem uma distribuição de carga não esfericamente simétrica o que resulta em um momento de quadrupolo diferente de zero. O momento de quadrupolo pode interagir com o gradiente do campo elétrico criado pela distribuição de elétrons em um dado material. As interações quadrupolares podem ser descritas pelo seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H}_Q = \frac{C_Q}{4\hat{I}(2\hat{I}-1)\hbar} [\hat{I} \cdot \mathbf{V} \cdot \hat{I}] \quad (\text{equação 3.51})$$

Onde  $C_Q = eqeQ/h$  é a constante de acoplamento quadrupolar tipicamente dado em MHz, na qual, por definição,  $eq$  é o valor principal do tensor diagonal do gradiente de campo elétrico (EFG)  $V_{zz}$ ,  $Q$  é o momento de quadrupolo nuclear.  $I$  é o operador de spin e  $V$  é um tensor de segunda ordem similar ao tensor de blindagem que descreve o gradiente de campo elétrico em um núcleo de interesse. Similar a interação de blindagem, o gradiente do campo elétrico pode ser escrito como o traço de uma matriz simétrica 3x3 ( $V_{zz} + V_{yy} + V_{xx} = 0$ ). Por convenção define-se  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$  e o parâmetro de assimetria é definido como  $\eta_Q = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ .

No limite de campos externos muito altos, as energias do sistema de spin são aproximadas por teoria de perturbação. A correção de primeira ordem é promediada a zero com a técnica MAS enquanto o termo de segunda ordem é isotrópico e depende inversamente da frequência de Larmor, ou seja, campos magnéticos externos mais altos reduzem o seu valor e garantem uma maior resolução do espectro. A técnica MAS elimina a anisotropia do deslocamento químico e ajuda na eliminação das interações dipolares heteronucleares. Possibilita o estreitamento da linha dos núcleos quadrupolares e diminui o efeito do acoplamento dipolar homonuclear. Em geral, essa técnica anula as interações de dependência geométrica ( $3\cos^2\theta - 1$ ) com a interação de deslocamento químico, interações dipolares magnéticas e perturbação de primeira ordem devido a interação quadrupolar elétrica.

O método GIPAW (Gauge-Including Projector Augmented-Wave) permite o cálculo *ab initio* da blindagem química isotrópica,  $\sigma_{iso}$ , da constante de acoplamento quadrupolar,  $C_Q$ , e do parâmetro de assimetria,  $\eta_Q$  em sólidos (PICKARD, 2001). O método possui duas componentes principais: i. o primeiro lida com o problema de calcular a resposta dos elétrons num cristal quando um campo magnético uniforme externo é aplicado; ii. o segundo é o uso do método PAW, que permite a reconstrução da função de onda de todos os elétrons de forma correta a partir de seus pseudos equivalentes. Assim, o método GIPAW é simplesmente uma extensão desta teoria para sistemas sujeitos a um campo magnético externo (HARRIS, 2007).

Quando uma amostra é submetida a um campo magnético externo uniforme, uma corrente elétrica flui através do material. A densidade de corrente produz um campo magnético induzido no material. O tensor de blindagem magnética é definido como a razão entre o campo

magnético induzido na posição do núcleo e o campo magnético externo aplicado de acordo com a equação 3.52 (BONHOMME, 2012).

$$\vec{B}_{ind}(\vec{r}) = -\sigma(\vec{r})\vec{B}_{ext} \quad (\text{equação 3.52})$$

No método GIPAW a determinação de  $\vec{B}_{ind}(\vec{r})$  é feita por meio do cálculo da densidade de corrente induzida de primeira ordem  $\vec{j}^{(1)}(r)$ .

$$\vec{j}^{(1)}(r) = -\sum_j^{occ} (\varphi_j^{(0)}(r)\vec{\nabla}\varphi_j^{(1)}(r) + \varphi_j^{(1)}(r)\vec{\nabla}\varphi_j^{(0)}(r)) - \frac{1}{c}\rho(r)\vec{A}(r) = \vec{j}_p^{(1)}(r) + \vec{j}_d^{(1)}(r) \quad (\text{equação 3.53})$$

O somatório é feito sobre os estados ocupados e  $\rho(r)$  é a densidade de carga não perturbada.  $\varphi_j^{(0)}(r)$  são os orbitais de KS não perturbados e  $\varphi_j^{(1)}(r)$  em contrapartida são os orbitais KS perturbados de primeira ordem devido ao campo magnético externo aplicado. Na equação 3.46 é dada a decomposição da corrente induzida nos termos paramagnético  $\vec{j}_p^{(1)}(r)$  (envolvendo os orbitais perturbados de primeira ordem) e diamagnético  $\vec{j}_d^{(1)}(r)$  (que somente depende da densidade de carga não perturbada).  $\vec{A}(r)$  É o vetor potencial conectado ao campo magnético externo por:

$$\vec{A}(r) = \frac{1}{2}\vec{B}_{ext} \times (r - r_0) \quad (\text{equação 3.54})$$

onde  $r_0$  é a então chamada origem do *gauge*.  $\vec{B}_{ind}(r)$  é então obtido pela lei de Biot-Savart que leva a:

$$\vec{B}_{ind}(r) = \frac{1}{c} \int dr' \vec{j}^{(1)}(r') \times \frac{r - r'}{|r - r'|^3} \quad (\text{equação 3.55})$$

Escolhas diferentes para  $r_0$  e consequentemente para  $A(r)$  altera o balanço entre as correntes paramagnética e diamagnética, somente a corrente total é bem definida. O termo paramagnético converge mais lentamente que o termo diamagnético com respeito ao tamanho de um base de orbitais atômicos. Isto tem uma importante consequência prática para cálculos usando um conjunto de bases finita, e particular aquele baseado em orbitais localizados. Dois sítios

quimicamente idênticos em diferentes distâncias a partir da origem do gauge terão a mesma blindagem total, mas uma decomposição diferente em termos paramagnético e diamagnético. Para uma base infinita, isto não seria um problema, mas para uma base finita, dois sítios iguais teriam diferentes blindagens, isto é conhecido como problema da origem do gauge. Isso foi um problema severo para os cálculos iniciais de blindagem química e várias técnicas foram desenvolvidas para restaurar a invariância do gauge tais como o GIPAW. Uma base de ondas planas não sofre diretamente do problema da origem do gauge. No entanto, o método PAW induz um conjunto de funções localizadas e portanto reintroduz a dependência da origem do gauge. Para resolver esse problema Pickard e Mauri (2001) introduziram um operador de transformação dependente do campo  $T_B$  que pela construção impõe a invariância translacional exatamente.

$$T_B = 1 + \sum_{R,n} e^{\frac{ie}{2\hbar} \vec{r} \cdot \vec{R} \times \vec{B}} [ |\phi_{R,n}\rangle - |\phi_{R,n}^{PS}\rangle ] \langle p_{R,n}^{PS} | e^{\frac{-ie}{2\hbar} \vec{r} \cdot \vec{R} \times \vec{B}} \quad (\text{equação 3.56})$$

Em que  $|\phi_{R,n}\rangle$  são os estados tipo atômicos de todos os elétrons obtidos a partir de um cálculo de um átomo isolado e  $|\phi_{R,n}^{PS}\rangle$  são os correspondentes estados pseudizados.  $|p_{R,n}^{PS}\rangle$  são um conjunto de projetores, R é o sítio atômico e n um índice composto que leva em consideração o momento angular e o número de projetores (YATES and PICKARD, 2009).

Os primeiros elementos da teoria GIPAW, ou seja, o cálculo da resposta a um campo magnético uniforme usando condições de contorno periódicas em um formalismo que inclui pseudopotenciais e ondas planas, foram introduzidos por Mauri (1996). A teoria que finalmente permitiu o cálculo de parâmetros espectrais de RMNES com o uso de pseudopotenciais foi proposta por Pickard e Mauri (2001). A solução para o problema que já estava disponível na literatura foi o método PAW (BLÖCHL, 1994). Tendo a estrutura eletrônica de um material diamagnético simulada com a DFT, condições periódicas de contorno, ondas planas e o método PAW, a simulação do tensor de blindagem em cada núcleo na posição  $r$  se resume em calcular a corrente induzida pelo campo  $B_{\text{ext}}$ . Assumindo que, experimentalmente, o impacto de  $B_{\text{ext}}$  na estrutura eletrônica do material seja pequeno, a teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT, do inglês Density Functional Perturbation Theory) foi o método escolhido para esta finalidade. Mais detalhes sobre o formalismo GIPAW e uma série de aplicações podem ser encontrados no artigo de revisão de Bonhomme *et al.*

(2012), além dos artigos originais (PICKARD, 2001; YATES, 2007). O método GIPAW está implementado no pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI, 2009)

### 3.8 DENSIDADE DE ESTADOS (DOS) E DENSIDADE DE ESTADOS PROJETADA (pDOS)

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

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (\text{equação 3.57})$$

onde  $i$  é o índice de banda,  $\delta$  é uma função Gaussiana,  $\epsilon_{i,\vec{k}}$  são os auto-valores de Kohn-Sham, o fator 2 leva em conta a degenerescência dos estados eletrônicos devido ao spin, e a integral se aproxima da soma sobre todos os vetores  $\vec{k}$  na Zona de Brillouin.

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

$$g_{ilm}(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) |\langle Y_{il_m} | \psi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (\text{equação 3.58})$$

onde  $|\psi_i\rangle$  é a função de onda de Kohn-Sham projetada sobre um conjunto de funções de onda atômicas  $|Y_{il_m}\rangle$ , em que o índice  $i$  corresponde ao sítio atômico e  $l_m$  à componente do momento angular do átomo (ASCROFT, 1976)

A partir da densidade de carga projetada pode-se analisar a basicidade e acidez de Lewis de um material. Na comparação da basicidade de duas superfícies, o material mais básico é o que possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi (energia do

estado quântico ocupado de maior energia), pois assim existe uma alta probabilidade do material doar elétrons. Por outro lado, o mais ácido é aquele que possui densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando a tendência do material de receber elétrons.

### 3.9 ANÁLISE TERMODINÂMICA

Uma das mais importantes funções termodinâmicas na química é a energia livre de Gibbs. Foram realizados cálculos vibracionais para verificar a natureza de todas as estruturas otimizadas. Frequências imaginárias não foram encontradas para os reagentes ou produtos de todas as reações analisadas apenas para os estados de transição. Para analisar a termodinâmica das reações, calculou-se as diferenças de energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , que é expressa por

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

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

As funções termodinâmicas para as estruturas no estado sólido foram aproximadas a partir de uma função de partição considerando apenas a contribuição vibracional. Em contrapartida, as funções termodinâmicas para as moléculas no estado gasoso foram aproximadas por funções de partição que contabilizam além da contribuição vibracional, a contribuição rotacional e translacional para a energia interna (MCQUARRIE, 1979).

As variações da energia livre de Gibbs foram obtidas pela diferença de energia entre os produtos e os reagentes pela relação:

$$\Delta G = \sum_p G_p - \sum_r G_r \quad (\text{equação 3.59})$$

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

A partir do valor de  $\Delta G$  é possível prever a espontaneidade do processo, sendo  $\Delta G < 0$  espontâneo e  $\Delta G > 0$  não-espontâneo.

Em sólidos  $\Delta H \approx \Delta U$ , pois  $\Delta pV$  é negligenciável, desta forma a energia livre de Gibbs é aproximadamente igual à energia livre de Helmholtz ( $A$ ,  $A = U - TS$ ). Como a energia



interna à 0 K é igual a energia eletrônica mais a energia de ponto zero (ZPE), a energia livre de Gibbs para sólidos pode ser obtida por:

$$G = A = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib} - T(S^{vib}) \quad (\text{equação 3.60})$$

Por outro lado, nas equações utilizadas para moléculas, consideramos a aproximação do gás ideal e o termo  $pV$  e as contribuições relativas à translação e à rotação são consideradas.

Para os sistemas no estado sólido a entalpia  $H_s(T)$  e a entropia  $S_s(T)$  foram calculadas usando as seguintes aproximações:  $H_s(T) = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib}(T)$  e  $S_s(T) = S^{vib}(T)$  em que  $E^{ele}$ ,  $E^{ZPE}$ ,  $E^{vib}(T)$  e  $S^{vib}(T)$  são respectivamente a energia eletrônica total em 0K, a energia de ponto zero e as contribuições vibracionais da entalpia e da entropia.  $E^{vib}(T)$ ,  $E^{ZPE}$  e  $S^{vib}(T)$  são dados por:

$$E_s^{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left( \frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} \right) \quad (\text{equação 3.61}) \quad E^{ZPE}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left( \frac{1}{2} \hbar \omega_i \right) \quad (\text{equação 3.62})$$

$$S_s(T) = S^{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[ \frac{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} - \ln \left( 1 - \exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right) \right] \quad (\text{equação 3.63})$$

Na equação 3.61,  $N$  é o número de átomos na célula,  $i$  é o índice do modo vibracional,  $\omega_i$  é a frequência vibracional do modo  $i$ ,  $\hbar$  é a constante de Plank dividida por  $2\pi$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

As moléculas no estado gasoso são tratadas usando a seguinte aproximação para a entalpia  $H_g(T) = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib}(T) + E^{trans}(T) + E^{rot}(T) + pV$  em que  $E^{trans}(T)$  e  $E^{rot}(T)$  são as contribuições translacional e rotacional para a entalpia respectivamente, ambas iguais à  $(3/2)RT$  sendo  $R$  a constante dos gases ideais. O termo  $pV$  é igual a  $RT$ . A entropia é dada por  $S_g(p, T) = S^{vib}(T) + S^{trans}(p, T) + S^{rot}(T)$  em que  $S^{trans}(p, T)$  e  $S^{rot}(T)$  são as contribuições

translacional e rotacional para a entropia. A entropia translacional e rotacional na aproximação do gás ideal são dadas por:

$$S_{rot}(T) = k_B \left\{ \ln \left[ \frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (\text{equação 3.64})$$

$$S_{trans}(p, T) = k_B \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{k_B T}{p} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (\text{equação 3.65})$$

Em que, " $I_A$ ,  $I_B$  e  $I_C$ " são os momentos de inércia da molécula; " $\sigma$ " é o número de simetria da molécula; " $T$ " é a temperatura absoluta; " $k_B$ " e " $h$ " são as constantes de Boltzmann e Planck, respectivamente; " $p$ " é a pressão; e " $M$ " é a massa molecular. Para estudar a reação em temperaturas crescentes, calculamos a diferença nas propriedades termodinâmicas, como entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) da reação em questão em diferentes temperaturas e  $p = 1$  atm. Esta metodologia tem sido utilizada em diversos trabalhos do grupo (ALVIM, 2011; VAISS, 2011; TAVARES, 2014; MORAIS, 2016).

### 3.10 CONSTANTES DE VELOCIDADE

As constantes de velocidade ( $k$ ) das diferentes reações são calculadas de acordo com o modelo de Eyring (EYRING, 1935) por meio da equação:

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T}{RT} K^\# \quad (\text{equação 3.66})$$

Em que  $k(T)$  é a constante de velocidade,  $\kappa$  é o coeficiente de transmissão (assumido como unidade),  $k_B$  é constante de Boltzmann,  $h$  é constante de Plank e  $K^\#$  é a constante de equilíbrio entre

os reagentes e os estados de transição. Por sua vez, a constante de equilíbrio  $K^\#$  foi calculada usando a equação 3.67.

$$K^\# = \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right) \quad (\text{equação 3.67})$$

A energia livre de Gibbs de ativação,  $\Delta G^\#$  pode ser obtida através da equação  $\Delta G^\# = \Delta H^\# - T \Delta S^\#$ , usando as aproximações descritas anteriormente para sólidos.  $\Delta H^\#$  e  $\Delta S^\#$  são, respectivamente a entalpia de ativação e a entropia de ativação (DEVI, 2011). Portanto  $k(T)$ , pode ser escrito da seguinte forma:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta S^\#}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\#}{RT}\right) \quad (\text{equação 3.68})$$

$\kappa$  é absorvido pelo termo da entropia. A equação 3.68 pode ser expressa na forma de Arrhenius sendo que a dependência da energia de ativação com a temperatura de uma reação de tipo Arrhenius é:

$$E_a(T) = RT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} \quad (\text{equação 3.69})$$

As energias de ativação foram calculadas de acordo com a Equação 3.70.

$$E_a(T) = \Delta H^\# + RT \quad (\text{equação 3.70})$$

### 3.11 CAMINHO E BARREIRA DE REAÇÃO

Numa reação química o rearranjo dos átomos segue uma trajetória na superfície de energia potencial, PES (do inglês Potential Energy Surface), do reagente para o produto. A trajetória específica que fornece a menor energia é denominada caminho de menor energia, MEP (do inglês Minimum Energy Path).

O MEP é encontrado pela construção de um conjunto de imagens do sistema entre os estados inicial e final (produto e reagente), passando de um mínimo para outro e superando o ponto de sela (HENKELMAN, 2000). Cada ponto  $\vec{R}$  ao longo do MEP corresponde a uma configuração nuclear de todos os átomos do sistema, em que as distâncias relativas entre estes pontos definem a coordenada de reação. Assim, um método de cálculo de MEP tem que ser capaz de encontrar os pontos de sela ao longo do caminho de reação e identificar o mais alto ponto de sela ao longo do MEP.

O método computacional NEB (*Nudged Elastic Band*) foi desenvolvido para calcular o MEP entre o estado inicial e final e estimar a barreira desta reação. Neste método, uma sequência de réplicas (ou imagens) é criada e cada uma delas é conectada as suas vizinhas por uma mola “virtual”, de constante  $k$ . Com isso, forma-se uma representação discreta das imagens do caminho de reação, a partir da configuração do reagente (R) até a configuração do produto (P). A representação do caminho criada pelas imagens e as molas “imitam” uma fita elástica. Inicialmente, as imagens são geradas ao longo de uma reta por interpolação linear da forma:

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N} (R_N - R_0) \quad (\text{equação 3.71})$$

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

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

de maior energia ( $i_{\max}$ ) é aplicada, sem aumentar significativamente o custo computacional. Após algumas poucas interações no NEB regular, a imagem com maior energia, CI (do inglês climbing image) é identificada (COSTA, 2011a).

## 4 METODOLOGIA ADOTADA

### 4.1 SUMÁRIO DA METODOLOGIA TEÓRICA 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 (MAKOV E PAYNE, 1995). Este pacote é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) e usa base de ondas planas para expandir as funções de onda de um elétron nas equações de Khon-Sham (HOHENBERG E KOHN, 1964 ; KOHM E SHAM, 1965). O efeito do potencial de troca e correlação foi explorado por meio da utilização de diferentes descrições para este termo: aproximação de gradiente generalizado Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW, 1996) e sua revisão (revPBE) feita por Zhang e Yang, (1998) incluindo as interações de dispersão pelo uso de um funcional da densidade van der Waals-aware (vdW-DF) (DION, 2004; THONHAUSERA, 2007). Além disso, o funcional PBE foi usado em cálculos onde as interações de dispersão foram incluídas de acordo com uma aproximação semi-empírica feita por Grime *et al.*, (2006, 2010), (DFT-D2). O conjunto de funcionais GGA foi complementado por um funcional especialmente desenvolvido para sólidos, PBEsol (Perdew, 2008). As interações entre os elétrons de valência com os elétrons de caroço mais o núcleo foram descritas com o método PAW (do inglês *Projector Augmented-Wave*). Nos cálculos descritos a partir da seção 5.5 o funcional adotado foi o PW91 com o uso de pseudopotenciais do tipo *ultrasoft*.

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 na Zona de Brillouin segundo o critério de Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976), foram realizados, tendo sido escolhidas uma energia cinética de 65 Ry e uma amostragem de  $2 \times 2 \times 2$  para as estruturas de *bulk* da

montmorillonita, 65 Ry e ponto gamma para as superfícies de borda da montmorillonita, e 60 Ry e o ponto gamma para as superfícies representativas do óxido misto. No processo de otimização de geometria das células unitárias foi realizada a completa relaxação das posições atômicas e parâmetros de célula. Cada uma das moléculas livres foram otimizadas usando uma supercélula cúbica  $20\text{\AA} \times 20\text{\AA} \times 20\text{\AA}$  para que as imagens periódicas não interagissem entre si.

Os modos vibracionais foram obtidos a partir de cálculos de fônons que são baseados na aproximação harmônica dentro da Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT) (BARONI, 1987; 2001) no ponto  $q, \Gamma$ . As frequências vibracionais foram usadas para calcular a contribuição para a vibração térmica da rede e para a energia de ponto zero (ZPE), dessa forma pôde-se calcular a energia livre de Gibbs por meio da equação  $G = H - TS$ . Os possíveis estados de transição nos mecanismos de reação propostos foram confirmados por meio do aparecimento de frequências com número de onda imaginário. Os caminhos de reação e as barreiras energéticas foram calculadas com o método CI-NEB.

A simulação dos parâmetros de RMNES foram realizadas com o método GIPAW (do inglês Gauge Including Projector Augmented Wave) (PICKARD E MAURI, 2001; YATES, 2007). Por meio de cálculos utilizando o método GIPAW obtemos a blindagem isotrópica absoluta ( $\sigma_{iso}$ ), a constante de acoplamento quadrupolar ( $C_Q$ ) e o fator de assimetria para cada núcleo ( $\eta$ ).

## 4.2 CALIBRAÇÃO DOS PARÂMETROS DE RMNES

A simulação dos parâmetros de RMNES tem sido feita utilizando o método GIPAW que permite a reconstrução da função de onda de todos os elétrons na presença de um campo magnético. Recentes resultados vêm mostrando boa acurácia do método quando aplicados à silicatos (CHARPENTIER, 2004), aluminas de transição (FERREIRA, 2011), diversos compostos contendo Mg (PALLISTER, 2009), compostos contendo nióbio (PAPULOVSKIY, 2013) etc.

O deslocamento químico isotrópico é então obtido a partir da blindagem química isotrópica ( $\sigma_{iso}$ ) através da relação  $\delta_{iso} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso}$ , em que  $\sigma_{ref}$  é a blindagem isotrópica de referência. Experimentalmente,  $\sigma_{ref}$  é medida em uma amostra de referência externa tais como TMS para o  $^{29}\text{Si}$ , solução aquosa de NaCl para o  $^{23}\text{Na}$ , solução aquosa de nitrato de magnésio para  $^{25}\text{Mg}$ , que

são diferentes quimicamente dos compostos de interesse. Com o intuito de obter o melhor ajuste entre dados de RMNES teóricos e experimentais, ou seja uma função linear da forma  $\delta_{iso} = -a \times \sigma_{iso} + b$ , uma boa aproximação para o cálculo de  $\sigma_{ref}$  é considerar diferentes compostos cristalinos de estrutura e parâmetros de RMNES conhecidos. Dessa forma, neste trabalho alguns sistemas (Tabela 4.1) foram usados para a calibração dos deslocamentos químicos isotrópicos de  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  e  $^1\text{H}$  pela blindagem química isotrópica correspondente, calculada via DFT como feito em estudos anteriores (CADARS, 2012; CHARPENTIER, 2004; PALLISTER, 2009) para validar a metodologia usada.

Para o núcleo de  $^{27}\text{Al}$ , a  $\alpha$ -alumina foi usada como referência externa, portanto o deslocamento químico isotrópico é obtido pela equação abaixo:

$$\delta_{\alpha-Al_2O_3}^{Al(H_2O)_6^{3+}}(Mt) = [\sigma_{ref}(\alpha-Al_2O_3) - \sigma_{iso}(Mt)] + \delta_{exp}^{Al(H_2O)_6^{3+}}(\alpha-Al_2O_3) \quad (\text{equação 4.1})$$

em que  $\delta_{exp}^{Al(H_2O)_6^{3+}}(\alpha-Al_2O_3)$  é o deslocamento químico experimental da  $\alpha$ -alumina com respeito ao alumínio hexa hidratado ( $\text{Al}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ ), a referência primária. O deslocamento químico de  $^{27}\text{Al}$  da  $\alpha$ -alumina em relação à referência primária já mencionada é 13,5 ppm (MACKENZIE, 1999), e essa aproximação já foi usada acuradamente por Ferreira *et al.* (2011), levando à excelentes acordos teórico experimentais.



Tabela 4.1– Parâmetros de RMNES experimentais e teóricos dos núcleos  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  e  $^1\text{H}$  para sistemas de referência com estruturas bem definidas.

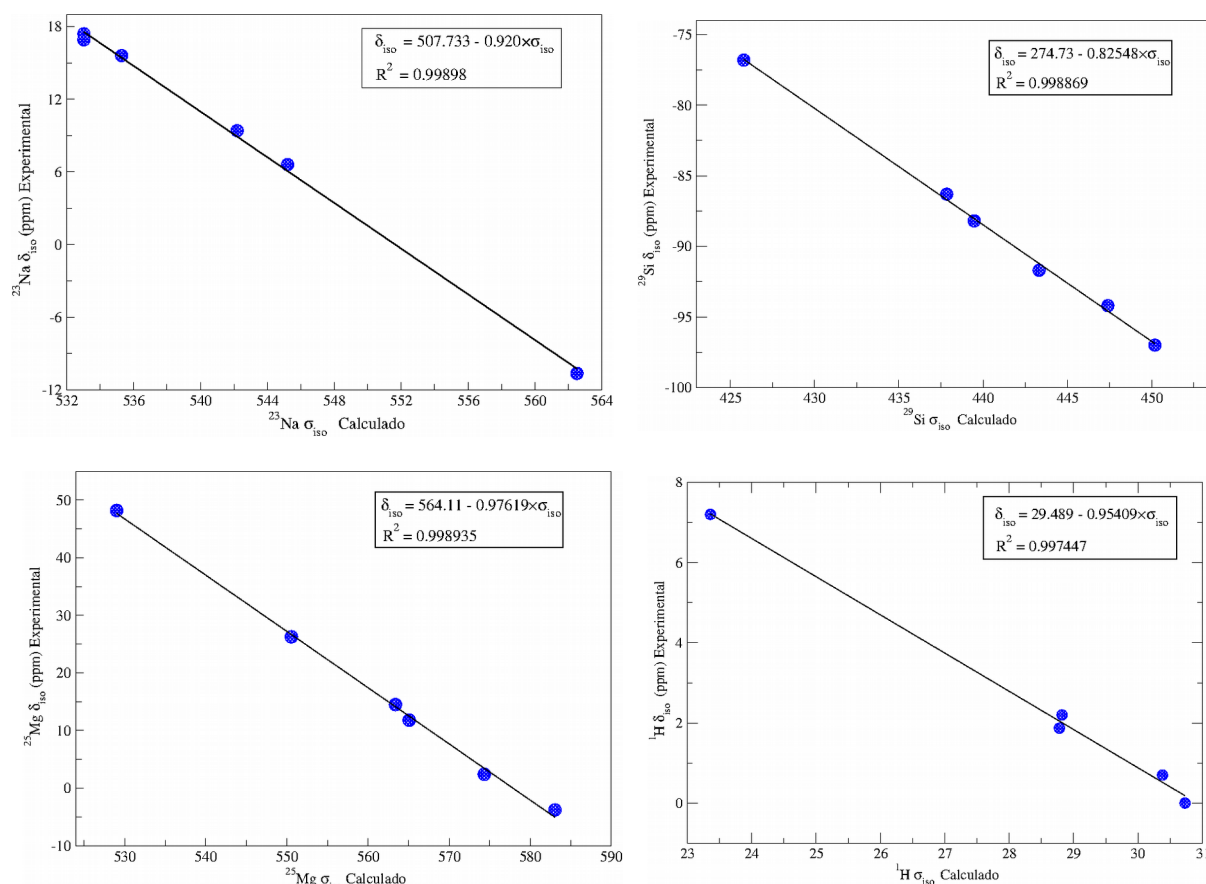
Compostos	Sítios	$\sigma_{\text{iso}}$ (Calc)	$\delta_{\text{iso}}$ (Calc)/ppm	$\delta_{\text{iso}}$ (Exp)/ppm	Referências
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Na(1)	562,52	-9,78	-10,64	a
NaCl	Na(1)	545,21	6,1	6,6	b
$\alpha$ -Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na(1)	433,02	17,35	16,9±1	a,c
				17,4±0,1	a,c
$\beta$ -Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na(1)	535,28	15,27	15,6±1,5	a,c
	Na(2)	542,19	8,92	9,4±1,5	a,c
Kaolinita	Si(1)	443,32	-91,22	-91,7	d
Si <sub>4</sub> MgO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Talco	Si(1)	450,19	-96,8	-97	e
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Si(1)	425,8	-76,75	-76,8	c
$\alpha$ -Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Si(1)	447,4	-94,5	-94,2	c
$\beta$ -Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Si(1)	437,84	-86,89	-86,3	c
	Si(2)	439,47	-88,04	-88,2	c
MgO	Mg(1)	550,55	26,67	26,26	f
Espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg(1)	529,01	47,7	48,2	f
Brucita Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg(1)	565,08	12,48	11,8	f
Magnesita MgCO <sub>3</sub>	Mg(1)	583,05	-5,05	-3,8	f
Forsterite Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg(1)	563,39	14,13	14,5	f
	Mg(2)	574,34	3,44	2,4	f
Adamantano	H(1)	28,78	2,03	1,87	g
Brucita Mg(OH) <sub>2</sub>	H(1)	30,73	0,17	0	h
Pirofilita Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	H(1)	28,82	1,99	2,2	h
Boemita	H(1)	23,36	7,2	7,2	h
Talco	H(1)	30,38	0,5	0,7	h

Nota: Referências - <sup>a</sup>KOLLER, 1992; <sup>b</sup>XU, 2006; <sup>c</sup>CHARPENTIER, 2004; <sup>d</sup>HAYASHI, 1992; <sup>e</sup>MACKENZIE, 1994; <sup>f</sup>PALLISTER, 2009; <sup>g</sup>MARCHETTI, 2012; <sup>h</sup>CADARS, 2012.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os parâmetros de RMNES teóricos e experimentais para os sistemas de referência podem ser visualizados na Tabela 4.1 e a correlação entre o  $\delta_{\text{iso}}$  experimental e a  $\sigma_{\text{iso}}$  é mostrada na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Correlação entre os deslocamentos químicos isotrópicos ( $\delta_{\text{iso}}$ ) e a blindagem química isotrópica calculada ( $\sigma_{\text{iso}}$ ) para os núcleos  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  e  $^1\text{H}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Uma boa correlação linear foi efetivamente obtida para os núcleos de  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  e  $^1\text{H}$  e levou às seguintes equações:  $\delta_{\text{iso}} = 507,733 - 0,92 \times \sigma_{\text{iso}}$ ;  $\delta_{\text{iso}} = 274,73 - 0,82548 \times \sigma_{\text{iso}}$ ;  $\delta_{\text{iso}} = 564,11 - 0,97619 \times \sigma_{\text{iso}}$  e  $\delta_{\text{iso}} = 29,489 - 0,95409 \times \sigma_{\text{iso}}$  com fatores de regressão ( $R^2$ ) de 0,99898; 0,99886; 0,99893 e 0,99744 respectivamente.

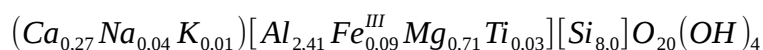
Estes cálculos demonstram uma precisão do método GIPAW em prever propriedades de RMNES. Os deslocamentos químicos obtidos teoricamente estão em bom acordo

com os deslocamentos químicos experimentais correspondentes. Portanto, com as referências dos núcleos definidas é possível obter os  $\delta_{\text{iso}}$  para os vários núcleos contidos na montmorillonita e conseqüentemente os espectros.

O tensor gradiente de campo elétrico (EFG) também pode ser calculado a partir da simulação *ab initio* da estrutura eletrônica, sendo os autovalores do tensor  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$ , sendo  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ . Então a constante de acoplamento quadrupolar de cada núcleo, ou seja, o acoplamento entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear  $eQ$  e o EFG é definida como  $C_Q = eQV_{zz}/\eta$  e o parâmetro de assimetria como  $\eta = (V_{xx}-V_{yy})/V_{zz}$ . De posse dos parâmetros  $\delta_{\text{iso}}$ ,  $C_Q$ ,  $\eta$  dos diversos núcleos em ambientes químicos diferentes no material, os espectros de RMNES para núcleos quadrupolares podem ser simulados. Assim, os espectros de RMNES dos núcleos de  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  para a montmorillonita a partir dos parâmetros calculados foram simulados utilizando a frequência de Larmor experimental de cada núcleo (CADARS, 2012; OHKUBO, 2006) e funções do tipo Lorentzianas com alargamento de 1100, 300 e 1100 Hz, respectivamente, para obter a melhor comparação com o perfil da curva experimental. Os espectros simulados foram construídos usando o programa QUADFIT (KEMP, 2009).

#### 4.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As análises de RMNES foram feitas com as amostras da montmorillonita pura e ativadas com ácido fosfórico cedidas pelo pesquisador Dr. Fernando Wypych, professor da Universidade Federal do Paraná, utilizadas no trabalho executado por Zatta *et al.* (Zatta, 2013). A amostra de montmorillonita utilizada é a STx-1 com fórmula química:



As análises de RMN de alumínio,  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR, foram coletados em um equipamento Bruker DRX-300, operado em um campo de 7,05 Tesla, na frequência de Larmor de 78.9 MHz, no Laboratório de RMN do Departamento de Química da UFJF, utilizando uma sonda

CPMAS de dois canais e rotores de zircônica de 4 mm. Os espectros do núcleo de  $^{27}\text{Al}$  foram obtidos através do experimento *onepulse*, com um pulso de  $\pi/5$  de 1,33  $\mu\text{s}$ , intervalo de reciclo entre pulsos de 1,0 s e 1024 aquisições. As amostras foram giradas a 12000 Hz e uma amostra sólida de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi utilizada como referência externa ( $^{27}\text{Al}$ ,  $\delta = 0,0$  ppm).

As medidas de RMN de fósforo,  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR foram obtidas através de um experimento de *cross-polarization*, com pulso de  $\pi/2$  de 2,0  $\mu\text{s}$ , intervalo de reciclo entre os pulsos de 30 s, tempo de contato de 5000  $\mu\text{s}$  e 4012 aquisições, também no Laboratório de RMN do Departamento de Química da UFJF. As amostras foram giradas a 10000 Hz e uma amostra sólida de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi utilizada como referência externa (2,3 ppm relativo à referência padrão –  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% em solução aquosa).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DAS ESMECTITAS DESIDRATADAS

#### 5.1.1 Considerações sobre a estrutura das esmectitas

A modelagem destes compostos pode ser feita utilizando como base a estrutura da pirofilita, um filossilicato 2:1 com a seguinte fórmula química  $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$ , através da substituição isomórfica de átomos de  $Al^{3+}$  por átomos de  $Mg^{2+}$  na folha octaédrica,  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  na folha tetraédrica e intercalação de cátions como  $Na^+$  na região interlamelar para neutralizar a carga.

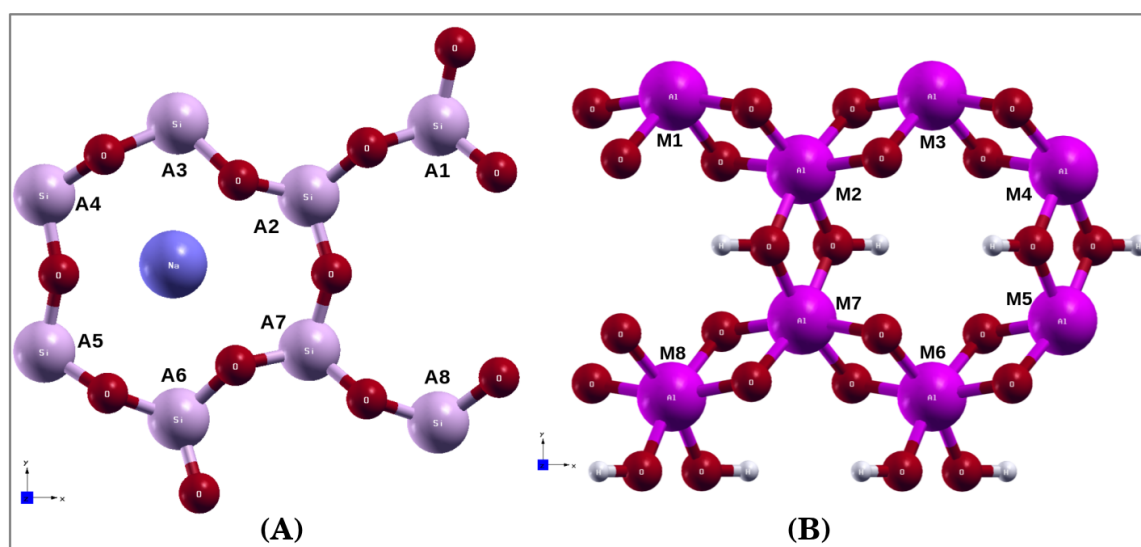
O modelo adotado consiste de uma célula triclinica ortogonalizada de grupo espacial P1, com os seguintes parâmetros de rede:  $a = 5,18 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,89 \text{ \AA}$ ,  $c = 10 \text{ \AA}$  com todos os ângulos iguais a  $90^\circ$  (VIANI, 2002). Foi utilizada uma célula propagada em x resultando em uma supercélula  $2 \times 1 \times 1$ , com o intuito de explorar diferentes frações molares reportadas para esses materiais, entre 0,4 e 1,2e por célula unitária, provenientes das substituições isomórficas nas lamelas.

#### 5.1.2 Análise Geométrica

Com o intuito de estudar o efeito da substituição isomórfica na folha octaédrica (O) e tetraédrica (T), ou folha de alumina e folha de sílica, respectivamente, no ambiente químico do cátion interlamelar  $Na^+$ , foram propostos diferentes modelos. A Figura 5.1 mostra as posições independentes em que pôde-se avaliar a estabilidade dos compostos formados em função do posicionamento dos substituintes. A letra “A” corresponde à substituição de um átomo de  $Si^{4+}$  por um átomo de  $Al^{3+}$  na folha tetraédrica de sílica, a letra “M” corresponde à substituição de um átomo

de  $\text{Al}^{3+}$  por um átomo de  $\text{Mg}^{2+}$  na folha octaédrica de alumina e os números indicam a posição específica onde foi feita a troca.

Figura 5.1 – (A) Posições em que  $\text{Si}^{4+}$  pode ser trocado por  $\text{Al}^{3+}$  na folha tetraédrica e (B) posições em que  $\text{Al}^{3+}$  pode ser trocado por  $\text{Mg}^{2+}$  na folha octaédrica.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Foram analisadas substituições simples, em que um átomo de  $\text{Si}^{4+}$  na folha tetraédrica foi substituído por um átomo de  $\text{Al}^{3+}$  ou um átomo de  $\text{Al}^{3+}$  na folha octaédrica foi substituído por um átomo de  $\text{Mg}^{2+}$ . Devido às trocas realizadas, a carga negativa gerada na lamela destas esmectitas é  $-0,5e$  por  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , portanto,  $0,5$  íons  $\text{Na}^+$  foram adicionados por célula unitária para contrabalancear a carga gerada, resultando em supercélulas de composição  $\text{Na}(\text{Al}_8)(\text{Si}_{15}\text{Al})\text{O}_{40}(\text{OH})_8$  e  $\text{Na}(\text{Al}_7\text{Mg})(\text{Si}_{16})\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ .

Modelos com duas substituições simultâneas também foram gerados e três ensembles com diferentes composições foram examinados. Em uma primeira proposta, modelos com duas substituições na folha tetraédrica, em seguida modelo com duas substituições na folha octaédrica e por fim modelos com uma substituição na folha tetraédrica e uma na folha octaédrica. Neste caso, todas as substituições produziram esmectitas com carga  $-1,0e$  por  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  e supercélulas com as

seguintes composições:  $\text{Na}_2(\text{Al}_8)(\text{Si}_{14}\text{Al}_2)\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ ,  $\text{Na}_2(\text{Al}_6\text{Mg}_2)(\text{Si}_{16})\text{O}_{40}(\text{OH})_8$  e  $\text{Na}_2(\text{Al}_7\text{Mg})(\text{Si}_{15}\text{Al})\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ . Um total de 120 modelos foram analisados, 28 para a primeira composição, 28 para a segunda e 64 para a terceira.

Por uma questão de simplicidade, foi adotada a seguinte notação para os compostos estudados: A# e M# para as supercélulas com  $q=0,5e$ , A#-A#, M#-A# e M#-M# para as supercélulas com carga  $q=1,0e$  de acordo com a legenda da Figura 5.1, # é referente à posição onde foi feita a substituição (de 1 a 8). Os modelos propostos foram analisados após a otimização das posições atômicas e parâmetros da célula. As energias relativas ( $\Delta E = E_i - E_0$ ) para cada composição (A, M, A-A, M-M, A-M) foram calculadas considerando a energia de referência  $E_0$  sempre da configuração de menor energia. Para as composições com  $q=1,0e$ , como um total de 120 supercélulas foram otimizadas, foram selecionadas somente as estruturas com  $\Delta E \leq 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A energia relativa e os parâmetros de rede das supercélulas separadas por composição estão apresentadas na Tabela 5.1.

Os cálculos revelaram que as estruturas mais estáveis com  $q=0,5e$  foram A3 e M1. As substituições na folha de sílica e de alumina puderam ser classificadas em ordem de estabilidade,  $A3 > A2 > A4 > A1$  e  $M1 > M3 > M2 > M4$  respectivamente. A maior energia relativa para a série A foi de  $6,76 \text{ kcal mol}^{-1}$  e para a série M foi de  $1,95 \text{ kcal mol}^{-1}$ , sugerindo que as lamelas da argila são mais sensíveis à substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na folha tetraédrica do que  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  na folha octaédrica.

É interessante notar que os espaçamentos basais são maiores quando a carga da lamela está localizada na folha tetraédrica, mas ambos os tipos de substituição geram supercélulas com  $d_{001}$  condizentes com os valores experimentais, variando de 9,83 a 10,01 Å. Estes resultados também estão em bom acordo com outros trabalhos teóricos tais como Hernandez-Laguna *et al.* (HERNANDEZ-LAGUNA, 2006) e Berghout *et al.* (BERGHOUT, 2010) que mostraram valores de  $d_{001}$  iguais a 9,55 e 10,28 Å, respectivamente.

Tabela 5.1 – Energia relativa (kcal mol<sup>-1</sup>) e os parâmetros de rede (distâncias em Å e ângulos em graus) para os modelos estruturais otimizados das esmectitas desidratadas com substituições simples e simultâneas de Al<sup>3+</sup> por Mg<sup>2+</sup> e Si<sup>4+</sup> por Al<sup>3+</sup>.

Modelos	Energia Relativa	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i> <sub>001</sub>	α	β	γ
A1	6,760	5,24	9,02	10,03	90,1	91,8	90
A2	1,632	5,24	9,01	10,04	89,9	91,6	90,1
A3	0,000	5,24	9,02	10,06	90,2	91,6	90,1
A4	2,716	5,24	9,01	10,06	90,1	91,6	90
M1	0,000	5,25	9,04	9,87	90	93,3	90
M2	0,309	5,26	9,04	9,85	90	93,1	90
M3	0,013	5,26	9,02	9,87	90	93,2	90
M4	1,953	5,26	9,03	9,87	90	93,3	90
A2-A6	0,000	5,23	9,016	10,06	90,4	92,2	90,1
A3-A7	0,415	5,23	9,016	10,07	89,8	91,8	89,9
A2-M7	0,000	5,25	9,035	9,94	90,1	92,4	89,9
A7-M2	0,176	5,25	9,035	9,97	89,9	92,3	90,1
A2-M8	0,653	5,25	9,032	9,95	90,2	92,7	89,9
A3-M8	0,740	5,25	9,039	9,99	89,7	92,9	89,9
A6-M3	0,995	5,25	9,035	9,93	90,4	93,1	90,1
M8-M3	0,000	5,26	9,05	9,82	90,1	92,8	90
M7-M4	0,002	5,26	9,05	9,82	90	92,8	90
M1-M6	0,053	5,26	9,05	9,82	90	92,8	90
M2-M5	0,061	5,26	9,05	9,82	90,1	92,7	90
Mt-Exp <sup>a,b,c</sup>	----	5,18	8,97-9,01	9,83-10,01	90	90	90

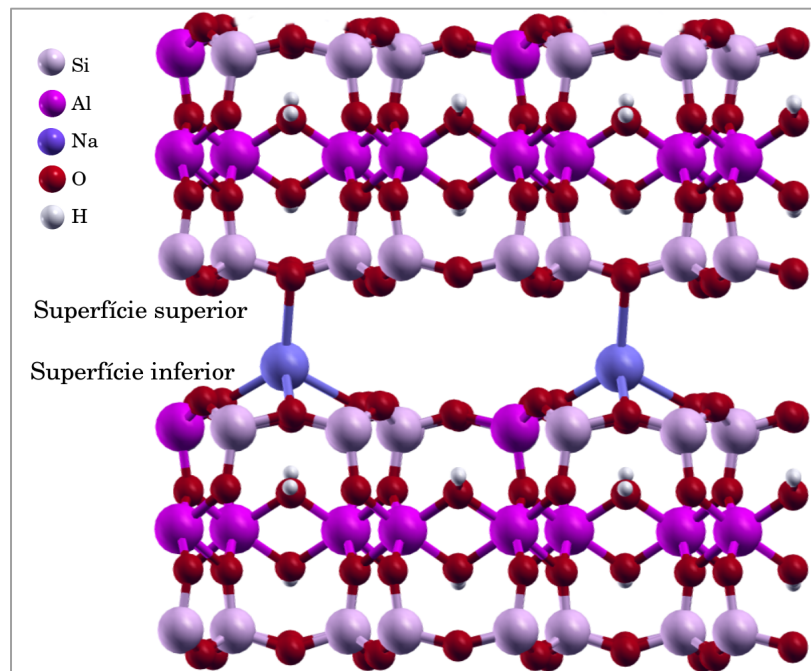
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Nas estruturas mais estáveis a configuração preferencial do contraíon Na<sup>+</sup> é ligado aos três átomos de oxigênio que sobressaem ligeiramente no anel contendo seis átomos de oxigênio (SOR do inglês *six oxygen ring*) presentes na superfície inferior de sílica e interagindo mais fracamente com um átomo de oxigênio da superfície superior (O<sub>v</sub>). A Figura 5.2 mostra a estrutura



A3 otimizada e em evidência as superfícies internas das lamelas, superior (U) e inferior (L), e a conformação preferencial do cátion interlamelar.

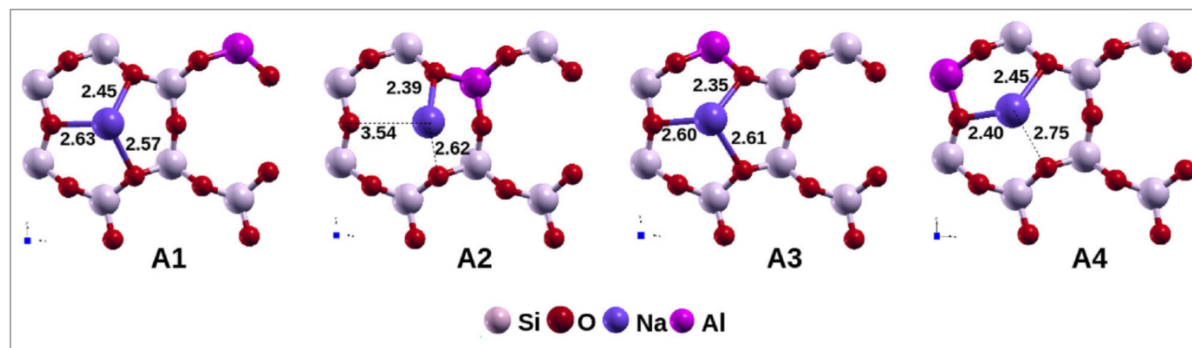
Figura 5.2 – Representação da estrutura A3 otimizada evidenciando a interação do contraíon com as superfícies internas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As distâncias entre os contraíons e a tríade de átomos de oxigênio na superfície de sílica inferior, e a posição do íon  $\text{Na}^+$  para a série de estruturas com composição A podem ser visualizadas na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Posições do contraíon  $\text{Na}^+$  nos modelos representativos das esmectitas secas com substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na folha tetraédrica.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O íon  $\text{Na}^+$  interage mais fortemente com a superfície de sílica inferior do que com a superfície superior, como observado por Shi *et al.* (SHI, 2013). O cátion interlamelar não ocupa exatamente o meio entre as duas lamelas adjacentes e a distância entre o íon  $\text{Na}^+$  na supercélula M1 e o átomo de oxigênio da superfície superior ( $d_{\text{Na-Ou}} = 2,53 \text{ \AA}$ ) é menor que  $2,62 \text{ \AA}$ , distância obtida para a estrutura A3. O íon sódio nas estruturas de composição A é mais próximo da superfície interna de sílica, pois o cátion é mais atraído pela carga gerada pela substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na folha tetraédrica do que pela carga gerada pela substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  na folha octaédrica. Os dados geométricos das estruturas mais estáveis representativas de cada modelo de substituição são apresentados na Tabela 5.2.

A análise de Bader foi realizada com o intuito de verificar a distribuição de carga atômica nos átomos de oxigênio na folha de silício, uma vez que diretamente afeta a adsorção do contraíon e os parâmetros de RMNES de  $^{29}\text{Si}$ . A distribuição de carga nos átomos de oxigênio basais é diferente quando a substituição é feita na folha tetraédrica de sílica. No caso da substituição na folha de alumina o excesso de carga negativa é deslocalizada quase que uniformemente sobre todos os átomos de oxigênio da superfície inferior de sílica, os valores da carga de Bader estão próximos de  $-1,965$  como nos átomos de oxigênio da superfície inferior de sílica da pirofilita (argilomineral que não possui substituições isomórficas),  $-1,963$ . Quando a substituição é feita na folha de sílica, os átomos de oxigênio diretamente ligados ao átomo de Al que substitui um átomo de Si tem uma carga ( $-1,921$ ) diferente da encontrada para a pirofilita. Esta heterogeneidade de carga nos átomos

de oxigênio pode explicar as menores distâncias encontradas entre o contraíon  $\text{Na}^+$  e a superfície inferior de sílica e, conseqüentemente, uma maior interação.

Tabela 5.2 – Principais distâncias de ligação nos diferentes modelos de esmectitas.

Distâncias / Å	A3	M1	M8-M3	A2-A6	A2-M7
<sup>a</sup> $d_{\text{Na-Ou}}$	2,62	2,53	2,49 ; 2,63	2,65 ; 2,59	2,69 ; 2,52
<sup>b</sup> $d_{\text{Na-O}}$	2,34 ; 2,44 ; 2,65	2,58 ; 2,66 ; 2,66	2,61 ; 2,63 2,77 ; 3,10 3,11 ; 4,66	2,38 ; 2,46 2,47 ; 2,41 2,44 ; 2,65	2,38 ; 2,54 2,56 ; 2,48 2,57 ; 2,72
<sup>c</sup> $d_{\text{Na-Al(subst)}}$	3,25	-	-	3,30 ; 3,55 3,44 ; 3,44	3,18 ; 3,44
<sup>d</sup> $d_{\text{Na-Mg(subst)}}$	-	5,61	5,61 ; 6,52 5,76 ; 7,44	-	5,06 ; 5,64
$d_{\text{Na-Na}}$	-	-	6,22	5,08	5,03
$d_{\text{Na-H(OH)}}$	3,29	3,44	3,44 ; 3,26	3,26 ; 3,18	3,81 ; 3,35

<sup>a</sup>distância entre o contraíon  $\text{Na}^+$  e o átomo de oxigênio na superfície interna superior de sílica.

<sup>b</sup>distância entre o contraíon  $\text{Na}^+$  e os átomos de oxigênio que sobressaem ligeiramente na SOR.

<sup>c</sup>distância entre o contraíon  $\text{Na}^+$  e o átomo de Al que substitui um átomo de Si na folha tetraédrica.

<sup>d</sup>distância entre o contraíon  $\text{Na}^+$  e o átomo de Mg que substitui um átomo de Al na folha octaédrica.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

### 5.1.3 Avaliação do efeito de contraíons com diferentes raios iônicos para a estrutura e energia de formação de superfície

Avaliar outros cátions com diferentes raios iônicos como  $\text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$ , pode gerar uma discussão mais precisa sobre a posição preferencial dos contraíons em função do raio iônico. Com esse propósito, foi utilizada a estrutura mais estável da composição A, no caso a supercélula A3, como modelo de partida para investigar o comportamento dos diferentes cátions monovalentes na região interlamelar. Os resultados são especificados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Parâmetros de rede calculados e experimentais (em Å) e as distâncias entre o cátion interlamelar e oxigênio da superfície de sílica superior ( $d_{M-Ou}$  Å) para as estruturas da esmectita desidratada com diferentes cátions monovalentes, os raios iônicos de cada cátion (em Å) e a energia de formação da superfície ( $E_{surf}$  em kcal mol<sup>-1</sup>).

Estrutura	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$d_{M-Ou}$	<sup>a</sup> Raio Iônico	$E_{surf}$
Li-A3	5,22	9,02	10,05	3,81	0,76	0,188
<sup>b</sup> Calc.	5,23	9,03	9,49-9,77			
<sup>c</sup> Exp.	5,17	8,86	9,74-9,97			
Na-A3	5,24	9,02	10,06	2,61	1,02	2,17
<sup>d</sup> Calc.	5,26	9,10	10,08			
<sup>e</sup> Exp.	5,18	9,01	9,76-10,28			
K-A3	5,24	9,03	10,47	2,85	1,38	3,47
<sup>d</sup> Calc.	5,27	9,14	10,20			
<sup>e</sup> Exp.	5,18	9,01	10,15-10,35			

Nota: Referências - <sup>a</sup>ZHENG, 2011; <sup>b</sup>STACKHOUSE, 2002; <sup>c</sup>GOURNIS, 2008; <sup>d</sup>HERNANDEZ-LAGUNA, 2006; <sup>e</sup>SATO, 1992.

Fonte: ELABORADOP PELO PRÓPRIO AUTOR

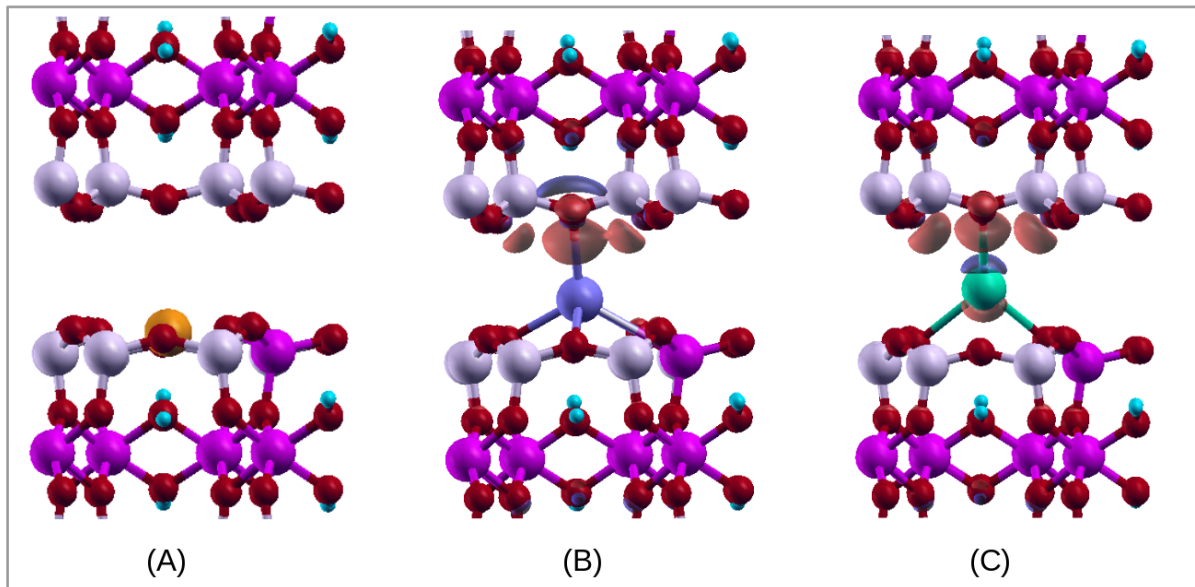
A otimização estrutural levou a uma posição específica para cada cátion interlamelar nos anéis de seis átomos de oxigênio na superfície inferior de sílica, essa configuração específica não influencia diretamente o espaçamento basal já que  $d_{001}$  não muda regularmente com o aumento do raio iônico do cátion. Os resultados demonstraram que o menor raio iônico do Li<sup>+</sup> favorece a fixação deste cátion praticamente dentro da cavidade hexagonal, para o K<sup>+</sup> observou-se uma tendência contrária, por conta de um raio iônico bem maior, esse cátion é igualmente atraído por ambas as superfícies no espaço interlamelar. O cátion Na<sup>+</sup> como já mencionado tem uma configuração específica ligeiramente acima da superfície inferior de sílica, ligado à três átomos de oxigênio da cavidade ditrigonal.

Este estudo mostra uma tendência para a posição do cátion com o aumento do raio iônico, que fica ainda mais evidente quando analisamos as interações entre as lamelas por meio da diferença de densidade de carga, Figura 5.4. Para esse fim, foi utilizada uma supercélula 2x1x2 e o cálculo para a diferença de densidade de carga foi feito usando a equação 5.1, em que a densidade de carga individual da lamela superior [ $\Delta\rho_{lamela-1}$ ] e a da lamela inferior [ $\Delta\rho_{lamela-2}$ ] foram subtraídas

da densidade de carga total [ $\Delta\rho_{2\times1\times2}$ ]. Os íons monovalentes foram considerados como parte da lamela mais próxima para este cálculo de pós processamento.

$$\Delta\rho(r) = \Delta\rho_{2\times1\times2}(r) - \Delta\rho_{lamela-2}(r) - \Delta\rho_{lamela-1}(r) \quad (\text{equação 5.1})$$

Figura 5.4 – Diferença de densidade de carga para (A) Li-A3, (B) Na-A3 e (C) K-A3. O corte de isosuperfície de ambas as figuras é de 0,0015 elétrons/ Bohr<sup>3</sup>. Lóbulos vermelhos representam aumento da densidade de carga e lóbulos azuis representam a diminuição da densidade de carga.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A interação entre as lamelas em todas as estruturas ocorre principalmente via contração por interação de carga. Essa análise mostra exatamente como o raio iônico e consequentemente a diferença na localização do cátion interlamelar afeta a interação entre as lamelas, corroborando com a análise geométrica. A interação entre as lamelas cresce na seguinte ordem, Li-A3, Na-A3 e K-A3. Na esmectita com Li não há quase nenhuma transferência de carga entre as lamelas, por outro lado na K-A3 é observada uma interação bem maior entre o contração e um átomo oxigênio da superfície superior de sílica. Essas diferenças também podem afetar o grau

de hidratação de cada cátion de maneira diferente, o que pode ser um indício para a preferência de alguns por esferas de hidratação internas e outros por externas.

A energia de formação de superfície para as esmectitas com diferentes contraíons também mostrada na Tabela 5.3 é uma medida da tendência destes materiais em formar monocamadas, uma propriedade denominada esfoliação. A energia de formação de superfície foi calculada de acordo com a equação 5.2.

$$\Delta E_{surf} = 1/2(E_{slab} - E_{bulk}) \quad (\text{equação 5.2})$$

$E_{slab}$  corresponde à energia total do *slab* otimizado e  $E_{bulk}$  a energia total do *bulk*. O fator  $1/2$  decorre do fato de que cada *slab* tem duas superfícies. A energia de superfície calculada para estes compostos aumenta na seguinte ordem: Li-A3 < Na-A3 < K-A3. Estes dados demonstram maior facilidade para a delaminação dos compostos com  $Li^+$  comparado principalmente aos compostos que têm o  $K^+$  como contraíon, pois quanto menor a energia de formação de superfície maior facilidade para formação de monocamadas. Essa facilidade pode ser justificada pela pequena interação do cátion interlamelar com a parte interna superior das lamelas como visto por meio do cálculo de diferença de densidade de carga.

#### 5.1.4 $Na^+$ como sonda para investigação estrutural das esmectitas via RMNES de $^{23}Na$

Para obter dados mais precisos sobre o ambiente local dos cátions interlamelares e a elucidação da estrutura das esmectitas, parâmetros de RMNES de  $^{23}Na$  simulados foram conectados às características estruturais. Por conta da conformação estrutural do  $Na^+$  no espaço interlamelar das esmectitas, nós investigamos a possibilidade dos núcleos de  $^{23}Na$  apresentarem diferentes parâmetros de RMNES em função dos diferentes arranjos catiônicos das lamelas. As diferentes geometrias mostradas na Figura 5.3 já sugerem fortemente que haverá mudanças no espectro de RMNES de  $^{23}Na$ . Primeiramente, os deslocamentos químicos de  $^{23}Na$  e parâmetros quadrupolares

do íon  $\text{Na}^+$  foram calculados para todas as estruturas com carga  $q=0,5e$  por  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  e estes resultados são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Parâmetros de RMNES de  $^{23}\text{Na}$  para os modelos com carga  $q=0,5e$ .

Mt	$C_Q$ / MHz	$\eta$	$\delta_{\text{iso}}$ / ppm	Mt	$C_Q$ / MHz	$\eta$	$\delta_{\text{iso}}$ / ppm
A1	1,015	0,955	-24,42	M1	1,264	0,647	-27,79
A2	2,722	0,515	-22,63	M2	1,280	0,244	-31,42
A3	2,062	0,454	-16,60	M3	1,961	0,374	-28,29
A4	1,477	0,955	-17,48	M4	1,872	0,285	-30,27
$^1\text{Exp}$	1,500	-	-14,00	$^a\text{Exp}$	1,500	-	-14,00

Nota: Referência -  $^a\text{OHKUBO}$ , 2006

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para o conjunto de estruturas M, onde um átomo de  $\text{Al}^{3+}$  foi substituído por um átomo de  $\text{Mg}^{2+}$  na folha octaédrica, um pequeno intervalo de deslocamentos químicos foi encontrado,  $\Delta\delta_{\text{iso}} = 4,01$  ppm, todavia, estes valores são menos comparáveis com o dado experimental. Por outro lado, para o conjunto de estruturas A (uma substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ), os deslocamentos químicos de  $^{23}\text{Na}$  obtidos são mais consistentes com o valor experimental, aproximadamente -14 ppm ( $\text{OHKUBO}$ , 2006), especialmente para a supercélula A3, com  $\delta_{\text{iso}} = -16,60$  ppm. Entretanto, esta série apresentou um intervalo mais amplo de deslocamentos químicos  $\Delta\delta_{\text{iso}} = 8,01$  ppm. É notável a grande sensibilidade do ambiente químico do sódio mediante diferentes substituições isomórficas principalmente na folha tetraédrica de sílica. Estes resultados reforçam a suposição de  $\text{Ohkubo et al.}$  ( $\text{OHKUBO}$ , 2006) de que na Montmorilonita anidra o contraíon  $\text{Na}^+$  existe em sítios específicos próximo à cavidade hexagonal.

Os valores correspondentes ao deslocamento químico de  $^{23}\text{Na}$  e a ordem de estabilidade dos dois conjuntos de estruturas com  $q=0,5e$  (A e M) mostraram uma correlação linear entre os dados, pois as estruturas mais estáveis são as que mostram melhores valores de  $\delta_{\text{iso}}$ , assim para as séries com  $q=1.0e$ , foram simulados somente os parâmetros de RMNES de  $^{23}\text{Na}$  para as estruturas escolhidas pelo critério de energia descrito anteriormente, ou seja, para as supercélulas contidas na Tabela 5.1. Os dados obtidos com a simulação dos parâmetros de RMNES para as supercélulas com  $q=1.0e$  são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Parâmetros de RMNES de  $^{23}\text{Na}$  para as supercélulas com carga  $q=1,0e$ . Como foi feita a troca de dois cátions na lamela são necessários dois contraíons para neutralizar a carga.

Modelos	Sítio	$C_Q$ (MHz)	$\eta$	$\delta_{iso}$ (ppm)	Sítio	$C_Q$ (MHz)	$\eta$	$\delta_{iso}$ (ppm)
A2-A6	Na(1)	1,920	0,393	-15,31	Na(2)	1,126	0,432	-11,06
A3-A7	Na(1)	1,897	0,431	-15,18	Na(2)	1,135	0,430	-10,72
A2-M7	Na(1)	2,478	0,358	-26,61	Na(2)	2,051	0,763	-15,79
A7-M2	Na(1)	2,468	0,371	-26,65	Na(2)	2,043	0,731	-15,95
A2-M8	Na(1)	2,609	0,565	-24,57	Na(2)	2,330	0,853	-18,87
A3-M8	Na(1)	1,793	0,501	-16,39	Na(2)	0,829	0,747	-20,96
A6-M3	Na(1)	1,687	0,594	-19,08	Na(2)	0,911	0,199	-22,64
M8-M3	Na(1)	1,454	0,501	-26,75	Na(2)	1,129	0,329	-29,38
M7-M4	Na(1)	1,124	0,339	-29,38	Na(2)	1,454	0,502	-26,69
M1-M6	Na(1)	1,443	0,504	-26,6	Na(2)	1,135	0,305	-29,37
M2-M5	Na(1)	1,129	0,301	-29,35	Na(2)	1,449	0,499	-26,59
$^1\text{Exp}$	Na	1,500	-	-14	Na	1,500	-	-14

Nota: Referência -  $^a\text{OHKUBO}$ , 2006

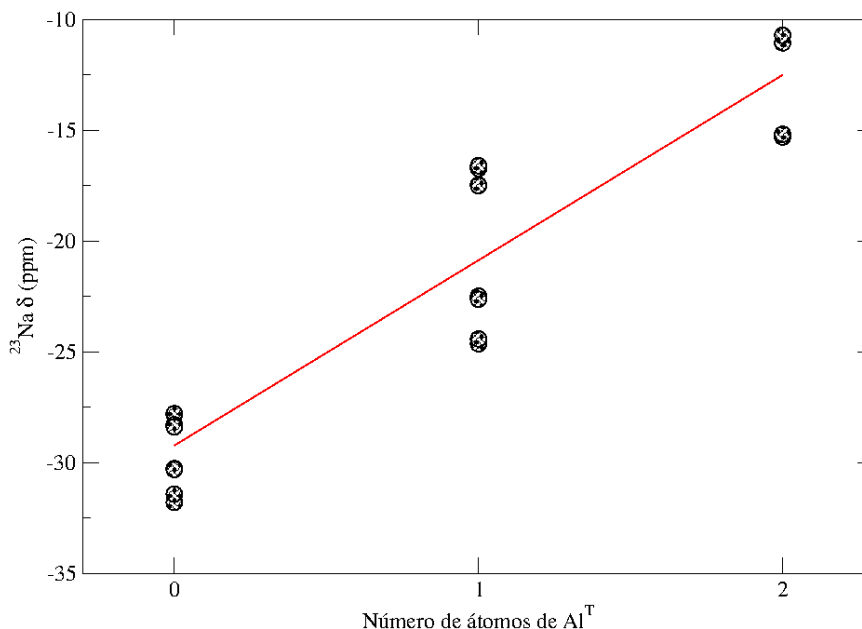
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As estruturas com somente substituição isomórfica de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  (M-M) demonstraram  $\delta_{iso}$  de  $^{23}\text{Na}$  consistentes entre eles mas distantes do valor experimental, como também obtido para a série M. As outras duas composições (A-A e A-M) mostraram deslocamentos químicos de  $^{23}\text{Na}$  mais consistentes com os valores obtidos experimentalmente, atribuído ao efeito da substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  no comportamento do cátion interlamelar  $\text{Na}^+$ .

Com a proximidade da carga o sódio é mais facilmente influenciado, e essa maior sensibilidade também pode ser justificada pela distribuição da carga negativa localizada sobre átomos de oxigênio na superfície de sílica, ligados aos átomos de Al que maximizam a interação do cátion interlamelar sódio com esses átomos de oxigênio. Consequentemente, deslocamentos químicos de  $^{23}\text{Na}$  menos negativos são observados a medida que o teor de átomos de  $\text{Al}^{3+}$  em coordenação tetraédrica aumenta, Figura 5.5.



Figura 5.5 – Deslocamentos químicos de  $^{23}\text{Na}$  calculados plotados em função do número de átomos de Al em coordenação tetraédrica na folha de sílica.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A relação observada é consistente com trabalhos experimentais que compreende  $\text{Na}^+$ -smectitas desidratadas. Sanz *et al.* (2015) investigaram a influência da carga interlamelar nos deslocamentos químicos por meio dos espectros de RMNES de  $^{23}\text{Na}$  e encontraram picos assimétricos largos que se deslocam de valores mais negativos para menos negativos à medida que o teor de alumínio na folha de sílica aumenta. Esse comportamento também foi observado por Kloprogge *et al.* (1992) para a beidelita, por L. Delevoye *et al.* (2003) em saponitas sintéticos. Os resultados obtidos em nossas simulações apresentam a mesma tendência reportada experimentalmente.

Ohkubo *et al.* (OHKUBO, 2006) têm usado a estrutura cristalina da montmorillonita para investigar a estrutura local dos íons  $\text{Na}^+$  neste composto usando experimentos de RMNES de  $^{23}\text{Na}$ . Um sinal amplo centrado em aproximadamente -14 ppm foi identificado no espectro obtido em um campo magnético de 7.07 T. Devido ao momento de quadrupolo ( $I=3/2$ ), o espectro de RMNES do  $^{23}\text{Na}$  é largo, dessa forma a interpretação do espectro envolve incertezas causadas pelo gradiente do campo elétrico dificultando a obtenção do deslocamento químico isotrópico.

A interpretação dos picos distintos resultou na suposição de que o cátion interlamelar  $\text{Na}^+$  estaria localizado nas cavidades hexagonais se comparado ao perfil do espectro da montmorillonita hidratada que possui picos mais finos e próximos a zero ppm. O cálculo do espectro de RMNES teórico pode contribuir para a exata atribuição dos diferentes picos, mostrando a configuração do núcleo que levou à aquele valor de deslocamento químico. Nesse sentido, três espectros de RMNES relativos a cada composição com  $q=1,0e$ , foram construídos com parâmetros obtidos teoricamente levando em conta o mesmo campo magnético reportado experimentalmente (7,07 T) (OHKUBO, 2006). A intensidade de cada estrutura presente em cada conjunto de estruturas que gera um espectro foi calculada baseado na distribuição de Boltzmann como feito por Ferreira *et al.* (FERREIRA, 2013) por meio da equação

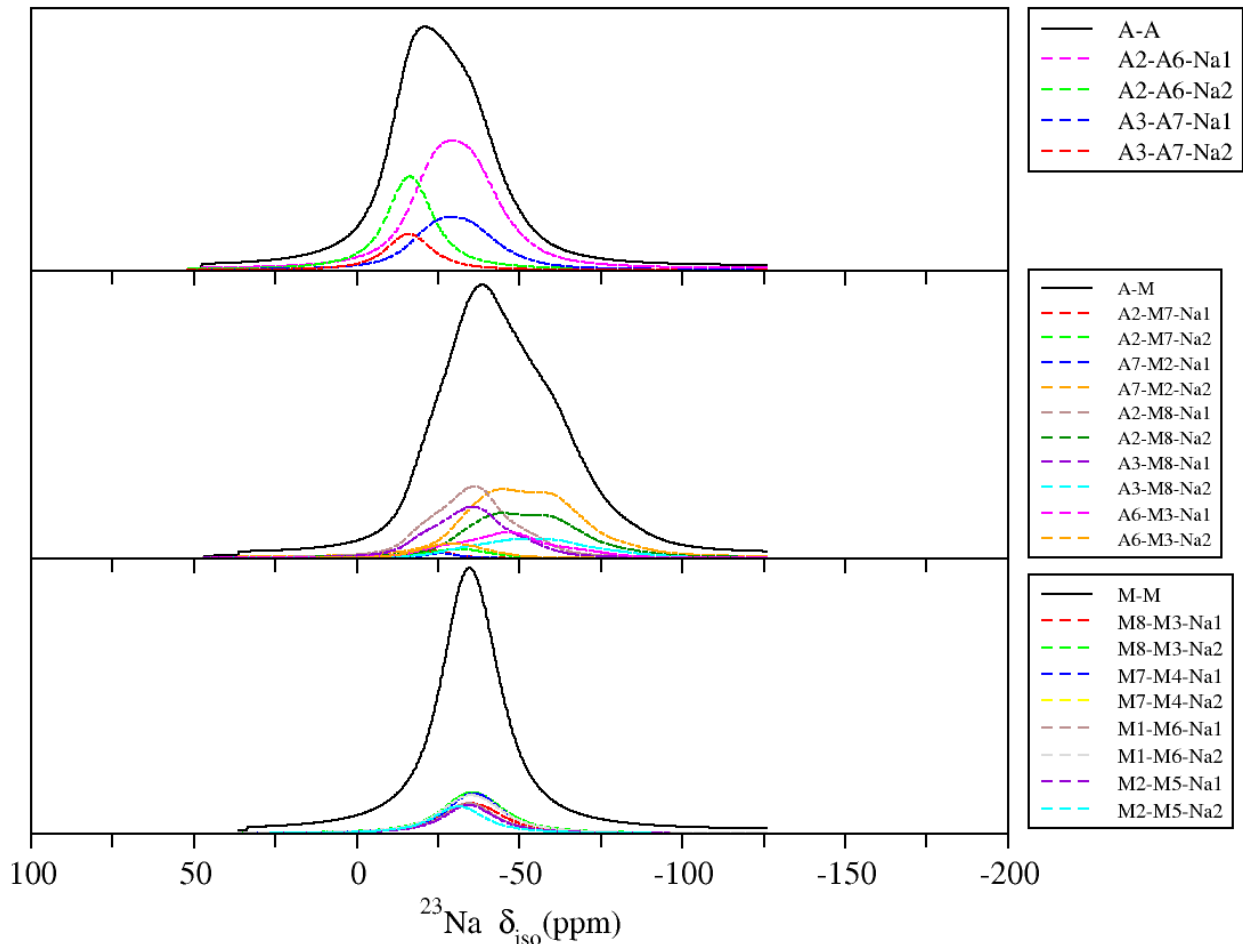
$$I = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum e^{-E_j/k_B T}} \quad . \quad \text{Os espectros de RMNES de } ^{23}\text{Na}$$

simulados para as composições A-A, A-M e M-M são mostrados na Figura 5.6. A linha em preto representa a soma de todas as contribuições individuais dos cátions  $\text{Na}^+$  (linhas coloridas) provenientes de cada estrutura contida na Tabela 5.5 para cada grupo em particular.

O centro do sinal observado nas composições A-M e M-M estão deslocados em relação ao espectro experimental. Os parâmetros calculados para as estruturas com somente substituições de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  não refletem o espectro experimental sozinhos, mas eles contribuem para a composição do espectro. O perfil da curva da composição A-A está em muito bom acordo com o obtido experimentalmente por Ohkubo *et al.* (2006), este perfil foi gerado a partir de estruturas com somente substituições na folha tetraédrica de Si.

O perfil de ressonância da Mt pode ser decomposto pela superposição dos diferentes picos que compõem o espectro, sendo o pico central referente à íons  $\text{Na}^+$  que são influenciados pela substituição isomórfica na folha tetraédrica e a abertura do pico sendo influenciada por um segundo sinal proveniente da localização da carga na folha de Al octaédrica, portanto valores de  $\delta_{\text{iso}}$  mais negativos. Além de permitir uma simulação eficiente do espectro do material real, os modelos propostos para a Mt podem ser vistos como uma boa fonte de dados a partir da qual é possível obter correlações entre a estrutura e os parâmetros espectrais de RMNES de  $^{23}\text{Na}$ .

Figura 5.6 – Espectros de RMNES de  $^{23}\text{Na}$  simulado no campo magnético de 7,07 T para a montmorillonita desidratada com diferentes composições.



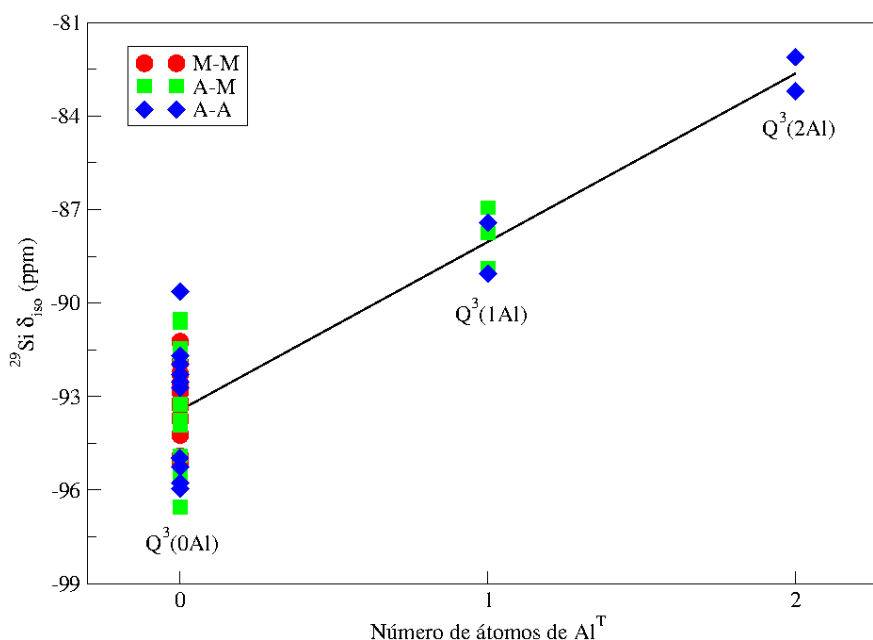
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

### 5.1.5 Avaliação dos cátions da lamela via RMNES de $^{29}\text{Si}$ , $^{27}\text{Al}$ , $^{25}\text{Mg}$ e $^1\text{H}$ .

Espectros de RMNES de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  foram simulados utilizando campos magnéticos de 9,4T e 19,9T respectivamente, adotados nos experimentos para as montmorillonitas naturais (CADARS, 2012). O espectro de RMNES de  $^{29}\text{Si}$  é usualmente formado por quatro tipos de componentes  $\text{Q}^3(\text{nAl})$  associados aos ambientes denotados  $\text{Q}^3(4\text{Si},0\text{Al})$ ,  $\text{Q}^3(3\text{Si},1\text{Al})$ ,  $\text{Q}^3(2\text{Si},2\text{Al})$  e  $\text{Q}^3(1\text{Si},3\text{Al})$  que estão diretamente relacionados ao número de átomos de Al em coordenação

tetraédrica na folha de sílica. Os parâmetros de RMNES de  $^{29}\text{Si}$  para as composições com  $q=1.0e$  apresentaram três principais intervalos de deslocamentos atribuídos aos ambientes  $Q^3(0\text{Al})$ ,  $Q^3(1\text{Al})$  e  $Q^3(2\text{Al})$ . O primeiro intervalo mostrou um valor central em torno de  $-93$  ppm, atribuído ao ambiente tetraédrico  $\text{SiO}_4$ , consistente com os deslocamentos químicos reportados para a esmectita natural ( $-91,1$  a  $-97$  ppm) (CADARS, 2012; SANZ, 2015). O segundo intervalo de  $\delta_{\text{iso}}$  foi identificado entre  $-86,9$  e  $-89,06$  ppm, centrado em  $-88$  ppm devido à presença de um átomo de Al na folha tetraédrica conectados via átomos de oxigênio aos átomos de Si, ambiente  $Q^3(1\text{Al})$ . Um terceiro tipo de ambiente químico foi identificado para a composição A-A em torno de  $-83$  ppm, relativo à existência de dois átomos de Al tetraédricos ligados aos átomos de oxigênio primeiros vizinhos dos átomos de Si na folha tetraédrica, ambiente  $Q^3(2\text{Al})$ . Figura 5.7 mostra a distribuição dos deslocamentos químicos de  $^{29}\text{Si}$  de acordo com o número de átomos de Al em coordenação tetraédrica ( $\text{Al}^{\text{T}}$ ) na estrutura.

Figura 5.7 – Dependência dos deslocamentos químicos de  $^{29}\text{Si}$  calculados com fração de átomos de alumínio em coordenação tetraédrica.

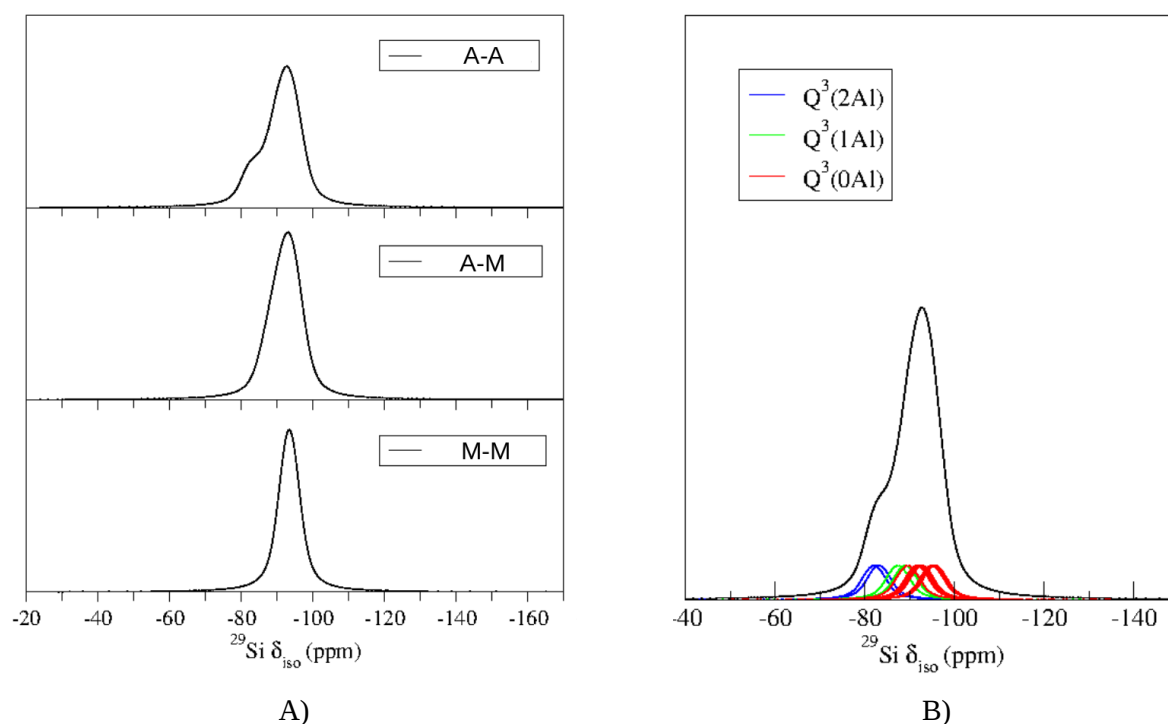


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

De modo geral, os deslocamentos químicos simulados encontrados para os diferentes ambientes químicos de silício estão em bom acordo com os dados reportados por SANZS *et al.* (2015), CADARS *et al.* (2012) e DELEVOYE *et al.* (2003), entre -91 a -97 ppm para o ambiente  $Q^3(0Al)$ , entre -87 a -91 para o ambiente  $Q^3(1Al)$  e entre -81 a -85 para o ambiente  $Q^3(2Al)$ .

O aumento no número de átomos de Al em coordenação tetraédrica não afeta severamente as espécies  $Q^3(0Al)$ , o perfil dos espectros apresentado na Figura 5.8A é basicamente o mesmo principalmente no que se refere ao pico principal em torno de -93 ppm. Os espectros de RMNES de  $^{29}Si$  simulados foram obtidos pelo somatório de todas as contribuições individuais calculadas para os átomos de Si nos modelos supracitados e a Figura 5.8B contém a deconvolução do espectro para a composição A-A em seus diferentes sinais.

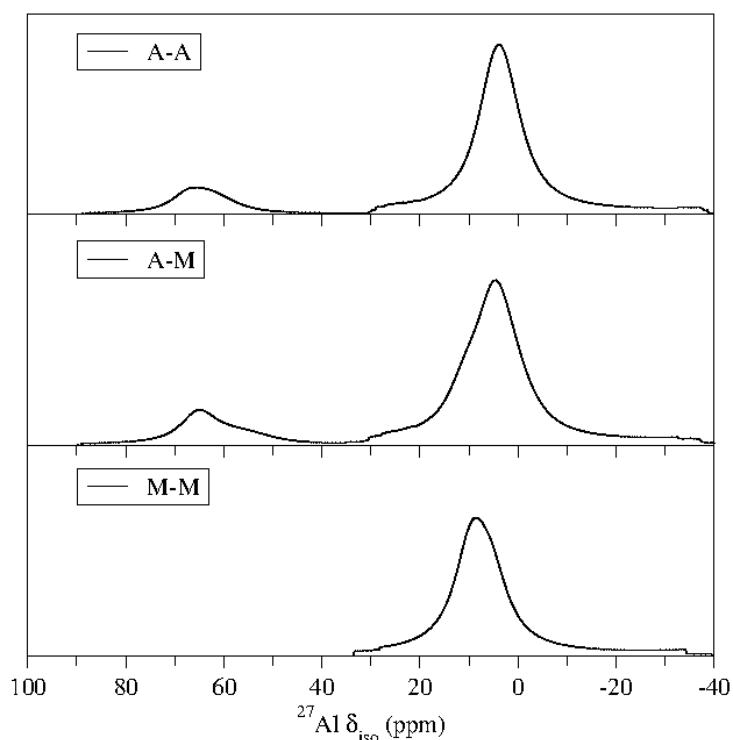
Figura 5.8 – (A) Espectros de RMNES de  $^{29}Si$  no campo magnético de 9,4 T das montmorillonitas desidratadas e em (B) a deconvolução do espectro correspondente à composição A-A em seus diferentes sinais.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os espectros de RMNES de  $^{27}\text{Al}$  simulados foram apresentados na Figura 5.9 e mostraram dois picos distintos para as composições A-A e A-M, sendo o pico principal localizado em aproximadamente 5 ppm devido aos átomos de Al hexa coordenados ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) na folha octaédrica de Al e um outro pico localizado em aproximadamente 68 ppm correspondente ao átomo de Al em coordenação tetraédrica na folha tetraédrica de Si. No espectro da composição M-M, há somente um pico, pois, nessa composição não há átomos de Al em sítios tetraédricos. Os ambientes químicos de  $^{27}\text{Al}$  são bastante consistentes com as atribuições experimentais aproximadamente em 5 e 70 ppm (CADARS, 2012).

Figura 5.9 – Espectros de RMNES de  $^{27}\text{Al}$  no campo magnético de 19,9 T para a montmorillonita desidratada com diferentes composições.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Em ambos os espectros de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  simulados a partir de cálculos DFT, os parâmetros foram satisfatoriamente modelados. De forma geral, analisando os dados de RMNES dos núcleos  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$ , percebemos que o número de átomos de  $\text{Si}^{4+}$  substituídos por  $\text{Al}^{3+}$  na folha tetraédrica influencia notoriamente o ambiente químico do sódio, visto que os deslocamentos

químicos do  $\text{Na}^+$  são transladados para valores menos negativos com o aumento do teor de  $\text{Al}^{\text{T}}$  (Al em coordenação tetraédrica).

A distribuição dos ambientes catiônicos nas lamelas também interfere nos parâmetros de RMNES dos núcleos  $^{25}\text{Mg}$  e  $^1\text{H}$ . A análise dos deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$  mostraram dois principais intervalos para  $\delta_{\text{iso}}$ , 1,90-2,6 ppm e 0,75-1,0 ppm, associados aos grupos OH entre átomos de Al na folha octaédrica (sítio Al-OH-Al) e aos sítios Al-OH-Mg, a hidroxila coordenada a um átomo de Mg e um de Al na folha octaédrica, respectivamente, em bom acordo com os valores experimentais (CADARS, 2012). Nossas simulações indicaram que os ambientes Mg-OH-Mg não devem existir, pois essas estruturas são menos estáveis do que as estruturas com os sítios Al-OH-Al e Mg-OH-Al, e os deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$  nesse ambiente aparecem em aproximadamente 0,6 ppm e não está presente no espectro experimental (CADARS, 2012).

Com a simulação dos parâmetros de RMNES de  $^{25}\text{Mg}$ , obtivemos um intervalo de  $\delta_{\text{iso}}$  entre -7 e -9,4 ppm atribuído ao ambiente Mg não adjacente a Mg na folha octaédrica, valor próximo ao relatado experimentalmente para o centro do pico,  $\sim$ -13,5 ppm (MACKENZIE, 1994). Por outro lado, Cadars *et al.* (CADARS, 2012) mostraram resultados bem diferentes dos obtidos experimentalmente para os diversos ambientes químicos de  $^{25}\text{Mg}$  na montmorillonita, com deslocamentos químicos na faixa de 26 a 66 ppm.

## 5.2 INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO-DESIDRATAÇÃO DA $\text{Na}^+$ -MONTMORILONITA

### 5.2.1 Construção dos modelos

Os modelos estruturais representativos da montmorillonita foram construídos baseados na fórmula simplificada reportada para esse composto,  $(M_{y/n}^{n+} \times m\text{H}_2\text{O})(\text{Al}_{4-y}^{3+}\text{Mg}_y^{2+})(\text{Si}_8^{4+})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . Nestes modelos, somente uma substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  foi feita na folha octaédrica gerando uma carga negativa de -1,0e por célula unitária

$[O_{20}(OH)_4]$ , que foi contrabalaneada pelo contraíon  $Na^+$  hidratado. A fórmula geral resultante é  $(Na^+ \times mH_2O)(Al_3^{3+}Mg^{2+})(Si_8^{4+})O_{20}(OH)_4$ , em que 'm' é o número de moléculas de água hidratando o cátion intercalado.

Esses materiais têm a capacidade de se expandir pela incorporação de um grande número de moléculas de água e a caracterização da quantidade de água é feita experimentalmente por difração de raios X por policristais por meio da medida do espaçamento basal (FERRAGE, 2005). A distância basal ( $d_{001}$ ) fica então dependente do tipo de cátion intercalado, conseqüentemente de suas energia de hidratação, da carga na lamela, e principalmente da quantidade de água na região interlamelar, estando entre 11,2 e 12,7Å para uma lamela de água; entre 15,0 e 15,8Å para duas; entre 18 e 19Å para três lamelas de água e em aproximadamente 10Å para a montmorilonita anidra (FERRAGE, 2005; CASES, 1992; SATO, 1992). Entretanto o número, a conformação das moléculas de água na estrutura, como ocorre a formação dessas camadas de água, a interações responsáveis pela estabilização da estrutura, permanecem um tema de intensa discussão na literatura já que são responsáveis pela propriedade de retenção de grande quantidade de água e poluentes.

Neste sentido, três modelos foram utilizados: (1)  $m=0$ , nomeado de  $Na^+(0H_2O)-0L-Mt$ , que corresponde ao material desidratado; (2)  $m=4$ , nomeado  $Na^+(4H_2O)-1L-Mt$ , relativo ao contraíon coordenado à quatro moléculas de água resultando em uma lamela de água (1L); (3)  $m=12$ , nomeado de  $Na^+(12H_2O)-2L-Mt$ , material com duas camadas de água (2L) em que seis moléculas de água estão coordenadas octaedralmente ao cátion e as outras seis estão interagindo com a lamela e com as moléculas de água coordenadas por ligação de hidrogênio.

### 5.2.2 Análise estrutural da Montmorilonita com diferentes graus de hidratação

As interações responsáveis pela coesão das lamelas TOT da montmorilonita são principalmente eletrostáticas, polarização e interação de dispersão (VOORA, 2011). Sabe-se de trabalhos anteriores, que o potencial de troca e correlação do tipo GGA-PBE e a base do tipo ondas planas não constituem uma metodologia apropriada para a predição da estrutura de minerais



argilosos de lamelas neutras, nos quais as interações não-ligantes são dominantes no empilhamento das lamelas (TUNEGA, 2012).

Para as montmorilonitas foi avaliada a necessidade da utilização das interações de dispersão na caracterização estrutural do material desidratado e foi mostrada boa concordância entre os parâmetros teóricos e experimentais já com a utilização do PBE (SHE, 2013; VOORA, 2011). Nesta etapa do trabalho foram avaliadas distintas aproximações para os funcionais de troca e correlação, PBE, DFT-D2, VDW-DF e PBEsol, com o intuito de descrever de forma acurada os diferentes tipos de interação advindas da intercalação de cátions hidratados no espaço interlamelar, característicos desse tipo de material.

Os valores de espaçamento basal e outros parâmetros estruturais das células unitárias otimizadas estão apresentados na Tabela 5.6, além de resultados experimentais e parâmetros de rede simulados por meio de cálculos DFT extraídos dos trabalhos de Li *et al.* (2016), Voora, *et al.* (2011), Berghout *et al.* (2010) e Chatterjee *et al.* (1998).

Espera-se que as ligações de hidrogênio e as interações de van der Waals sejam as contribuições dominantes para a coesão de materiais com estrutura lamelar. Neste caso, os funcionais de troca e correlação que incluem correções para a descrição das interações de longo alcance consistem em uma boa alternativa na tentativa de melhorar a qualidade dos resultados em relação aos métodos DFT puros. A inclusão de interações de dispersão tem pouco efeito nos ângulos e nos parâmetros  $a$  e  $b$  que são dominados principalmente por fortes ligações covalentes polares. Todos os métodos descrevem muito bem os parâmetros da rede nos eixos,  $a$  e  $b$ . O método vdW-DF mostrou os maiores desvios nesses parâmetros com erros de cerca de 2,9% e 1,2%, respectivamente. Os ângulos da rede desviaram ligeiramente de  $90^\circ$  em todos os casos e os maiores desvios foram encontrados para  $\beta$ , que atingiu o valor de  $94^\circ$  nos modelos representativos do material desidratado. Estes resultados estão em bom acordo com Voora *et al.*, (2011) que analisaram o efeito da inclusão das correções de dispersão no cálculo da estrutura da pirofilita e da Mt desidratada com diferentes cátions interlamelares, e com Tunega *et al.* (2012) que realizaram essa mesma análise para materiais argilosos com lamelas neutras, no caso, pirofilita, lizardite, caulinita e talco.

Tabela 5.6 – Parâmetros estruturais,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  em angstrom,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  em graus, calculados e experimentais, para a Mt usando diferentes funcionas de troca e correlação.

Modelos	Método	$a$	$b$	$d_{001}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Na <sup>+</sup> (0H <sub>2</sub> O)-0L	PBE	5,26	9,06	10,00	90	93	90
	DFT-D2	5,23	8,99	9,51	90	94	90
	vdW-DF	5,30	9,10	9,79	90	94	90
	PBEsol	5,22	8,99	9,79	90	93	90
	<sup>a</sup> PW91	5,24	9,08	10,24	89,6	98,7	90
	<sup>b</sup> BP	5,16	8,95	10,17	-	-	-
	<sup>c</sup> PBE	5,25	9,09	9,83	-	-	-
	<sup>c,d</sup> DFT-D2	5,23	9,07	9,32; 9,44	-	-	-
	<sup>e,f,g</sup> Exp	5,18	8,97-9,01	9,55-10,02	90	90	90
Na <sup>+</sup> (4H <sub>2</sub> O)-1L	PBE	5,29	9,05	12,58	90	90	90
	DFT-D2	5,25	9,01	12,33	90	92	90
	VdW-DF	5,33	9,09	12,62	90	93	90
	PBEsol	5,23	9,03	12,39	90	93	90
	<sup>a</sup> PW91	5,23	9,08	12,43	90	98	90
	<sup>b</sup> Bb	-	-	12,51	-	-	-
	<sup>e,f,g</sup> Exp	5,18	8,97-9,01	12,3-12,7	90	90	90
Na <sup>+</sup> (12H <sub>2</sub> O)-2L	PBE	5,28	9,08	15,94	91	91	90
	DFT-D2	5,24	9,03	15,51	91	92	90
	VdW-DF	5,30	9,18	15,91	90	91	90
	PBEsol	5,19	9,07	16,16	91	87	90
	<sup>e,f,g</sup> Exp	5,18	8,97-9,01	15,22-15,81	90	90	90

Nota: Referências - <sup>a</sup>BERGHOUT, 2010; <sup>b</sup>CHATTERJEE, 2004; <sup>c</sup>VOORA, 2011; <sup>d</sup>LI, 2016; <sup>e</sup>VIANI, 2012; <sup>f</sup>BÉREND, 1995; <sup>g</sup>FERRAGE, 2005.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

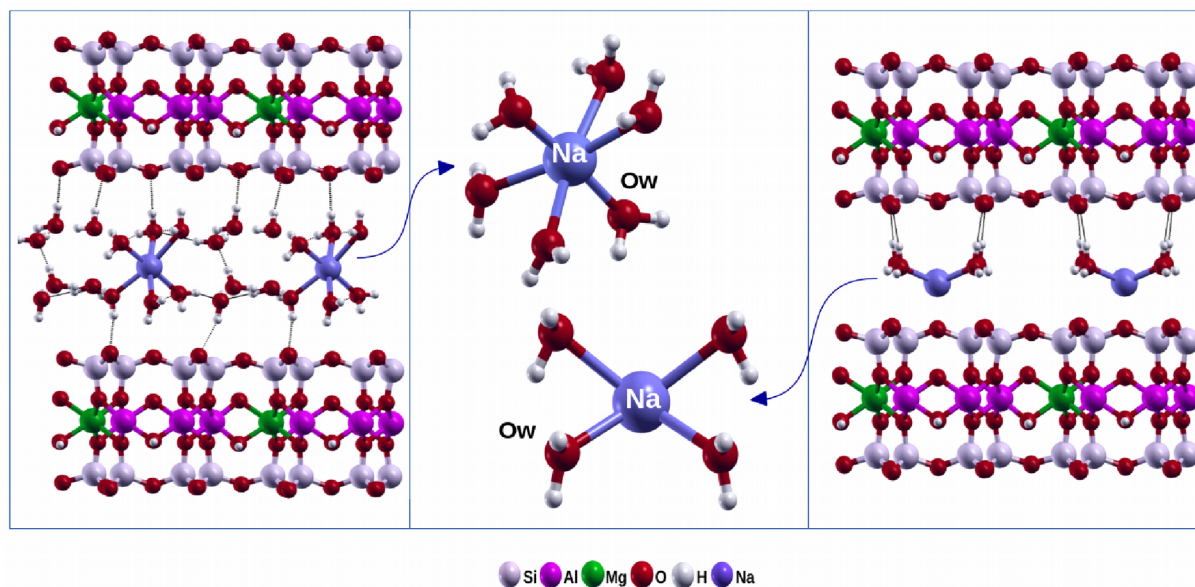
Os resultados mostrados nos trabalhos de Chatterjee *et al.*, (2004) e Berghout *et al.*, (2010) para o material seco, usando os funcionais Becke-Perdew (BP) e PW91, respectivamente, são semelhantes aos resultados encontrados neste trabalho para os parâmetros  $a$  e  $b$ , em

contrapartida, para o parâmetro  $c$  mostram erros maiores, em torno de 2,2% e 1,5% respectivamente. Avaliando os resultados de Voora *et al.* (2011) usando métodos PBE e DFT-D2 para  $\text{Na}^+$ -Mt desidratada, pode-se notar que os resultados do método DFT-D2 estão em melhor acordo com o intervalo de  $d_{001}$  reportados experimentalmente.

Os métodos DFT padrão às vezes não conseguem descrever bem interações ao longo da direção do empilhamento das lamelas, onde ligações de hidrogênio normalmente são formadas, superestimando o espaçamento basal (VOORA, 2011). Os métodos DFT-D2 e vdW-DF, foram propostos para corrigir os métodos DFT padrão quanto as interações de dispersão, já o PBEsol foi desenvolvido com o objetivo de melhorar a descrição da coesão em sólidos. Os resultados mostram uma redução significativa do comprimento do vector  $c$  para cálculos utilizando o método DFT-D2. Os valores de espaçamento basal obtidos com o método PBE são ligeiramente maiores do que os valores experimentais para a estrutura  $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-2L-Mt}$  com um erro de 0,8%. No entanto, como a determinação experimental de  $d_{001}$  tem uma precisão limitada devido à coexistência de diferentes estados de hidratação, (Sato *et al.*, 1992), boa concordância entre valores calculados e experimentais foi verificada para todas as aproximações adotadas, embora o método DFT-D2 tenha mostrado dados ligeiramente mais precisos. Os cálculos feitos para o material com uma camada de água, mostram bons resultados estruturais independente do funcional utilizado.

Na Figura 5.10 pode-se visualizar a estrutura otimizada com duas camadas de água [ $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-2L}$ ] e coordenação octaédrica do contraíon e a estrutura representativa do composto com uma camada de água [ $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})\text{-1L}$ ] com o cátion  $\text{Na}^+$  em geometria plana. Para todos os métodos, aproximadamente as mesmas conformações foram observadas, houve apenas variações nas distâncias entre os íons sódio e as moléculas de água.

Figura 5.10 – Estruturas  $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})\text{-1L-Mt}$  e  $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})\text{-1L-Mt}$  vista do plano  $bc$  e as esferas de hidratação octaédrica e plana dos íons  $\text{Na}^+$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Tabela 5.7 resume os comprimentos de ligação médios, exceto as ligações de hidrogênio, obtidas por cada um dos métodos em estudo. As distâncias foram coletadas entre os cátions das lamelas (Si, Al e Mg) e átomos de oxigênio,  $O_a$  (oxigênio apical) que representa o oxigênio do tetraedro  $\text{SiO}_4$  na folha T,  $O_b$  é relativo aos átomos de oxigênio na folha octaédrica e  $O_h$  representa os átomos de oxigênio provenientes dos grupos OH. As distâncias entre os cátions  $\text{Na}^+$  e os átomos de oxigênio das moléculas de água ( $O_w$ ) também foram computadas de acordo com a Figura 5.10. Para comparação, foram incluídas outras simulações DFT e resultados experimentais.

Tabela 5.7 – Comprimentos de ligação médios (Å) relativos aos modelos utilizados para descrever a estrutura da montmorilonita, Na<sup>+</sup>(0H<sub>2</sub>O)-0L, Na<sup>+</sup>(4H<sub>2</sub>O)-1L e Na<sup>+</sup>(12H<sub>2</sub>O)-2L com diferentes aproximações para o funcional de troca e correlação. Dados experimentais e outros dados teóricos também foram apresentados para comparação.

Tipo	PBE	DFT- D2	vdW- DF	PBE sol	PBE	DFT- D2	vdW- DF	PBEs ol	PBE	DFT- D2	vdW- DF	PBE sol	Sim.	Exp.
	Na <sup>+</sup> -(0H <sub>2</sub> O)-0L			Na <sup>+</sup> -(4H <sub>2</sub> O)-1L				Na <sup>+</sup> -(12H <sub>2</sub> O)-2L						
Si-O <sub>b</sub>	1,63	1,63	1,63	1,62	1,63	1,62	1,63	1,62	1,63	1,62	1,63	1,62	1,61 <sup>a,b</sup>	1,63 <sup>a</sup>
Si-O <sub>a</sub>	1,64	1,63	1,64	1,63	1,64	1,63	1,65	1,63	1,64	1,63	1,65	1,62	1,63 <sup>b</sup>	1,65 <sup>c</sup>
Mg-O <sub>a</sub>	2,09	2,08	2,12	2,08	2,09	2,08	2,12	2,07	2,09	2,08	2,12	2,08	-	-
Al-O <sub>a</sub>	1,96	1,95	1,97	1,94	1,96	1,95	1,97	1,94	1,96	1,95	1,98	1,94	1,92 <sup>b</sup>	1,94 <sup>c</sup>
Mg-O <sub>h</sub>	2,07	2,06	2,10	2,05	2,07	2,07	2,10	2,06	2,08	2,07	2,11	2,07	-	-
Al-O <sub>h</sub>	1,93	1,93	1,95	1,92	1,92	1,92	1,94	1,91	1,92	1,92	1,94	1,91	-	1,96 <sup>d</sup>
AlO-H	0,97	0,97	0,97	0,98	0,97	0,97	0,97	0,98	0,97	0,97	0,97	0,98	0,97 <sup>b</sup>	0,97 <sup>e</sup>
MgO-H	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	-	-
Na-O <sub>w</sub>	-	-	-	-	2,45	2,45	2,43	2,42	2,49	2,48	2,45	3,00	-	-

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As distâncias entre os contraíons Na<sup>+</sup> e os átomos de oxigênio das moléculas de água são ligeiramente diferentes no composto Na<sup>+</sup>-(12H<sub>2</sub>O)-2L. O método PBEsol mostra bons resultados estruturais para os modelos Na<sup>+</sup>(0H<sub>2</sub>O)-0L e Na<sup>+</sup>(4H<sub>2</sub>O)-1L, todavia para a estrutura Na<sup>+</sup>(12H<sub>2</sub>O)-2L-Mt este método não descreve bem o espaçamento basal. As distâncias Na-O<sub>w</sub> também são muito diferentes das distâncias calculadas com os outros métodos e o ambiente do cátion interlamelar Na<sup>+</sup> não é o mesmo. Em geral, o acordo com os valores experimentais é muito bom para todos os métodos avaliados e, como esperado, a correção de dispersão tem menor efeito nos comprimentos de ligação dentro das lamelas da argila.

De acordo com a IUPAC a ligação de hidrogênio (H) é definida como “uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou um fragmento de uma molécula X-H no qual X é mais eletronegativo do que H, e um átomo ou um grupo de átomos na mesma ou numa molécula diferente, no qual há evidência de formação de ligação”. Uma ligação de hidrogênio típica é descrita como  $X-H \cdots Y-Z$ , onde os três pontos denotam a ligação.  $X-H$  representa a parte doadora. O receptor deve ser um átomo ou um ânion Y, ou um fragmento ou uma molécula

$Y-Z$ , onde  $Y$  é ligado a  $Z$ . Em alguns casos  $X$  e  $Y$  são o mesmo (ARUNAN, 2011). As ligações de hidrogênio podem ser divididas em três grandes categorias: ligações de hidrogênio fortes, moderadas e fracas. De acordo com essa divisão, os comprimentos de ligação de hidrogênio ( $H\cdots O$ ) estão classificados em três intervalos respectivamente, 1,2 – 1,5 Å; 1,5 – 2,2 Å e 2,2 – 3,2 Å (STEED, 2007). Os comprimentos das ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água presentes na região interlamelar e as lamelas e entre uma molécula de água com a outra para os modelos da Mt hidratada foram apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Comprimentos de ligação de hidrogênio (Å) extraídos dos modelos  $Na^+(4H_2O)$ -1L e  $Na^+(12H_2O)$ -2L simulados com diferentes métodos.

Ligação	$Na^+(4H_2O)$ -1L				$Na^+(12H_2O)$ -2L			
	PBE	DFT-D2	vdW-DF	PBEsol	PBE	DFT-D2	vdW-DF	PBEsol
$H_w\cdots OSi^U$	1,92-2,03	1,87-1,95	1,96-2,08	1,84-1,92	1,99-2,28	1,92-2,08	2,11-2,43	1,90-2,47
$H_w\cdots OSi^L$	2,54-2,71	2,40-2,55	2,50-2,69	2,47-2,64	2,04-2,51	1,91-2,29	1,99-2,39	1,77-2,02
$H_w\cdots O_w$	1,75-1,77	1,73-1,75	1,79-1,81	1,71-1,73	1,61-2,00	1,55-1,96	1,75-2,06	1,60-2,08

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

$H_w\cdots OSi^L$  and  $H_w\cdots OSi^U$  correspondem a interações entre os átomos de hidrogênio ( $H_w$ ) das moléculas de água e os átomos de oxigênio das superfícies internas de sílica, inferior (L) e superior (U) respectivamente.  $H_w\cdots H_w$  corresponde às ligações de hidrogênio entre as moléculas de água hexacoordenadas ao contraíon  $Na^+$  e as outras moléculas de água presentes no espaço interlamelar. As interações entre as diferentes moléculas de água são de caráter moderado, já as interações entre as moléculas de água e as lamelas são de caráter moderado a fraco variando de 1,77 a 2,71 Å. O método DFT-D2 apresentou os menores intervalos para as ligações de hidrogênio o que justifica a contração observada no valor do parâmetro  $c$ . Os comprimentos de ligação computados para  $H_w\cdots OSi$  estão entre 1,99 e 2,51 para PBE e entre 1,91 e 2,29 para DFT-D2, como o DFT-D2 usa correções para as interações de dispersão, consegue descrever acuradamente as interações de longo alcance.

### 5.2.3 Cálculo de transferência de densidade de carga

É esperado que o espaçamento entre as lamelas varie de acordo com o tamanho do raio do cátion intercalado, com a orientação e posição de equilíbrio das espécies intercaladas e as interações intermoleculares que podem existir entre os cátions e as lamelas, entre os cátions e as moléculas de água, entre as próprias moléculas de água e entre as lamelas e as moléculas de água. A investigação estrutural mostrou que a interação entre as moléculas de água e as lamelas são mais fracas do que a interação das moléculas de água umas com as outras. Na ligação de hidrogênio existe uma apreciável transferência de carga, de modo que é possível investigar qualitativamente a sua presença com o cálculo de diferença de densidade de carga.

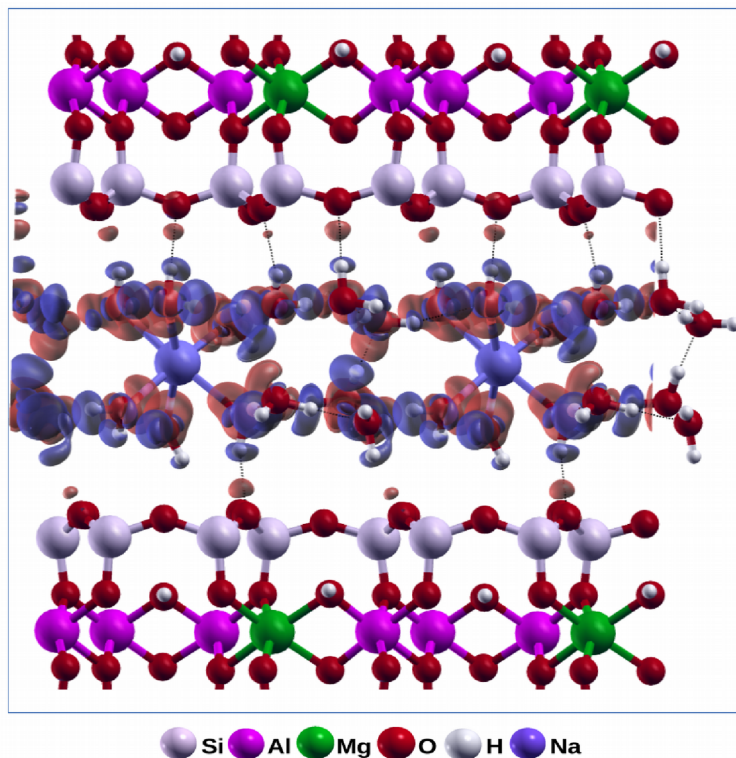
A diferença de densidade de carga mostrada na Figura 5.11 foi calculada através da seguinte equação:

$$\Delta\rho = \rho_{[Na^+(12H_2O)-Mt]}(\vec{r}) - (\rho_{[Lamela]} - \rho_{[Na^+]}) - \sum_{i=1}^{12} \rho_{[H_2O]_i}(\vec{r}) \quad (\text{equação 5.3})$$

Em que  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade de carga na interface entre íons intercalados, moléculas de água e superfícies internas de sílica,  $\rho_{Na^+(12H_2O)-Mt}(\vec{r})$  é densidade da montmorillonita estudada,

$\rho_{Lamela}(\vec{r})$  é a densidade da lamela,  $\rho_{Na^+}(\vec{r})$  é a densidade do contraíon  $Na^+$  e  $\sum_{i=1}^{12} \rho_{[H_2O]_i}(\vec{r})$  é o somatório da densidade de cada molécula de água presente na região interlamelar. Na Figura 5.11 as regiões em vermelho indicam o acúmulo de densidade de carga eletrônica enquanto as regiões em azul representam a diminuição da densidade de carga eletrônica em que  $\Delta\rho$  assume valores de -0,0030 e 0,0030 elétron/Bohr<sup>3</sup>.

Figura 5.11 – Diferença de densidade de carga eletrônica para a estrutura  $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-2L-Mt}$  evidenciando as interações intermoleculares entre as espécies intercaladas e as lamelas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As interações entre as moléculas de água e os cátions, e entre as diferentes moléculas de água são mais fortes que as interações entre as moléculas de água e as superfícies internas de sílica superior e inferior. Na primeira esfera de coordenação, o contraíon  $\text{Na}^+$  tem seis moléculas de água em geometria octaédrica que interagem fortemente com o cátion, as outras seis moléculas de água interagem com as moléculas de água coordenadas através de ligações de hidrogênio. O comprimento das ligações  $\text{H}_w \cdots \text{O}_w$  está na faixa entre 1,55 e 1,96 Å e as interações são consideradas de caráter moderado, portanto percebe-se intensa troca de densidade de carga nessa região. As moléculas de água mostram uma forte tendência para a formação de uma rede intermolecular de ligações de hidrogênio. Por outro lado, uma pequena transferência de carga entre as moléculas de água e as superfícies internas de sílica pode ser observada na estrutura da Mt, o que



é um indicativo de ligações de hidrogênio fracas. Essa tendência é responsável pela contração do espaçamento basal ao se utilizar o método DFT-D2 comparado ao PBE.

#### 5.2.4 Análise estrutural via RMNES de $^{23}\text{Na}$

A ausência de moléculas de água simplesmente leva a uma significativa contração na direção do eixo *c* e a uma mudança no ambiente químico do contraíon. Como amplamente discutido no capítulo anterior, os íons  $\text{Na}^+$  na Mt desidratada ocupam sítios com estrutura diferente dos sítios ocupados no material hidratado, os cátions interlamelares estão próximos à superfície inferior de sílica e interagem fortemente com três átomos de oxigênio do anel de seis membros (SOR). Essa diferença no posicionamento do contraíon resulta em diferentes deslocamentos químicos de  $^{23}\text{Na}$  como pode ser visualizado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Comparação entre os parâmetros espectrais de RMNES de  $^{23}\text{Na}$  da Mt calculados e experimentais.

Modelos	Método	$\delta_{\text{iso}}$ / ppm	$C_Q$ / MHz	$\eta$
$\text{Na}^+(0\text{H}_2\text{O})-0\text{L}$	PBE	-30,80	2,74	0,218
	DFT-D2	-22,49	3,23	0,316
	<sup>a</sup> Exp	-14 a -22	1,5	--
$\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})-1\text{L}$	PBE	-5,8	3,05	0,430
	DFT-D2	-2,37	2,97	0,215
	<sup>a</sup> Exp	-4,3	3,5	--
$\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})-2\text{L}$	PBE	-0,93	2,26	0,257
	DFT-D2	2,81	1,98	0,669
	<sup>a</sup> Exp	-1,8	0,8	--

Nota: Referência - <sup>a</sup>OHKUBO, 2004

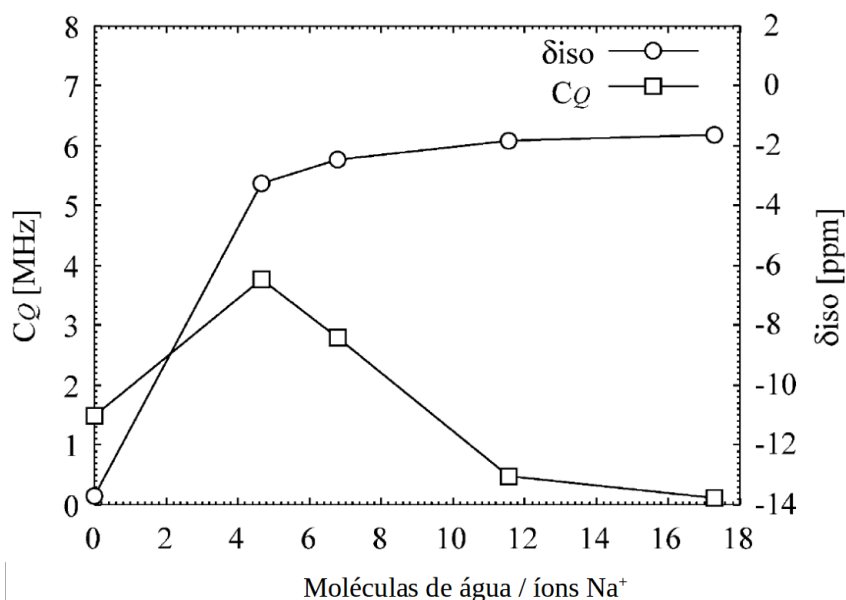
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O ambiente químico do sódio na estrutura da Mt hidratada torna-se mais simétrico a medida que o grau de hidratação aumenta, resultando em deslocamentos químicos próximos a zero normalmente encontrados para estruturas que são usadas como referência primária nos experimentos de RMNES, que no caso do núcleo de  $^{23}\text{Na}$  usa-se o NaCl aquoso. A simulação dos parâmetros de RMN de  $^{23}\text{Na}$  mostram bom acordo com experimentos de Ohkubo *et al.*(2004) para ambas as metodologias utilizadas.

Koller *et al.*, (1992) calcularam os valores de  $C_Q$  para diferentes conformações do átomo de sódio ligado a átomos de oxigênio. Por meio desta análise demonstraram que estruturas com quatro ou seis átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação do sódio em uma configuração plana apresentam valores maiores de  $C_Q$  quando comparados ao átomo de sódio em geometria octaédrica ou tetraédrica que apresentam valores de  $C_Q$  em torno de zero. Resultados de  $^{23}\text{Na}$  RMNES obtidos por Ohkubo *et al.*, (2004) para a montmorilonita apresentaram a mesma tendência observada por Koller *et al.*, para os valores de  $C_Q$ . A medida que o grau de hidratação do contraíon aumenta menores valores para a  $C_Q$  foram observados, em torno de 4 MHz para a estrutura com cátion interlamelar e as moléculas de água em geometria plana até aproximadamente 0,8 MHz para a estrutura com elevado grau de hidratação, como pode ser observado na Figura 5.12. Os valores de  $\delta_{\text{iso}}$  são aproximadamente constantes em todas as amostras exceto para o material desidratado.

As simulações de  $^{23}\text{Na}$  RMNES demonstraram que os parâmetros obtidos para a estrutura da Mt com uma camada de água e o contraíon coordenado a quatro moléculas de água resultando em uma geometria plana e a estrutura da Mt com duas camadas de água e o contraíon formando uma geometria octaédrica com as moléculas de água estão em excelente acordo com o experimento de Ohkubo *et al.*, e simulações de Koller *et al.*. Esses resultados, portanto, sugerem a existência de ambas as estruturas.

Figura 5.12 – Deslocamentos químicos isotrópicos de  $^{23}\text{Na}$  e constantes de acoplamento quadrupolar de  $^{23}\text{Na}$  calculadas a partir de medições de RMNES versus [moléculas de água]/[íons Na].



Nota: Figura adaptada de Ohkubo *et al.*, 2004

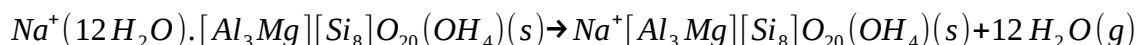
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

### 5.2.5 Análise termodinâmica do processo de desidratação da montmorilonita

Embora as montmorilonitas apresentem moléculas de água em sua estrutura cristalina, é possível obtê-las anidras através de seu tratamento térmico (FÖLDVÁRI, 2011). As moléculas de água são removidas à temperatura moderada, menor que 135°C, mas devido a propriedade de expansão tão característica desses materiais, eles se reidratam absorvendo moléculas de água do ar ou de soluções. A presença de moléculas de água é bem vista, uma vez que elas contribuem para a estabilidade da estrutura lamelar via ligações de hidrogênio e para uma série de aplicações principalmente no que tange a captura de poluentes por meio da troca-catiônica, atividade catalítica entre outras.

A simulação computacional pode ser utilizada para compreender o sistema água-argila à nível microscópico e auxiliar na interpretação dos resultados experimentais. Para o estudo termodinâmico do processo de desidratação da Mt, foram obtidas a partir dos cálculos de fônons, as frequências vibracionais de cada estrutura e da molécula de água gás. O funcional PBE, com e sem correções de dispersão, foi empregado com a finalidade de avaliar se ambas as metodologias são consistentes na descrição da temperatura referente à perda das moléculas de água de hidratação.

O número total de moléculas de água na montmorilonita varia dependendo das condições do ambiente tais como temperatura e pressão externa, portanto para avaliar a influência da temperatura no processo de desidratação, investigou-se a variação da energia livre de Gibbs para a reação abaixo, no intervalo de temperatura de 0 a 200°C e 1 atm.



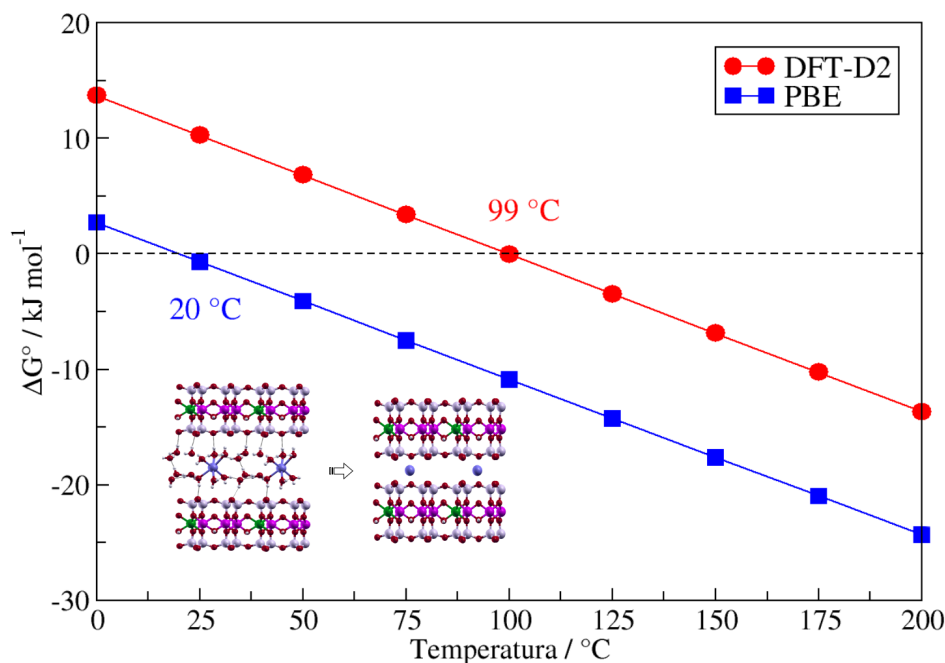
A energia livre de Gibbs foi calculada por meio da equação 5.4:

$$\Delta G = [(G_{\text{desid}} + mG_{H_2O}) - G_{\text{Mt-hyd}}] / m \quad (\text{equação 5.4})$$

em que  $G_{\text{desid}}$  e  $G_{\text{hyd}}$  são as energias livre de Gibbs calculadas para a Mt anidra e hidratada, respectivamente e 'm' o número de moléculas de água. A contribuição vibracional para a entropia, para a energia interna e a energia de ponto zero (ZPE) puderam ser previstas. Lembrando que  $H^\circ = E_{\text{ele}} + ZPE + E_{\text{vib}}(T)$  para os sólidos e  $H^\circ = E_{\text{ele}} + ZPE + E_{\text{vib}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + E_{\text{trans}}(T) + pV$  para a molécula de água. A partir desta análise, a temperatura em que a reação torna-se termodinamicamente favorável pôde ser identificada.

As variações da energia livre de Gibbs, apresentadas na Figura 5.13, são positivas a baixa temperatura, mostrando que a reação não é espontânea nestas condições. Este resultado é coerente com o fato de que, a temperatura ambiente, estes materiais são encontrados nas suas formas hidratadas. Os cálculos mostraram que há uma relação linear entre a energia livre de Gibbs e a temperatura e, como esperado, com o aumento da temperatura a forma desidratada torna-se a mais estável para estes minerais.

Figura 5.13 – Variação da energia livre de Gibbs do processo de desidratação da  $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-2L-Mt}$  em função da temperatura.



Nota: O  $\Delta G^\circ$  está normalizado por molécula de água.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A temperatura mínima necessária para se obter a desidratação completa da  $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-2L-Mt}$  foi atingida em 20°C com o método PBE e 99°C com o método DFT-D2. Os resultados experimentais provenientes da análise termogravimétrica e análise térmica diferencial mostram quatro regiões principais de perda de massa para Mt saturada com cátions  $\text{Na}^+$  e a primeira delas está relacionada ao processo de desidratação. Na região 1, a primeira reação térmica (faixa de temperatura 23-150°C) resultou em perda de massa de 18,28%, correspondente a um pico endotérmico centrado em torno de 100°C (TAJEDDINE, 2015) que pode refletir em moléculas de água com diferentes forças de ligação para a estrutura. Este processo pode ser atribuído à desidratação da superfície externa e do espaço intercalar das montmorilonitas (TAJEDDINE, 2015; COSTA, 2013; FÖLDVÁRI, 2011). Neste sentido os resultados obtidos com o método DFT-D2 estão em excelente acordo com as medidas experimentais, por outro lado o método PBE mostrou um valor para a temperatura de equilíbrio muito abaixo da temperatura reportada experimentalmente para a saída das moléculas de água da estrutura. Esses resultados discrepantes

podem ser atribuídos principalmente à deficiência apresentada pelos métodos DFT puros em descrever interações de longo alcance, responsáveis nesse material pela coesão entre as lamelas, o que também pode justificar a obtenção de valores tão diferentes para a temperatura de desidratação entre os métodos utilizados. Com o intuito de melhor avaliar essas diferenças na Tabela 5.10 são mostrados os potenciais termodinâmicos obtidos com os dois métodos.

Tabela 5.10 – Potenciais termodinâmicos obtidos com os métodos PBE e DFT-D2 para a reação de desidratação da  $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-2L-Mt}$ . As variações de energia e entropia então em  $\text{kJ mol}^{-1}$  e  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , respectivamente.

T / °C	Método	$\Delta E_{\text{ele}}$	$\Delta U^\circ$	$\Delta H^\circ$	$\Delta ZPE$	$\Delta E_{\text{vib}}$	$\Delta S^\circ$	$-T\Delta S^\circ$
25	DFT-D2	58,4	49,1	51,3	-10,9	3,9	0,138	-41,1
	PBE	47,2	37,7	39,9	-10,9	3,7	0,136	-40,5
	$\Delta$	11,2	11,4	11,4	0	0,2	0,02	0,6
150	DFT-D2	58,4	47,2	50,7	-10,9	3,3	0,136	-57,5
	PBE	47,2	35,8	39,2	-10,9	3,1	0,135	-57,1
	$\Delta$	11,2	11,4	11,5	0	0,2	0,01	0,4

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

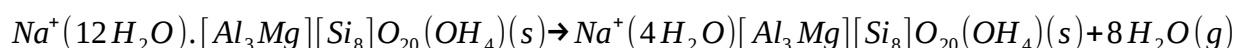
Os resultados apresentados na Tabela 5.10 demonstram que a principal diferença entre os potenciais termodinâmicos para os dois métodos é claramente na energia eletrônica. A contribuição vibracional para a entropia, energia vibracional e ZPE é bem próxima para ambos os métodos. Com o método DFT-D2 foi possível computar a contribuição das interações de dispersão que são responsáveis pela variação de energia eletrônica observada. O método PBE acaba subestimando a energia eletrônica desses compostos e conseqüentemente descrevem de forma errônea a temperatura de desidratação. Como a energia eletrônica influencia diretamente a entalpia e conseqüentemente a energia livre de Gibbs isso explica a diferença nos valores de temperatura de formação da Mt desidratada.

Conforme mencionado anteriormente, o caráter fraco a moderado das ligações de hidrogênio é responsável pela coesão das lamelas da argila e esses materiais são descritos com

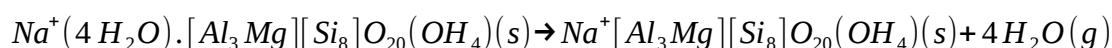
precisão quando o método DFT-D2 é utilizado. Portanto a diferença na variação da energia eletrônica apresentada, bem como a menor temperatura obtida pelo método PBE em comparação com o método DFT-D2 para a reação de desidratação da  $\text{Na}^+$ -Mt pode ser melhor compreendida.

O método DFT-D2 pode prever os dados termodinâmicos acuradamente, por conseguinte, as etapas de desidratação da Mt também foram investigadas usando este método, já que é reportado a presença de moléculas de água com diferentes forças de ligação na estrutura o que poderia afetar a formação das camadas de água. Em primeiro lugar, a transformação da estrutura com duas camadas de água para uma camada de água foi avaliada (R1) e posteriormente a formação da estrutura totalmente desidratada a partir da estrutura com uma camada de água (R2).

### R1



### R2

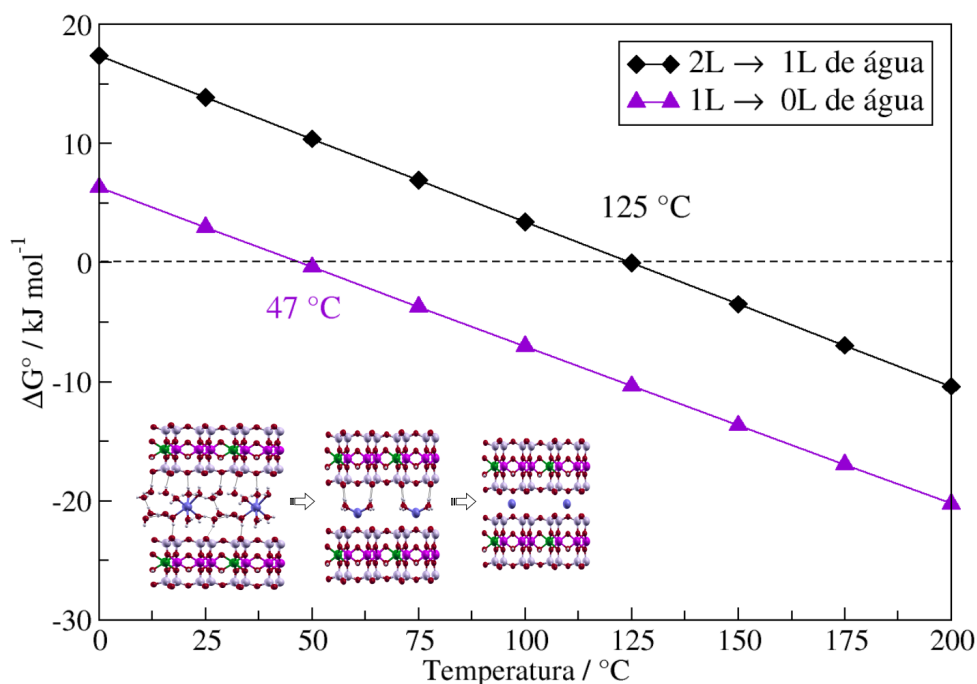


A Figura 5.14 mostra o  $\Delta G^\circ$  como função da temperatura para ambas as transformações de 0 a 200°C em 1 atm.

A partir desta análise, as etapas do processo de perda de água e as temperaturas em que as reações se tornam termodinamicamente favoráveis puderam ser identificadas. A primeira reação representa apenas a primeira etapa da desidratação da Mt, a formação do composto  $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})$ -1L-Mt por meio da ruptura das fortes ligações de hidrogênio intermoleculares. Estruturalmente observa-se a diminuição do espaçamento basal de 15,51 para 12,33 Å e a formação de ligações de hidrogênio mais fracas entre as moléculas de água e as lamelas. O  $\Delta G^\circ$  calculado mostra que a transformação da estrutura da Mt com duas camadas de moléculas de água para uma camada de moléculas de água é mais difícil, coerente com as transformações estruturais discutidas anteriormente. A temperatura mínima para se obter a primeira etapa da desidratação da Mt foi de 125°C, enquanto para a desidratação completa a partir de  $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})$ -1L-Mt foi encontrada a temperatura de 45°C. Este resultado sugere que a estrutura de  $\text{Na}^+$ - (4H<sub>2</sub>O)-1L-Mt é um intermediário instável formado durante o processo. A análise termodinâmica está em bom acordo com os dados experimentais já que a TG/DTA mostram que a  $\text{Na}^+$ -Mt apresenta temperaturas de

desidratação na faixa de 100 a 134°C, e a estrutura totalmente anidra só é obtida sob vácuo (TAJEDDINE, 2015; COSTA, 2013; FÖLDEVÁRI, 2011).

Figura 5.14 – Variação da energia livre de Gibbs para as etapas do processo de desidratação da Na<sup>+</sup>-Mt em função da temperatura.



Nota: O  $\Delta G^\circ$  está normalizado por molécula de água.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

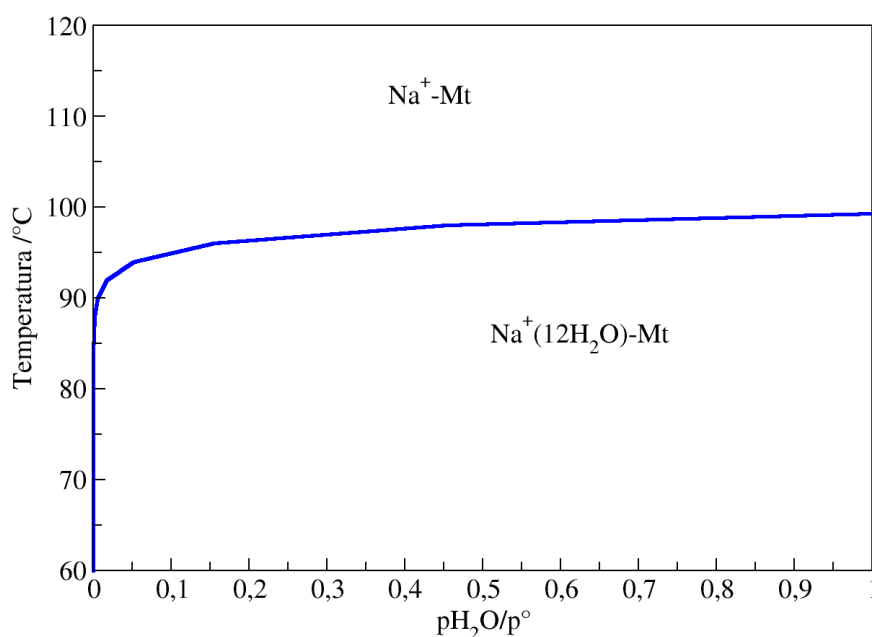
O resultado obtido para a reação R2 demonstra que a transição entre a estrutura com uma camada de água para Mt completamente desidratada é mais fácil do que a transição anterior. As variações de entalpia calculadas para ambos os processos confirmam essa suposição, uma vez que o valor encontrado para a reação R1 é mais endotérmico do que para a reação R2, 55,5 kJ mol<sup>-1</sup> e 42,9 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Kharroubi *et al.* (2009) por meio do ajuste dos dados experimentais com a aplicação da lei Van't Hoff obtiveram a entalpia de desidratação para Na<sup>+</sup>-Mt igual a 65 kJ mol<sup>-1</sup>. Tajeddine *et al.* (2015) determinaram a variação de entalpia envolvida na reação de desidratação por intermédio do cálculo da área de pico nas curvas de DTA. O  $\Delta H$  obtido para a reação Mt-nH<sub>2</sub>O (expandido) para Mt anidra mais H<sub>2</sub>O(g) é de 40,6 kJ mol<sup>-1</sup> em p/p° igual a 0,906.



A diferença no processo de adsorção e dessorção de água observado por Tajeddine *et al.* (2015) para a Mt foi atribuída às interações fortes entre as moléculas de água e entre os cátions e as moléculas de água, resultando em uma perda de água mais organizada. A transição de duas camadas de moléculas de água para uma camada de hidratação é acompanhada por mudanças na rede de ligações de hidrogênio e na coordenação do íon  $\text{Na}^+$  que era octaédrica e assumiu uma coordenação quadrática plana distorcida paralela às lamelas, menos estável como já sugerido por Földvári *et al.*, (2011) e Tajeddine *et al.* (2015). Portanto, é necessária uma maior energia para remover as primeiras moléculas de água coordenadas em conformação octaédrica. Além disso, a estrutura plana mostra interações de hidrogênio água-superfície principalmente de caráter moderado a fraco ( $d_{\text{Hw...Osi}}$ ) na faixa de 1,87-2,55 Å. Estas informações podem justificar os valores de entalpia e as temperaturas para as etapas do processo de desidratação obtidas nestes cálculos.

A estabilidade dos compostos, Mt hidratada e desidratada em diferentes temperaturas e pressões também foi investigada por meio de um diagrama de fases pressão-temperatura. Esse diagrama separa as áreas referentes ao material desidratado e hidratado, e pode ser visto na Figura 5.15. O requisito para a formação do material desidratado é uma energia livre de Gibbs negativa. Esta condição de estabilidade depende da temperatura do sistema e da pressão parcial da água gasosa em relação ao estado padrão ( $p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ$ ). O pontos sobre a linha correspondem a  $\Delta G(T, p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ) = 0$ .

Figura 5.15 – Diagrama de fases pressão-temperatura para a reação de desidratação da Mt.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O diagrama de fases demonstra que a pressão parcial de  $H_2O$  tem pouca influência na temperatura de perda de água. A área acima da linha indica o alcance das temperaturas e a pressão parcial da água onde a energia livre de Gibbs é negativa e, portanto, a desidratação da Mt é espontânea. Da mesma forma, a área abaixo da linha indica o intervalo de temperatura e pressão parcial de água para a qual a energia livre de Gibbs é positiva (isto é, o composto hidratado é favorecido). O diagrama indica que em baixa pressão parcial de água somente em torno de  $100^\circ\text{C}$  o material desidratado é observado.

### 5.3 O PROCESSO DE ATIVAÇÃO ÁCIDA E AS SUPERFÍCIES DE BORDA DA MONTMORILONITA

#### 5.3.1 Investigação experimental da estrutura das montmorilonitas ácido ativadas via RMNES de $^{31}\text{P}$ e $^{27}\text{Al}$

Um dos métodos usualmente utilizados para produzir catalisadores mais ativos a partir dos argilominerais, que atuam em processos heterogêneos é a ativação ácida. Esses materiais podem ser tratados com soluções de ácidos minerais tais como o ácido fosfórico, o ácido sulfúrico e o ácido nítrico (YANG, 2006; ZATTA, 2012).

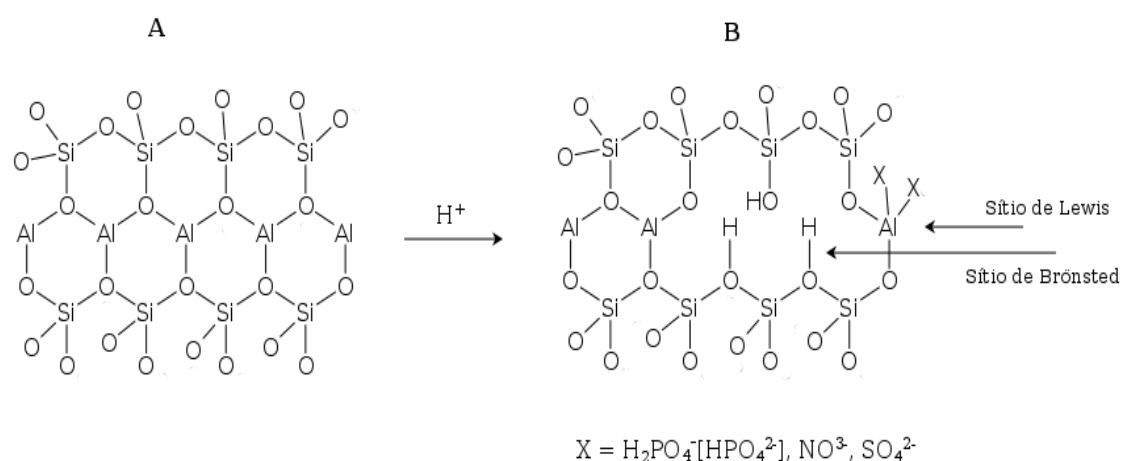
Inúmeros estudos têm sido realizados neste contexto para avaliar as condições ideais do tratamento, sugerindo que o uso de ácidos fortes causa significativa remoção dos cátions da folha octaédrica até mesmo átomos de  $\text{Si}^{4+}$  da folha tetraédrica, tornando esses materiais cataliticamente menos ativos. O processo extremo é a lixiviação completa da folha octaédrica dos argilominerais, sendo esses do tipo 1:1 ou 2:1, levando a formação de sílica amorfa, que é inativa como catalisador (WYPYCH, 2005). Já o tratamento com ácidos de força moderada implica em menor lixiviação das espécies ativas, melhorando a acidez do material e a força dos sítios ácidos além de proporcionar propriedades estruturais e texturais adequadas para a esterificação de ácidos graxos (ZATTA, 2013; WANG, 2010).

A ativação ácida de argilominerais consiste principalmente da lixiviação de metais a partir dos sítios de borda das lamelas presentes na folha octaédrica, principalmente Al, Mg e Fe. Este processo além de eliminar impurezas da amostra, promove em alguns casos, colapso parcial da estrutura lamelar, mudando sua estrutura, composição química e morfologia dos cristais. Como resultado, há uma substancial melhora nas propriedades texturais destes catalisadores sólidos, como área superficial disponível, porosidade, volume de poros e sítios ácidos cataliticamente disponíveis (ZATTA, 2013; WANG, 2010).

Por conta de alguns resultados derivados de análises elementares apresentarem pequenas porcentagens de ânions oriundos do tratamento ácido, como fosfato ou nitrato,

mecanismos que incluem esses ânions na estrutura da argila ativada por ácido têm sido propostos (ZATTA, 2012), como mostrado na Figura 5.16.

Figura 5.16 – Proposta de formação de sítios ácidos de Brønsted-Lowry e Lewis, após o tratamento ácido da montmorillonita. A = Mt original; B = Mt ativada com ácido.



Fonte: Adaptado de Zatta *et al.* (2012)

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para darmos início à investigação teórica da estrutura do catalisador formado após a ativação ácida, avaliar os sítios ácidos e posteriormente os fatores que influenciam a atividade catalítica destes compostos, optou-se por investigar por meio de experimentos de RMNES de <sup>31</sup>P, as estruturas formadas após a exposição da montmorillonita STx-1 (Mt) (um argilomineral trocador catiônico do tipo 2:1, com fórmula genérica (Ca<sub>0.27</sub>Na<sub>0.04</sub>K<sub>0.01</sub>)[Al<sub>2.41</sub>Fe<sup>(III)</sup><sub>0.09</sub>Mg<sub>0.71</sub>Ti<sub>0.03</sub>][Si<sub>8.00</sub>]O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>) ao ácido fosfórico e avaliar a estrutura proposta a partir do mecanismo discutido anteriormente quanto a presença de fosfato. Experimentos de RMNES de <sup>27</sup>Al também foram realizados no intuito de fornecer uma completa caracterização estrutural do material, imprescindível para uma modelagem fidedigna.

As amostras utilizadas nos experimentos de RMNES foram as anteriormente publicadas no trabalho de Zatta *et al.* (2013). Nesse trabalho, foi feita uma investigação sistemática do efeito da concentração e do tempo de exposição do argilomineral ao ácido fosfórico, nas propriedades

texturais e atividade do catalisador para a reação de esterificação do ácido láurico com o metanol, utilizando técnicas com a DRX, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural (BET) e análise termogravimétrica (TG).

Os dados das análises de RMNES do núcleo de  $^{27}\text{Al}$  das amostras da montmorillonita não ativada e ativada com ácido fosfórico são apresentados na Tabela 5.11. Optou-se simplesmente em mostrar os dados e espectros da série de amostras ativadas com concentração de ácido de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pois foram as amostras que apresentaram a maior atividade para a reação de esterificação. Além disso, os espectros obtidos para as amostras ativadas com as concentrações de ácido de 1, 2 e  $3 \text{ mol L}^{-1}$  apresentaram resultados similares.

Tabela 5.11 – Dados das análises de RMNES do núcleo de  $^{27}\text{Al}$  das amostras da Mt após ativação ácida.

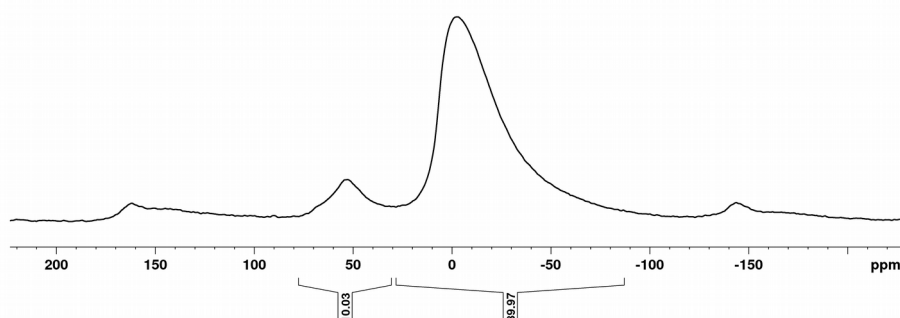
Código	AlO <sub>6</sub>			AlO <sub>4</sub>		
	$\delta$ (ppm)	Integ. (%)	FWHM (Hz)	$\delta$ (ppm)	Intg. (%)	FWHM (Hz)
Mt	-2,99	90	2508,1	52,68	10	1573,3
1-Mt-0,5M-1h	-0,04	96,6	2122,4	51,32	3,4	2321
2-Mt-0,5M-2h	-0,06	96,6	2137	52,95	3,4	2310,3
3-Mt-0,5M-3h	-0,11	96,4	2065,3	52,68	3,6	2307,8
4-Mt-0,5M-4h	-0,34	96,3	2124,8	52,48	3,7	2159,3

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A amostra da montmorillonita (MT) sem ativação ácida (material de partida) apresentou espectro, Figura 5.17, condizente com o esperado na literatura para compostos deste tipo (CADARS, 2012; TKÀC, 1994). O perfil do espectro é caracterizado pela presença de dois sítios de alumínio em regiões distintas. O primeiro sinal na região entre  $\delta$  -3 à 5 ppm, é referente, aos sítios de Al em coordenação octaédrica (AlO<sub>6</sub>), característico das montmorillonitas. O segundo sinal observado na região de  $\delta \sim 50$  ppm, é referente aos sítios de alumínio em coordenação tetraédrica (AlO<sub>4</sub>), tais sinais podem advir da presença de impurezas como aluminossilicatos, tais como

zeólitas (WOESSNER, 1989) e feldspatos (TKÀC, 1994). Outras impurezas descritas na literatura amplamente encontradas neste tipo de material, mas que não apresentam átomos de alumínio são a cristobalita e a tridimita (ZATTA, 2013). De acordo com a literatura (CADARS, 2012) o sinal referente ao alumínio localizado no sítio tetraédrico do feldspato apresenta-se na região de  $\delta = 50$  ppm. Na mesma região no espectro da amostra da montmorilonita é possível observar um sinal correspondente a cerca de 10% do total de sítios de Al. Tal observação corrobora com a suposição de que o material de partida contém dentre as impurezas o feldspato, intensificada pelo fato de que a presença de sítios de Al tetraédricos nas lamelas do argilomineral são observados entre  $\delta$  67-70 ppm (TKÀC, 1994; CADARS, 2012).

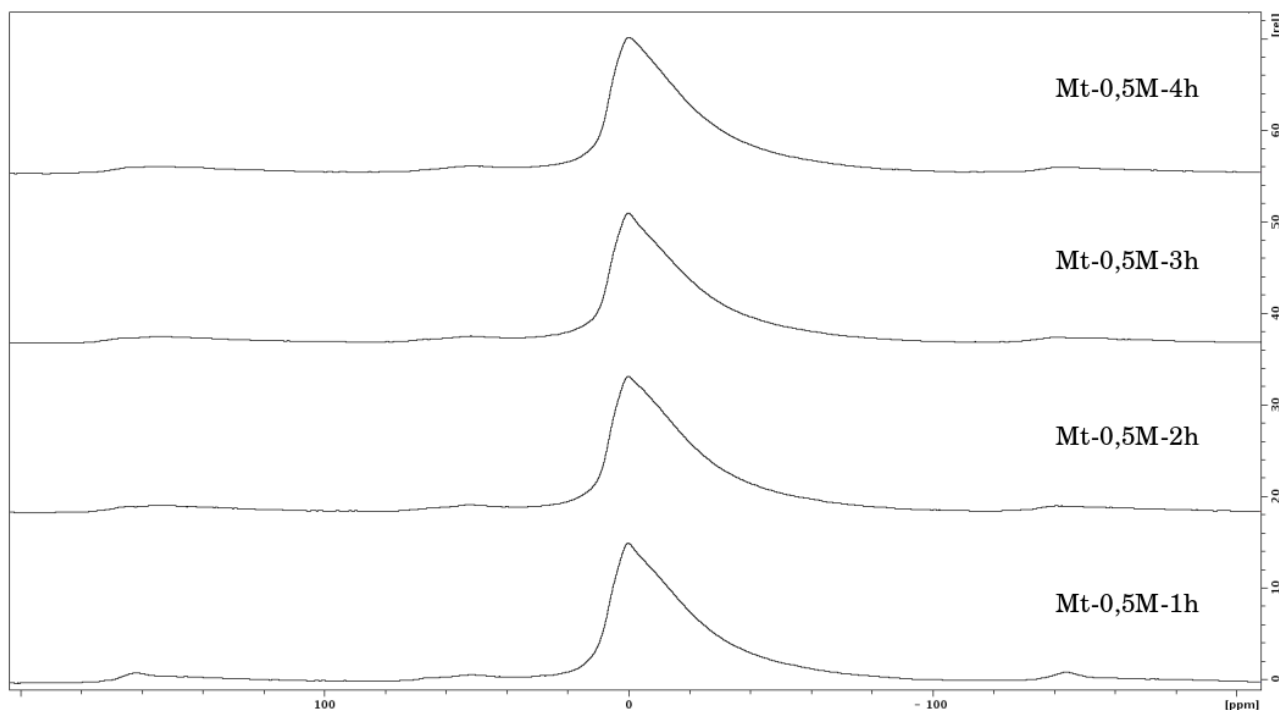
Figura 5.17 – Espectro de RMNES do núcleo de  $^{27}\text{Al}$  da amostra de montmorillonita não ativada.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O alto valor das medidas da largura a meia-altura (*FWHM*, do inglês *Full Width at Half Maximum*) pode ser justificada pela substituição de alguns átomos de Al na folha octaédrica por outro metal, como o titânio. Há também o alargamento do sinal devido à presença de ferro nas amostras, devido à sua propriedade ferromagnética. Os espectros para a série de ativações com concentração de ácido de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  estão apresentados na Figura 5.18.

Figura 5.18 – Espectros de RMNES do núcleo de  $^{27}\text{Al}$  das amostras de Mt ativada com ácido fosfórico à  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e diferentes tempos de exposição, de 1 a 4 horas.



Fonte :ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tais considerações se aplicam para os sinais apresentados nos espectros das amostras ativadas, com uma pequena ressalva, o quase desaparecimento dos sítios de alumínio em coordenação tetraédrica (Tabela 5.11), que é diretamente relacionado ao processo de ativação ácida. Durante o ataque ácido, além da lixiviação preferencial de alguns cátions da folha octaédrica, ocorre também a remoção de impurezas, facilmente percebido pelo quase total desaparecimento do sinal em torno de 50 ppm.

A fim de investigar a presença de ânions fosfato na estrutura, oriundos do tratamento com o ácido fosfórico, conforme sugerido por Zatta *et al.* (ZATTA, 2012) e representado na Figura 5.16, foram realizadas análises de RMNES do núcleo de  $^{31}\text{P}$  de todas as amostras. Em todas as análises não foi observado sinal de nenhuma espécie de fósforo, o que indica a ausência destas espécies na estrutura da montmorillonita ácido ativada ou se estiverem presentes estão em baixíssima concentração, inferior à capacidade de detecção do equipamento.

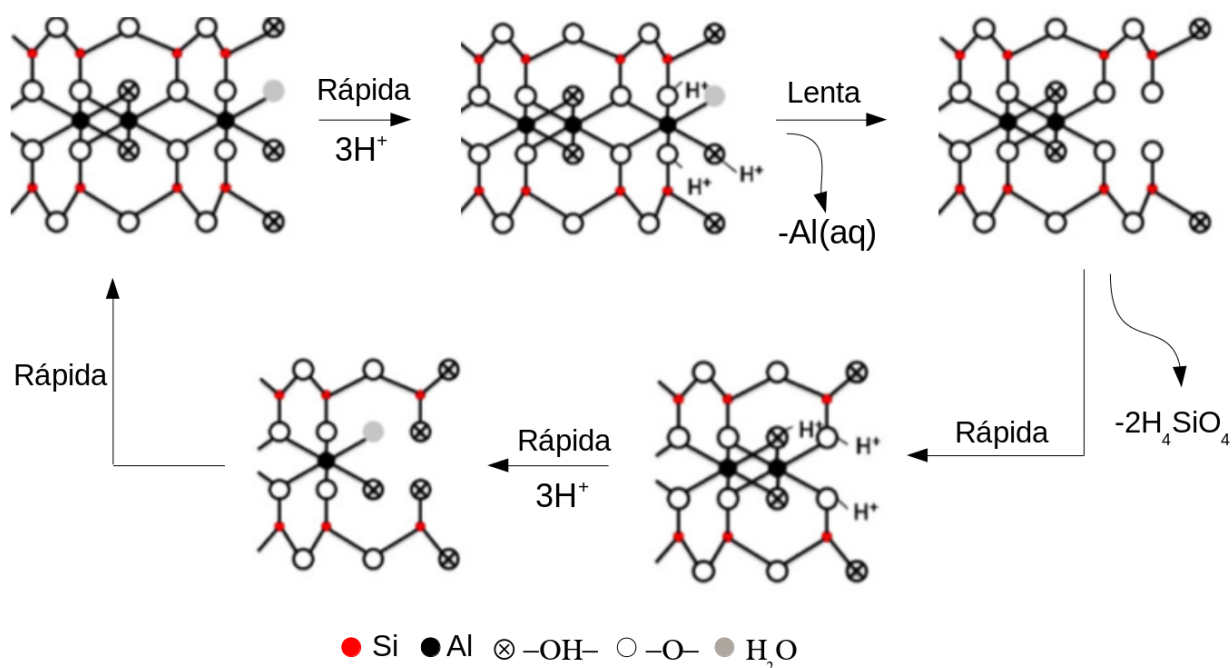
### 5.3.2 Simulação do processo de ativação ácida da montmorilonita

O mecanismo de ativação ácida dos argilominerais proposto por Wang *et al.*, (2010) segue a seguinte sequência: Quando em contato com soluções de ácidos, os cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$  na maioria das vezes), que compensam a carga negativa das lamelas no caso das montmorillonitas, são gradualmente substituídos por  $\text{H}^+$  abundantes na solução, evidenciado pela diminuição da intensidade e pelo deslocamento para menores valores do espaçamento basal, ou maiores valores de  $2\theta$ . Esse deslocamento é atribuído à menor energia de hidratação do próton em relação aos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na estrutura original. Os grupos Al-OH são simultaneamente protonados especialmente aqueles situados nas superfícies de borda. Os grupos protonados Al-OH<sub>2</sub> por sua vez são altamente instáveis, resultando na dissolução do  $\text{Al}^{3+}$  octaédrico. Isso é evidenciado pelo aumento da concentração de  $\text{Al}^{3+}$  na solução de ácido fosfórico e pelo desaparecimento de alguns modos vibracionais no espectro de absorção na região do IV, relacionados à ligações Si-O-Al e Al-Al-OH. As vacâncias de  $\text{Al}^{3+}$  octaédrico garantem o acesso de mais prótons para o ataque de novos cátions na folha octaédrica.

Por consequência a porosidade é modificada pelo aparecimento de micro/meso poros, que é representado pela maior área superficial conferida às partículas ácido ativadas. A extensão da dissolução da folha octaédrica depende da força do ácido aplicado, portanto os procedimentos que incluem ácidos de força média, como é o caso do ácido fosfórico, não alteram significativamente a estrutura da rede dos materiais em comparação com ácidos fortes como o ácido sulfúrico e o ácido nítrico, o que é bastante desejável. Pode ocorrer também em pequenas proporções, a lixiviação de alguns íons  $\text{Si}^{4+}$  da folha tetraédrica que eventualmente precipitam na forma de sílica amorfa. O mecanismo completo pode ser visualizado na Figura 5.19.



Figura 5.19 – Esquema do mecanismo resumido da ativação ácida das lamelas dos filossilicatos 2:1.



Nota: Adaptada de Wang *et al.*, (2010)

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O primeiro passo portanto para efetuarmos a simulação das superfícies ácido ativadas é a proposição dos modelos de superfície de borda das montmorilonitas, avaliando principalmente as irregularidades provenientes das ligações quebradas que normalmente são saturadas pela adsorção e dissociação de moléculas de água.

### 5.3.2.1 Simulação da estrutura e estabilidade das superfícies de borda da montmorilonita.

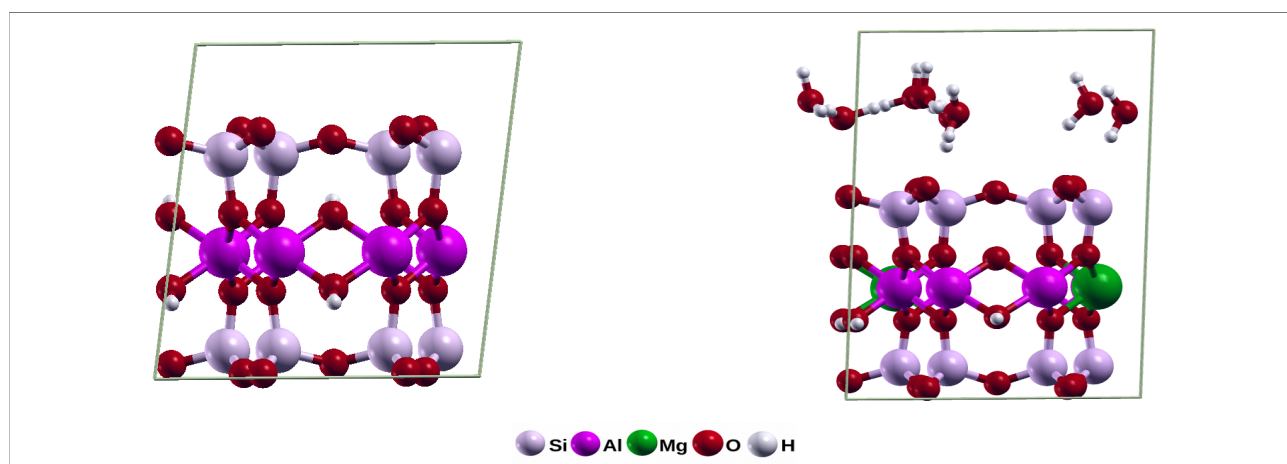
Muitos estudos têm detalhado a estrutura e as propriedades da superfície basal, na direção {001}, em contraste, as superfícies de borda tais como a (110), (010) e (100), por terem uma estrutura mais complexa e portanto propriedades mais sutis, métodos experimentais são inviabilizados. Isso ocorre por conta da irregularidade das superfícies quebradas e dos

comprimentos de ligação muito similares dos grupos presentes na superfície, como  $\equiv\text{Si-O}$ ,  $\equiv\text{Al-O}$  e  $\equiv\text{Mg-O}$ , logo, a determinação da passivação dos grupos de borda torna-se muito complicada.

Os planos cristalográficos que contribuem predominantemente para as superfícies de borda da pirofilita ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) e montmorilonita idealizada ( $(\text{M}^+_y\text{nH}_2\text{O})(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) não têm sido conclusivamente determinados. Neste, sentido alguns trabalhos teóricos vem sendo publicados com o propósito de analisar a estabilidade de cada plano. Tem sido sugerido na maioria deles, que devido à simetria e estabilidade, a face (110) é considerada a mais dominante seguida pela face (010) (BOURG, 2007; LIU, 2013; LIU 2012; YANG, 2006). Todavia, esses estudos são baseados somente no cálculo da energia eletrônica e/ou de aproximações muito simples para a entropia da água, com isso eles não são muito conclusivos, pois a energia encontrada para esses dois planos são muito próximas (LAVIKAINEN, 2015).

Serão simulados as superfícies de borda da montmorillonita e da pirofilita que também é um filossilicato 2:1 de estrutura bem conhecida, similar à montmorillonita exceto pelo fato de possuir folhas neutras, não havendo portanto a necessidade de contraíons. Os parâmetros cristalográficos para a pirofilita são,  $a = 5,1600 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,9660 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,3400 \text{ \AA}$  e  $\alpha = 91,1800$ ,  $\beta = 100,4600^\circ$  e  $\gamma = 89,6400^\circ$  (LEE, 1981). Para a montmorillonita:  $a = 5,1800 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,9700\text{-}9,0100 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$  (VIANI, 2002), entretanto não há uma definição clara sobre o espaçamento basal por conta da baixa cristalinidade nas montmorilonitas ácido ativadas. Nestes cálculos foi utilizado o modelo mais estável para a composição M-M apresentado na Tabela 5.1, e como cátion interlamelar, o  $\text{H}^+$  hidratado com quatro moléculas de água por conta do parâmetro  $c$  reportado por Yang *et al.*, (2006) de  $12,3 \text{ \AA}$ . Os parâmetros de rede  $a$  e  $b$  otimizados para a supercélula  $2 \times 1 \times 1$  do *bulk* para ambos os compostos estão em ótimo acordo com o experimental,  $a = 5,18 \text{ \AA}$  (0,4%)  $\text{ \AA}$ ,  $b = 8,94 \text{ \AA}$  (0,28%);  $a = 5,26 \text{ \AA}$  (1,5%),  $b = 9,05 \text{ \AA}$  (0,4%) para pirofilita e montmorilonita, respectivamente (LEE, 1981; VIANI, 2002). Entre parênteses está mostrado o erro relativo em relação à cada medida. Encontramos o parâmetro  $c$ , de  $9,31 \text{ \AA}$  (0,32%) para a pirofilita e  $12,5 \text{ \AA}$  (1,6%) para a montmorilonita. A estrutura otimizada do bulk para ambos os compostos pode ser visualizada na Figura 5.20.

Figura 5.20 – Supercélulas otimizadas da pirofilita e montmorilonita respectivamente.

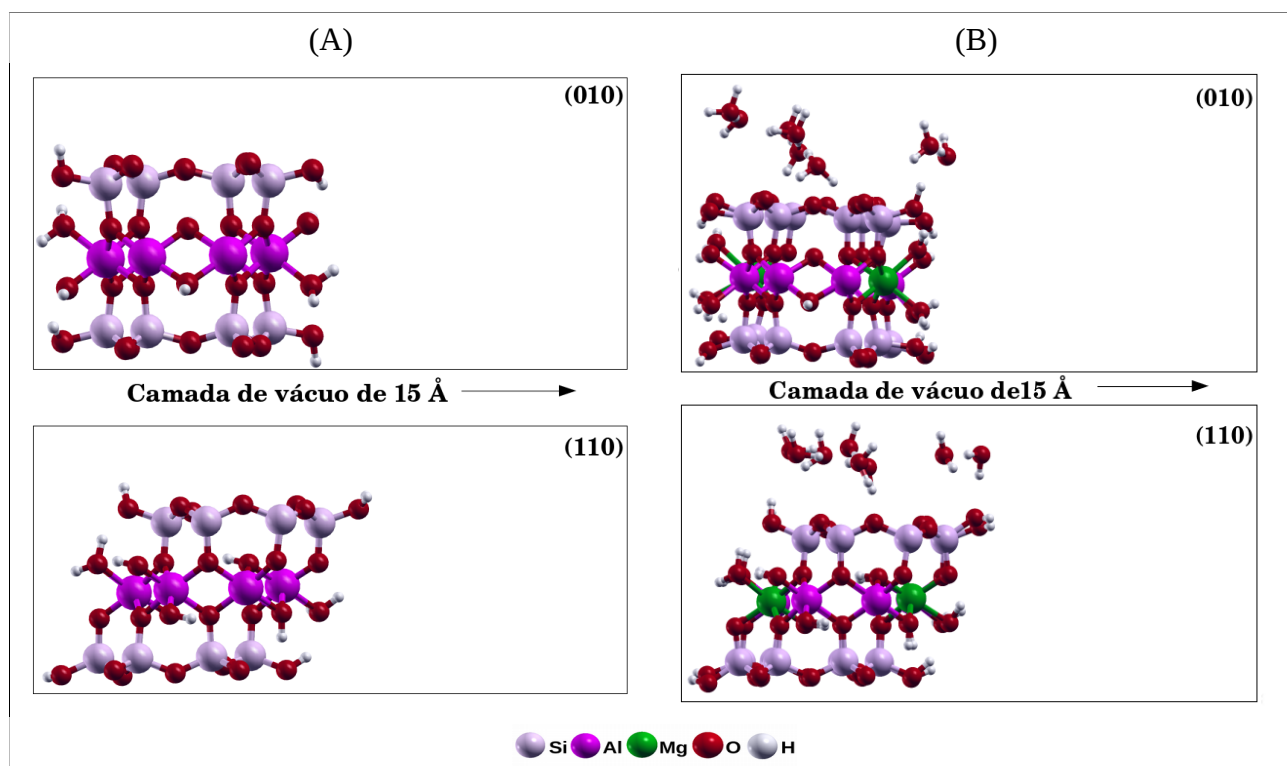


Nota: Figura vista do plano yz

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A estrutura otimizada do *bulk*, juntamente com os parâmetros da célula unitária foram usados para criar os modelos de *slab* para as superfícies de borda (110) e (010) dos materiais. As direções não periódicas foram separadas por uma camada de vácuo de aproximadamente 15Å ao longo da direção de formação da superfície para minimizar as interações borda-borda. Muitas ligações insaturadas estão presentes sob condições normais (Si-O, Al-O e Mg-O) e normalmente sorvidas dissociativamente com moléculas de água. Liu *et al.*, (2012) investigaram as estruturas microscópicas das bordas dos filossilicatos em contato com a água e propuseram diferentes topologias para as superfícies (010) e (110) sem substituições na lamela, representativo da pirofilita, e com substituições de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na camada tetraédrica ou  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  na folha octaédrica. Na Figura 5.21 podem ser visualizados os modelos de superfície tanto para a pirofilita quanto para a montmorilonita passivada inicialmente de acordo com as topologias propostas por Liu et al., (2012). Após a saturação, todos as ligações insaturadas dos átomos de Si de superfície são coordenados tetraedricamente, e os sítios de Al ou Mg superficiais são hexa coordenados.

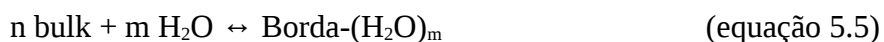
Figura 5.21 – Modelos de *slab* (010) e (110) otimizados para a pirofilita (A) e montmorilonita (B).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Nas bordas (010) e (110) da pirofilita os grupos superficiais ativos incluem Al(OH) (H<sub>2</sub>O) e Al(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O) respectivamente, enquanto nas bordas (010) e (110) da montmorilonita os grupos superficiais são diferentes por conta da substituição isomórfica de Al<sup>3+</sup> por Mg<sup>2+</sup>. Nas bordas (010), os grupos superficiais ativos incluem Al(OH)(OH) e Mg(H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O) e nas bordas (110) Al(H<sub>2</sub>O) e Mg(H<sub>2</sub>O). Portanto, as substituições isomórficas significativamente influenciam as estruturas interfaciais água-borda, o que é um indício de que a energia de formação de superfície também será afetada, dessa forma as superfícies de borda da pirofilita não devem ser usadas como modelos representativos das superfícies dos aluminossilicatos de forma geral.

A energia necessária para separar um cristal em duas partes separadas é definida como a energia de clivagem ou como a energia de adesão entre as duas faces separadas do cristal (LAVIKAINEN, 2015). O processo de clivagem e a subsequente terminação das superfícies de borda clivadas, isto é, hidroxilação e protonação, podem ser apresentados como uma reação entre o *bulk* e moléculas de água (equação 5.5):



Nesta reação, a lamela do filossilicato contendo  $n$  unidades de bulk é clivado e uma quantidade  $m$  de água é quimicamente adsorvida nas faces do cristal rendendo as estruturas de borda. A adsorção dissociativa de água também tem sido usada em trabalhos anteriores para descrever a terminação das bordas na pirofilita (LAVIKAINEN, 2015; LIU, 2012; CHURACOV, 2006).

A energia de formação de superfície ( $\Delta E_{\text{surf}}$ ) como função da cobertura de água pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\Delta E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{surf}} - (nE_{\text{bulk}} + m \times E_{\text{gas}}^{\text{H}_2\text{O}})}{A} \quad (\text{equação 5.6})$$

Em que  $E_{\text{gas}}^{\text{H}_2\text{O}}$  é a energia da água na fase gasosa,  $E_{\text{bulk}}$  a energia do bulk do argilomineral,  $E_{\text{surf}}$  é a energia dos modelos de superfície com água adsorvida na superfície,  $A$  é a área superficial e  $m$  o número de moléculas de água envolvidas na sorção. Em nossos cálculos foram incluídas as contribuições vibracionais e os dados apresentados correspondem à energia livre de Gibbs de formação das superfícies de borda ( $\Delta G_{\text{surf}}$ ). Os valores computados para a área das superfícies são  $96,5 \text{ \AA}^2$  para ambos os cortes da pirofilita e  $131,5 \text{ \AA}^2$  para as superfícies da Mt. As energias dos diferentes cortes podem ser visualizadas na Tabela 5.12. Também foram incluídos dados de outras simulações com a finalidade de avaliar a ordem de estabilidade apresentada por cada autor.

Tabela 5.12 – Energias de superfície calculadas para as faces (010) e (110) tanto da pirofilita quanto da montmorilonita.

Faces	Pirofilita			Montmorilonita	
	<sup>a</sup> $\Delta E_{\text{surf}}$ kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-1</sup>	<sup>a</sup> $\Delta G_{\text{surf}}$ kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-1</sup>	<sup>b</sup> $\Delta E_{\text{surf}}$ kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup>	$\Delta G^{\circ}_{\text{surf}}$ kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup>	$\Delta G^{\circ}_{\text{surf}}$ kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup>
(010)	7,89	16,37	0,12	<b>1,08</b>	<b>0,55</b>
(110)	7,27	14,94	0,04	<b>1,07</b>	<b>0,70</b>

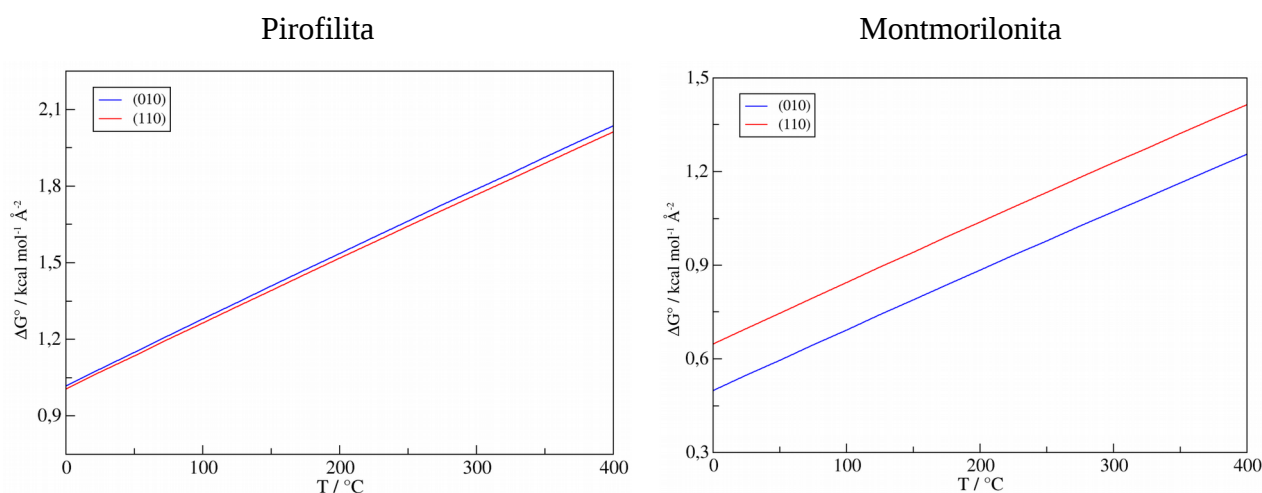
Nota: Dados teóricos extraídos das referências <sup>a</sup>(LAVIKAINEN, 2015;) e <sup>b</sup>(CHURACOV, 2006). Em negrito

os resultados obtidos neste trabalho para a temperatura de 25°C.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

De acordo com a tabela a menor energia de clivagem para a pirofilita é obtida para a superfície (110) segundo as referências citadas. Lavikainen *et al.*, (2015) apresentaram tanto valores para a energia eletrônica quanto valores aproximados para a energia livre de Gibbs em 25°C para o processo de formação de superfície por meio da sorção dissociativa de água líquida, em que a estimativa foi feita igualando  $G(\text{bulk}) \approx E(\text{bulk})$ ;  $G(\text{surf}) \approx E(\text{surf})$  e  $G(\text{H}_2\text{O}) \approx E(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O})T$ , onde  $S^\circ(\text{H}_2\text{O})$  é a entropia padrão da água líquida ( $16,7 \text{ cal K}^{-1}$ ). Os cálculos apresentados por Churackov *et al.*, (2006), realizados utilizando dinâmica molecular *ab initio*, consideram as moléculas de água em fase gasosa. Nossos cálculos mostram a mesma tendência para a pirofilita, mas a diferença de energia é muito pequena, nos levando a crer que para esse tipo de material a estabilidade desses cortes são bastante similares. Em contrapartida, as energias de formação de superfície para ambos os cortes na montmorilonita mostram uma ligeira diferença, sendo a superfície (010) a mais estável. A estimativa da variação da energia livre de Gibbs em função da cobertura de água das faces (010) e (110) no intervalo de temperatura de 0 a 400°C também foi estimada para ambos os sistemas e as curvas podem ser vistas na Figura 5.22.

Figura 5.22 – Energia de formação das superfícies de borda ( $\Delta G^\circ_{\text{surf}} / \text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ ) em função da temperatura.



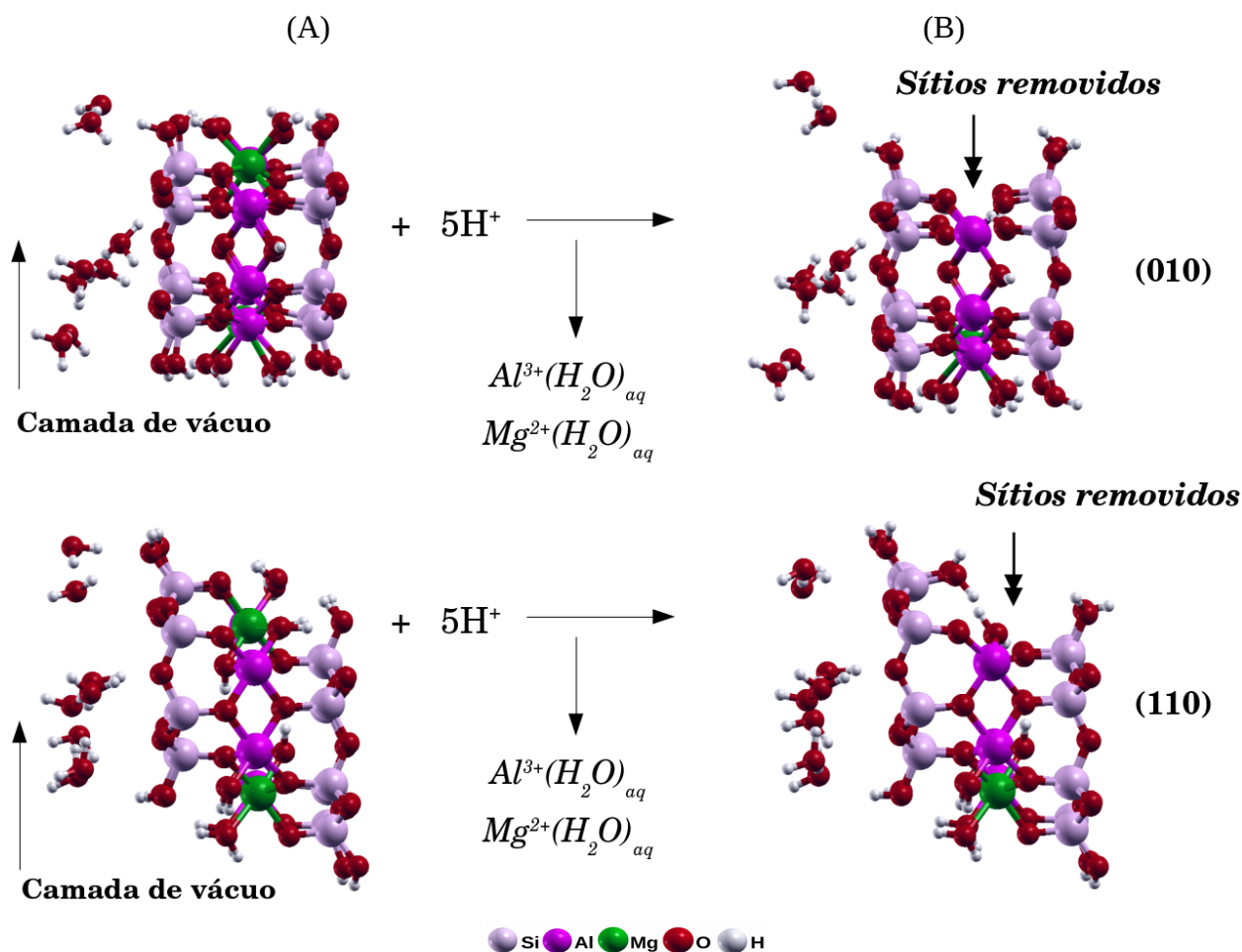
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Em toda a faixa de temperatura analisada a superfície (110) é mais favorecida para a pirofilita enquanto a superfície (010) é a mais favorecida para a montmorilonita. Nesta última ainda se observa uma ligeira diferença de estabilidade entre as faces, o que não ocorre para a pirofilita já que os cortes possuem praticamente o mesmo valor para a energia de formação.

#### 5.3.2.2 *Simulação das superfícies de borda da montmorilonita ácido-ativada*

As superfícies da montmorilonita ativadas com ácido foram construídas pela reação entre as superfícies de borda e prótons provenientes de ácidos inorgânicos. Ocorre, portanto, a lixiviação de cátions octaédricos como  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e a protonação das superfícies, que podem ser visualizadas na Figura 5.23.

Figura 5.23 – Modelagem do processo de ativação ácida das superfícies de borda da montmorilonita. Em (A) as superfícies normais e em (B) as superfícies ácido ativadas com lixiviação dos cátions superficiais.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

### 5.3.2.3 Simulação dos parâmetros espectrais de RMNES de $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$ das superfícies de montmorilonita ácido ativadas em comparação com o bulk

As propriedades e microestruturas das montmorilonitas ativadas com ácido têm sido investigadas principalmente por DRX, IV e RMNES objetivando compreender o processo de dissolução provocado pelo tratamento ácido e o mecanismo de formação da acidez superficial, uma



vez que as aplicações dessa classe de materiais são determinadas por suas propriedades. A ressonância magnética nuclear de alta resolução (RMN) tem proporcionado a obtenção de importantes informações sobre a estrutura local em torno dos átomos de Si e Al nos argilominerais do tipo 2:1, incluindo a montmorilonita.

Espectros de RMNES de  $^{29}\text{Si}$  da montmorilonita com substituição isomórfica de cátions apenas na folha octaédrica mostram comumente um sinal intenso em  $\delta = -92,6$  ppm, correspondente ao ambiente  $\text{Q}^3(0\text{Al})$  dos  $\text{SiO}_4$ . Neste ambiente um átomo de Si está conectado a outros três átomos de Si via pontes de átomos de oxigênio (basais) e a um átomo de oxigênio apical (HONGPING, 2002; TKAT, 1994). Como resultado do processo de ativação ácida ocorre decomposição de parte da folha octaédrica e conseqüentemente mudanças no espectro de RMNES de  $^{29}\text{Si}$ .

Hongping *et al.*, (2002) além do sinal em -93 ppm, observaram o aparecimento de um sinal em torno de -101 ppm referente ao grupamento silanol,  $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$  também observado por Komadel *et al.*, (1996) e Tkat *et al.*, (1994) provavelmente localizado nas bordas do cristal por conta do pobre ordenamento da rede tridimensional nesses locais, e um sinal em -111 ppm que foi atribuído ao ambiente  $\text{Q}^4(0\text{Al})$ . Esse sinal torna-se maior a medida que a concentração do ácido usado é maior mostrando que uma grande quantidade de montmorilonita tem sido decomposta. Tkat *et al.*, (1994) também observam o aparecimento de um sinal em -105 ppm que atribuíram ao ambiente  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  uma vez que no espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  eles observaram um pico entre 53 e 60 ppm que propuseram ser provenientes de sítios de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  na rede tridimensional de sílica, entretanto esse sinal é extremamente fraco nas amostras ácido ativadas. O mesmo comportamento foi observado em nossos experimentos, que acreditamos ser provenientes de impurezas que foram dissolvidas já que sinais de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  oriundos da substituição de um átomo de silício na folha tetraédrica por um átomo de alumínio nas montmorilonitas são normalmente encontrados entre 67 e 70 ppm (CADARS, HONGPING, 2002). Além do mais, a amostra utilizada nos experimentos de ativação ácida supostamente não deveria apresentar essa substituição. Nossas simulações dos diferentes ambientes químicos de Al presentes nas lamelas da célula unitária da Mt desidratada (Figura 5.9) mostram deslocamentos químicos nesta faixa quando  $\text{Al}^{\text{IV}}$  estão presentes na folha tetraédrica de Si.

Hongping *et al.*, (2002) diferentemente de Tkat *et al.*, (1994) observaram um sinal no espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  em torno de 53 ppm contudo não observaram um sinal em -105 ppm, mas sim em -111 ppm, também observado por Borah *et al.*, (2010). Acredita-se portanto que o sinal em -105 ppm atribuído ao  $\text{Q}^4(1\text{Al})$  não deve corresponder a influência direta do átomo de Al que

apresenta sinal de RMN de  $^{27}\text{Al}$  em 53 ppm. Zatta, *et al.*, (2013) particularmente, além de picos no espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  em torno 1,5 e 52 ppm, também observaram um sinal de baixa intensidade no espectro em 25 ppm ao qual atribuíram possivelmente a presença de cátions de alumínio penta coordenados ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ) provenientes dos ambientes superficiais.

A origem do sinal de  $^{29}\text{Si}$  em torno de -105 ppm é amplamente discutida na literatura. Propõe-se que é originário da influência de um ambiente de Al tetracoordenado, entretanto a localização desse sítio é ainda desconhecida. Na literatura encontram-se três diferentes possibilidades para a localização deste sítio: (1) Na folha tetraédrica de Si como uma substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  (TKAT, 1994); (2) na rede tridimensional de sílica (BREEN, 1995; TKAT, 1994); (3) na folha octaédrica como resultado da perda de água estrutural, seriam sítios superficiais (HONGPING, 2002; DRACHMAN, 1997; GUO, 1995).

Simulações dos parâmetros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  para o precursor e para os diferentes modelos de superfície representativos da montmorilonita ácido ativada foram realizados com o propósito de investigar a evolução microestrutural das Mt durante a ativação ácida e auxiliar na atribuição dos sinais observados experimentalmente. Os deslocamentos químicos de  $^{29}\text{Si}$  obtidos para o bulk estão na faixa entre -92 e -94 ppm consistentes com o ambiente  $\text{Q}^3(0\text{Al})$  dos sítios  $\text{SiO}_4$  na folha tetraédrica de Si observada para vários tipos de Mt naturais (-90 e -95 ppm) (CADARS, 2012; DELEVOYE, 2003; HONGPING, 2002; ). Os deslocamentos químicos de  $^{27}\text{Al}$  são encontrados em torno de 5 ppm, característicos de sítios de Al em coordenação octaédrica nesses materiais (CADARS, 2012).

A simulação dos sinais de RMNES de  $^{29}\text{Si}$  nos modelos da Mt ativada com ácido, superfícies (010), (110) hidratada e (110) desidratada, resultou em diferentes ambientes químicos de Si. Primeiramente observou-se uma região principal, onde foi encontrado a maioria dos deslocamentos químicos, entre -91 e -95 ppm, atribuído ao ambiente  $\text{Q}^3(0\text{Al})$ . Nesse intervalo também encontram-se espécies  $\text{Q}^3$  formadas por ambientes em que o átomo de Si aparece coordenado a três átomos de silício via átomos de oxigênio e a uma hidroxila. Foram observados também em pequena concentração espécies de Si ligadas à dois grupos hidroxila ( $\text{Q}^2$ ), com deslocamentos químicos em torno de -88 ppm, em acordo com experimentos de Wypych *et al.*, (2005) para a ativação ácida de crisólitas. Um terceiro intervalo de  $\delta$  entre -100 e -105 ppm, particularmente na superfície (110) desidratada, diretamente relacionado à presença de sítios superficiais de Al tetracoordenados na folha octaédrica de Al por conta da retirada de uma molécula

de água coordenada ao átomo de  $\text{Al}^{\text{V}}$  pôde ser observado. Nesse ambiente o átomo de Si está ligado em ponte a outros três átomos de Si via átomos de oxigênio e ao átomo de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  via um átomo de oxigênio superficial. O cálculo dos parâmetros de RMNES de  $^{27}\text{Al}$  mostraram três intervalos de deslocamentos químicos diferentes, o primeiro em torno de 6 ppm ( $\text{AlO}_6$ ), o segundo entre 26 e 30 ppm correspondente aos cátions de Al superficiais pentacoordenados como já reportado por Zatta, *et al.*, (2013). Deslocamentos químicos em torno de 25 ppm também são encontrados nos espectros de RMNES de  $^{27}\text{Al}$  em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e são atribuídos à cátions de Al pentacoordenados (FERREIRA, 2013). Por fim, também foram verificados deslocamentos químicos entre 57 e 63 ppm relativos ao cátion de Al em coordenação tetraédrica na superfície de Mt (110) desidratada.

Com a simulação de RMNES de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  foi possível caracterizar tanto os sítios de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  quanto os de  $\text{Al}^{\text{V}}$  nas superfícies de borda em acordo com as proposições feitas por Zatta *et al.*, (2013), Drachman *et al.*, (1997) e Guo *et al.*, (1995) inclusive auxiliando na atribuição dos ambientes de Si afetados pelo cátion de  $\text{Al}^{\text{IV}}$ . Nesses modelos não foi adotada uma lixiviação rigorosa dos cátions da folha octaédrica portanto a folha tetraédrica de silício não foi tão afetada, por conta disso, ainda se observa um bom ordenamento da rede de silício e descrição insuficiente dos ambientes relativos ao silanol.

#### 5.3.2.4 Avaliação dos sítios ácidos dos planos (010) e (110)

A avaliação dos sítios ácidos das superfícies de Mt foi realizada por meio da análise de densidade de estados projetada (pDOS) nos sítios catiônicos da superfície e adsorção de monóxido de carbono (CO). O CO é uma molécula sonda bastante comum em experimentos que buscam caracterizar e quantificar a acidez de diferentes compostos. A Tabela 5.13 apresenta as energias livres de adsorção de uma molécula de CO sobre os sítios de Al superficiais presentes nos modelos estruturais das superfícies de Mt ácido ativada. Essas energias foram estimadas por meio da equação:  $\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{superfície/CO}} - (E_{\text{CO}} - E_{\text{superfície}})$ .

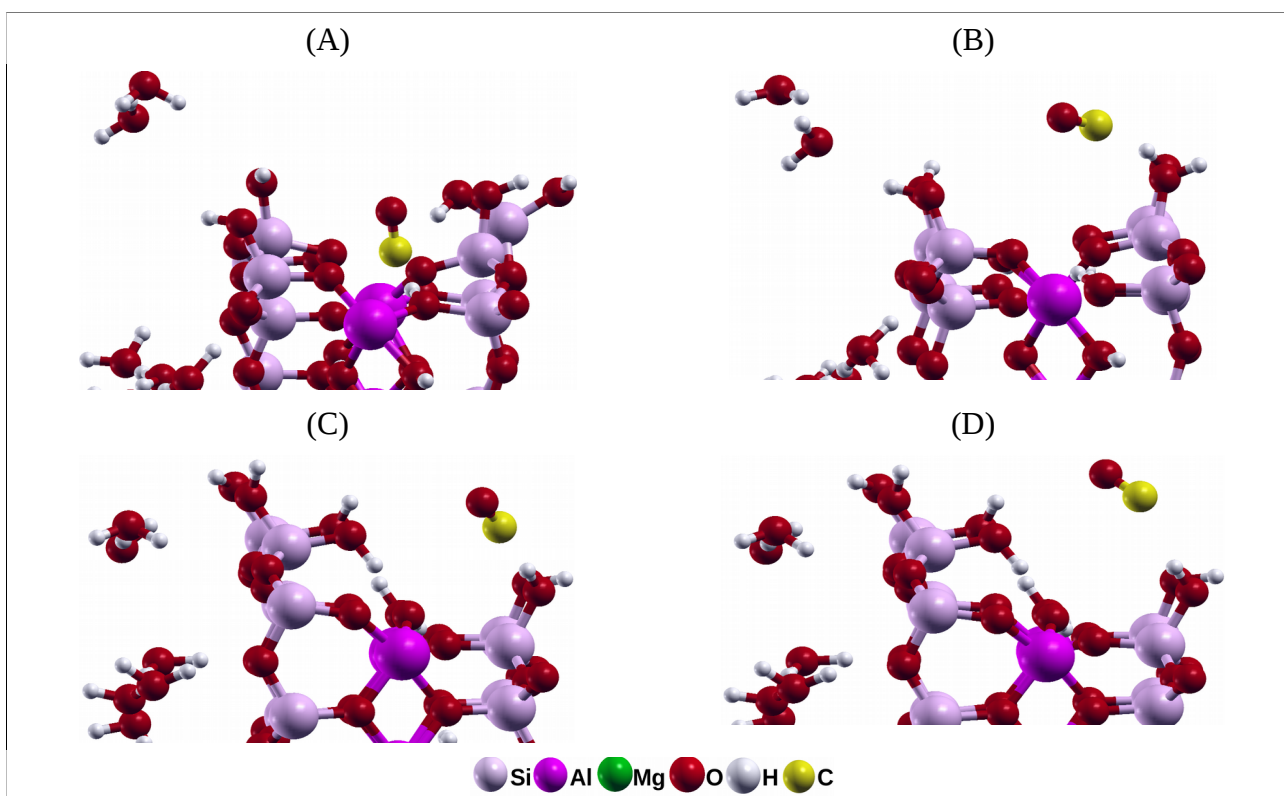
Tabela 5.13 – Energia de adsorção da molécula de CO nos sítios superficiais de ambos os planos (010) e (110) da Mt ácido ativada.

Superfície	Sítio	$\Delta E_{\text{ads}} / \text{kcal mol}^{-1}$
(010)	Al1	-1,4
(010)	Al2	-4,9
(110)	Al1	-5,9
(110)	Al2	-2,0

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os dados confirmam a maior acidez dos sítios presentes na superfície (110) se comparado aos sítios da superfície (010). A energia livre calculada mais negativa é observada para a adsorção da molécula de CO inicialmente no sítio Al1 do plano (110), (-5,9 kcal mol<sup>-1</sup>). Entretanto os sítios mais ácidos em ambos os planos não são os sítios de Al (ácidos de Brønsted-Lowry) mas sim os prótons dos grupos silanois (ácidos de Lewis). Na Figura 5.24 estão apresentadas as configurações mais estáveis da molécula de CO adsorvida nas superfícies. Para todos os modelos avaliados a molécula de CO após a otimização interage com os prótons superficiais.

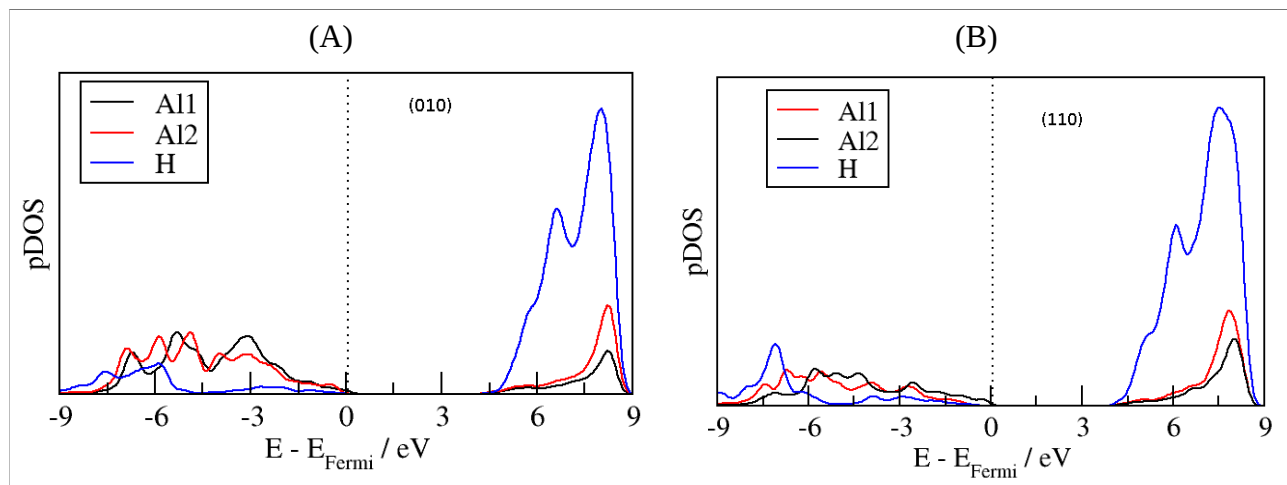
Figura 5.24 – Molécula de CO adsorvida nos principais sítios superficiais dos planos (010) e (110) da Mt ácido ativada. Em (A) e (B) adsorção de CO sobre os sítios de Al1 e Al2 no plano (010) e (C) e (D) adsorção de CO sobre os sítios de Al1 e Al2 no plano (110).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As maiores energias de adsorção são observadas para a molécula de CO interagindo preferencialmente com um próton da superfície ao invés dos átomos de Al pentacoordenados. Pela análise de pDOS pôde-se avaliar comparativamente a diferença de acidez entre os sítios superficiais e essa tendência fica ainda mais explícita. Uma maior densidade de estados na banda de condução mostra a tendência do material em receber elétrons (maior acidez). Para este estudo, o nível de energia de Fermi foi igualado a 0 eV. Os resultados dos cálculos de pDOS podem ser visualizados na Figura 5.25.

Figura 5.25 – Análise comparativa da acidez dos sítios de Al e H superficiais envolvidos na adsorção de CO por meio da densidade de estados projetada nos cátions da superfície. (A) sítios contidos no plano (010) e (B) sítios pertencentes a plano (110).

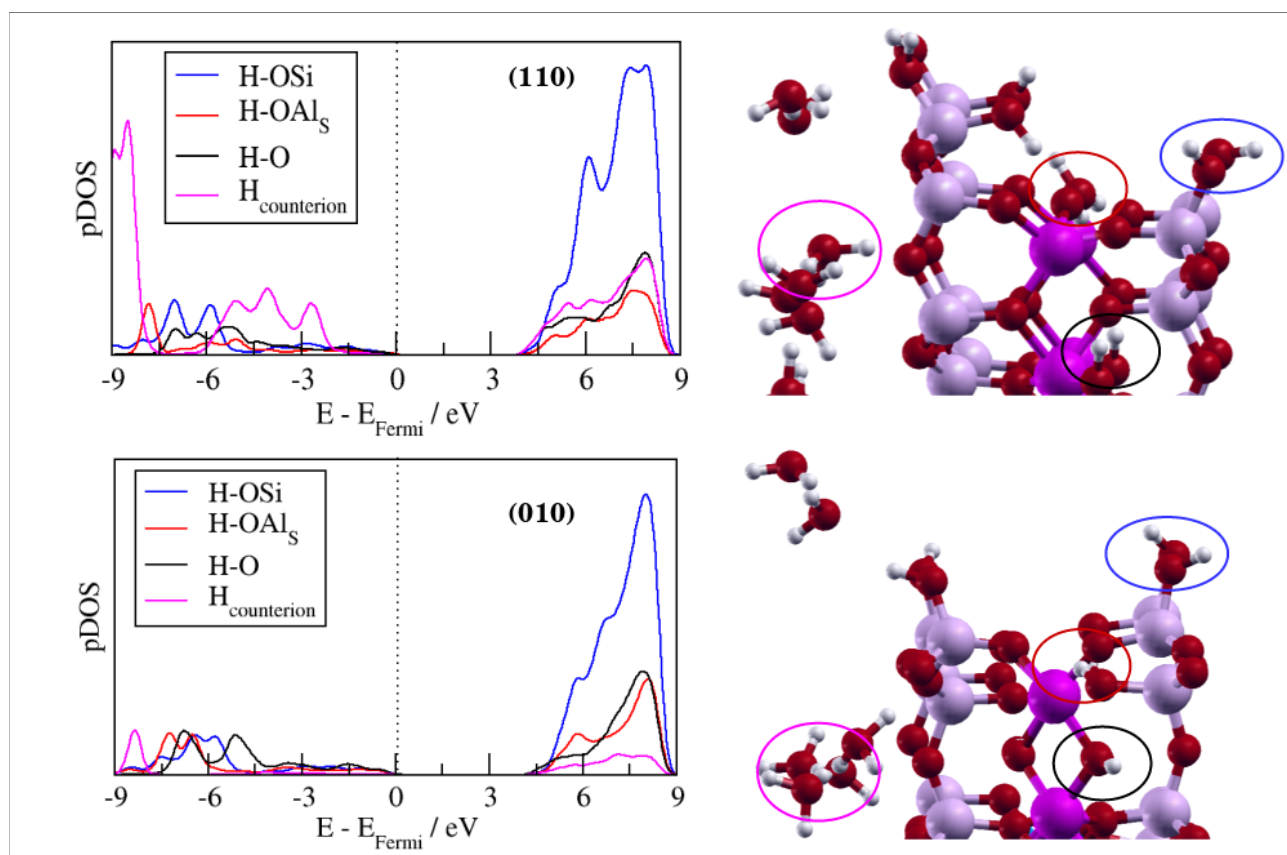


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As Figuras 5.25A e 5.25B mostram que a projeção dos átomos de H ligados ao grupo silanol (linha azul) nas bandas de condução estão mais próximas ao nível de Fermi do que aquelas projeções associadas aos átomos de Al, o que indica uma maior acidez dos prótons superficiais em comparação com os sítios de Al superficiais. Assim como o comparativo entre a acidez dos átomos de Al e prótons, a diferença de acidez entre os diferentes átomos de H da estrutura foi determinada pela análise da densidade de estados projetada (pDOS) sobre cada um deles. A análise de pDOS para cada um dos prótons da estrutura é mostrada na Figura 5.26.

Os diferentes sítios de H presentes na estrutura destacados na Figura 5.26 à direita para ambos os planos foram avaliados quanto a sua acidez e os gráficos à esquerda mostram o comparativo entre suas densidades de estado projetadas. Em ambos os planos os sítios de H das hidroxilas ligadas aos cátions de Si na superfície são os mais reativos, indicado pela projeção desses H estarem mais próximos ao nível de Fermi. Provavelmente esses são os sítios responsáveis pela atividade catalítica da Mt ativada com ácido. Os outros sítios avaliados foram os prótons das hidroxilas internas, os prótons presentes na região interlamelar e os prótons ligados aos átomos de oxigênio coordenados aos sítios de Al superficiais. Na superfície (110) os prótons encontrados na região interlamelar têm acidez próxima aos prótons das hidroxilas ligadas aos cátions de Si.

Figura 5.26 – Análise de densidade de estados projetada em cada um dos prótons da estrutura



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

#### 5.4 MONTMORILONITA ATIVADA COM ÁCIDO ATUANDO COMO CATALISADOR NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é o processo de produção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) mais difundido no mundo, também conhecido como alcoólise, consiste na reação entre os triacilgliceróis com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador resultando na formação de monoésteres alquílicos e como subproduto a glicerina.

A esterificação por sua vez consiste na reação entre um ácido carboxílico (ácido graxo) e um álcool na presença de um catalisador ácido, produzindo assim como no processo de transesterificação, ésteres alquílicos. Os experimentos fornecem parâmetros como razão molar,

tempo de reação, temperatura, conversão e/ou rendimento, entretanto, o mecanismo de reação, importante aspecto na reação catalítica tem sido pouco discutido. Essa lacuna é atribuída às dificuldades experimentais para detectar intermediários de reações ocorrendo “in-situ” e desta forma propor mecanismos. Neste sentido cálculos teóricos podem fornecer uma melhor compreensão sobre os mecanismos de reação, sítios catalíticos ativos no processo, além do que é possível analisar diferentes catalisadores e prever propriedades como barreira de reação e constantes de velocidade.

Para simular as reações de esterificação e transesterificação, foi utilizado respectivamente o ácido acético como sendo representativo de um ácido graxo e a triacetina como modelo para os triglicerídeos, já que é o menor composto da família dos triacilgliceróis. A triacetina tem sido usada como um composto modelo em investigações experimentais (ZIEBA, 2010; ZU, 2010) e teóricas (MUNIZ, 2016; REINOSO, 2013; LIMPANUPARB, 2010) da metanólise catalisada por ácido ou base para a síntese do biodiesel. A molécula de álcool usada em ambos os processos é o metanol.

#### 5.4.1 Adsorção seletiva das moléculas

Uma informação de grande relevância para entendermos como os mecanismos de reação ocorrem é avaliar a preferência dos catalisadores pelos reagentes separadamente, pois fornecem dados dos estágios iniciais da reação. Para esse fim, foi calculada a reação de adsorção do ácido acético, metanol e triacetina sobre as superfícies da Mt ativada com ácido e na Tabela 5.14 estão resumidas as energias de adsorção referentes à esses processos calculadas pela equação:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{Mt-molécula}} - (E_{\text{Mt}} + E_{\text{molécula}}) \quad (\text{equação 5.7})$$



Tabela 5.14 – Energias de adsorção dos reagentes das reações de esterificação e transesterificação, metanol, ácido acético e triacetina nas superfícies (010) e (110) da Mt ácido ativada.

Compostos	(010)	(110)
	$\Delta E_{ads} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta E_{ads} / \text{kcal mol}^{-1}$
Metanol	-17,97	-17,10
Ácido Acético	-23,31	-25,38
Triacetina	-26,75	-23,31

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

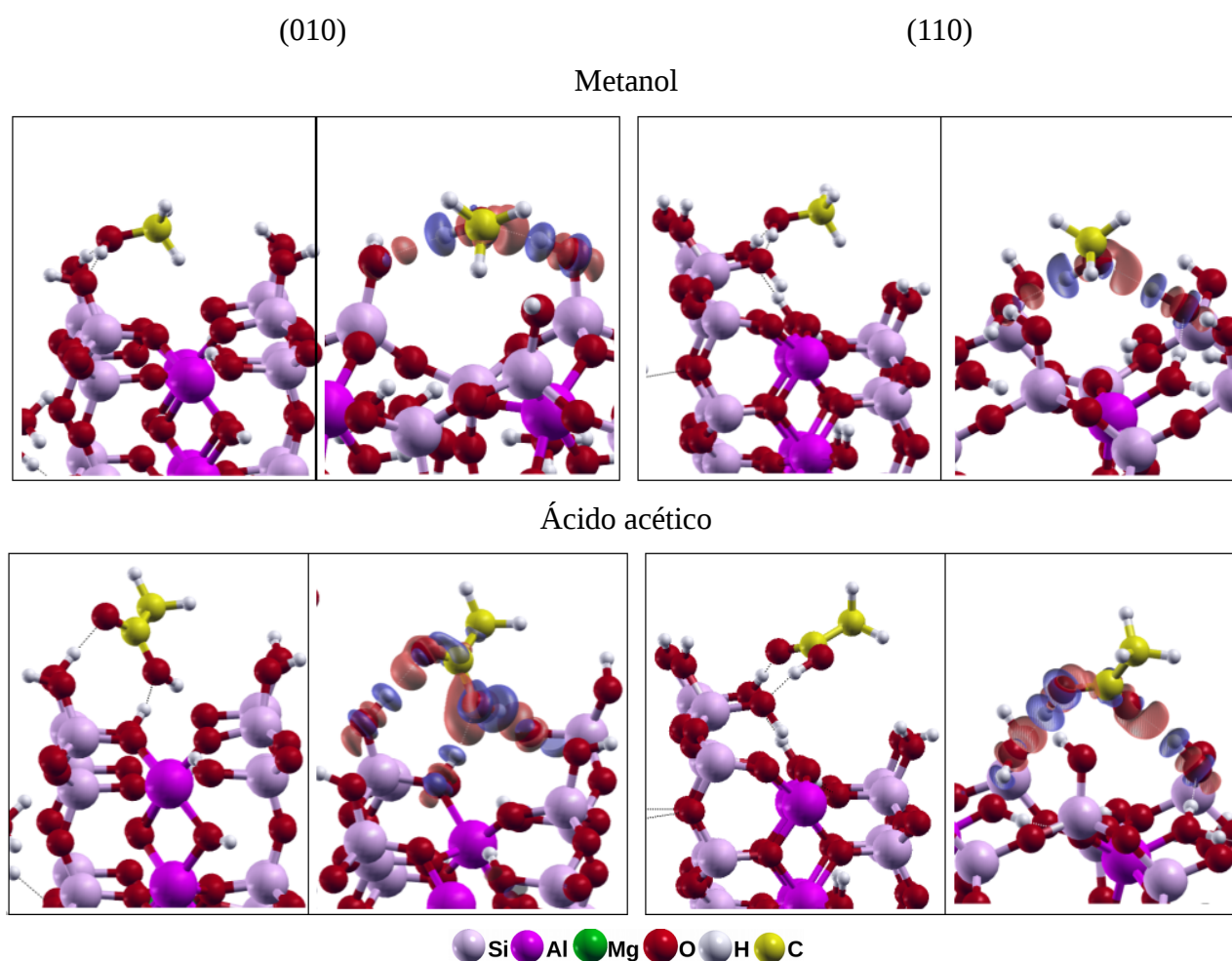
Com base nas energias de adsorção podemos inferir que o mecanismo de esterificação começa pela adsorção do ácido acético, melhor estabilização da molécula por ambas as superfícies em comparação ao metanol. Em seguida, deve ocorrer o ataque da molécula de metanol ao carbono da carboxila do ácido até a formação de éster e água. Fazendo a mesma análise para os estágios iniciais do mecanismo de transesterificação, é provável que o mecanismo se inicie pela adsorção da triacetina, pois observa-se uma energia de adsorção mais negativa comparada ao metanol. Essas informações são relevantes para a proposição dos mecanismos de reação e entendimento de como os sítios ativos dos catalisadores contribuem para essas reações. A seguinte ordem de estabilidade pode ser encontrada para cada corte, triacetina > ácido acético > metanol no caso da superfície (010) e ácido acético > triacetina > metanol na superfície (110). Na Figura 5.27 estão mostradas as estruturas mais estáveis provenientes da adsorção do ácido acético e do metanol nas superfícies da Mt ácido ativada bem como as principais interações entre as moléculas e as superfícies computadas pelo cálculo de diferença de densidade de carga.

Os cálculos de diferença de densidade de carga foram feitos usando a equação 5.8:

$$\Delta\rho = \rho[Mt - molécula](\vec{r}) - \rho[Mt](\vec{r}) - \rho[molécula](\vec{r}) \quad (\text{equação 5.8})$$

Em que  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade de carga na interface entre a molécula adsorvida e a superfície,  $\rho[Mt-molécula](\vec{r})$  é a densidade de carga do sistema,  $\rho[Mt](\vec{r})$  é a densidade de carga da superfície de Mt ácido ativada e  $\rho[molécula](\vec{r})$  é a densidade de carga da molécula.

Figura 5.27 – Configurações mais estáveis das moléculas de metanol e ácido acético adsorvidas nas superfícies de Mt (010) e (110) e os respectivos registros de diferença de densidade de carga. O corte da isosuperfície é de 0,0035 elétrons/ Bohr<sup>3</sup>.



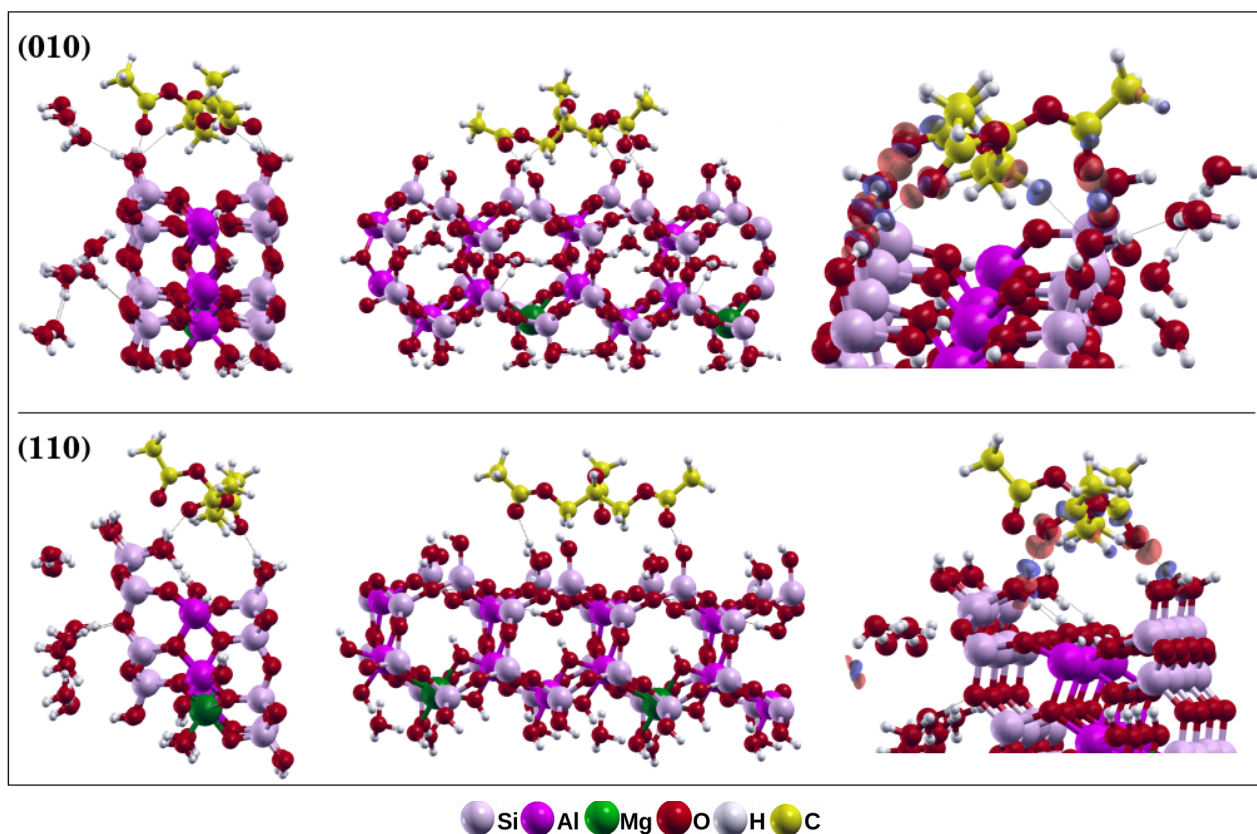
Nota: Os lóbulos vermelhos e azuis correspondem ao excesso de densidade de carga e a deficiência de densidade de carga, respectivamente.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As moléculas interagem preferencialmente com os prótons das hidroxilas ligadas aos átomos de Si superficiais em ambas as superfícies por ligações de hidrogênio. As principais distâncias entre a molécula de ácido acético e as superfícies (010) e (110) são  $d(O_{AA}-H_S) = 1,71 ; 1,67 \text{ \AA}$  e  $d(H_{AA}-O_S) = 1,56$  e  $1,57 \text{ \AA}$ , respectivamente. “AA” e “Me” representam um átomo da molécula de ácido acético e metanol respectivamente, e S um átomo da superfície. As distâncias entre o metanol e a superfície são  $d(O_{Me}-H_S) = 1,69 ; 1,66 \text{ \AA}$  e  $d(H_{Me}-O_S) = 1,87 ; 1,88 \text{ \AA}$  respectivamente para os planos (010) e (110). A molécula de ácido acético está ligeiramente mais próxima da superfície do que a molécula de metanol. Os registros da diferença de densidade de carga indicam uma maior interação da molécula de ácido acético com a superfície do que a molécula de metanol. O ácido é mais estabilizado pelas superfícies o que corrobora com os valores obtidos para as energias de adsorção e os dados geométricos. Comparando as energias de adsorção para a mesma molécula e as diferentes superfícies percebemos que ambas possuem praticamente a mesma energia de adsorção para o metanol, e a configuração mais estável das moléculas são muito similares. Em contrapartida, a adsorção do ácido acético é aproximadamente  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável na superfície (110), provavelmente pela conformação apresentada pela molécula na superfície resultando em um menor comprimento da ligação  $d(O_{AA}-H_S)$ .

A molécula de triacetina também interage com os prótons superficiais por meio de ligações de hidrogênio da ordem de  $1,73$  a  $1,92 \text{ \AA}$  no caso da superfície (010) e aproximadamente  $1,71 \text{ \AA}$  para a superfície (110). Essa molécula em particular é mais estabilizada pela superfície (010) do que pela superfície (110) por conta da maior interação com a superfície, o número de ligações de hidrogênio é maior no corte (010). Na Figura 5.28 é possível visualizar as conformações mais estáveis em cada plano e os registros da diferença de densidade de carga.

Figura 5.28 – Configuração mais estável da molécula de triacetina adsorvida nas superfícies de Mt (010) e (110) e os respectivos registros da diferença de densidade de carga. O corte da isosuperfície é de 0,0035 elétrons/ Bohr<sup>3</sup>.



Nota: Os lóbulos vermelhos e azuis correspondem ao excesso de densidade de carga e a deficiência de densidade de carga, respectivamente.

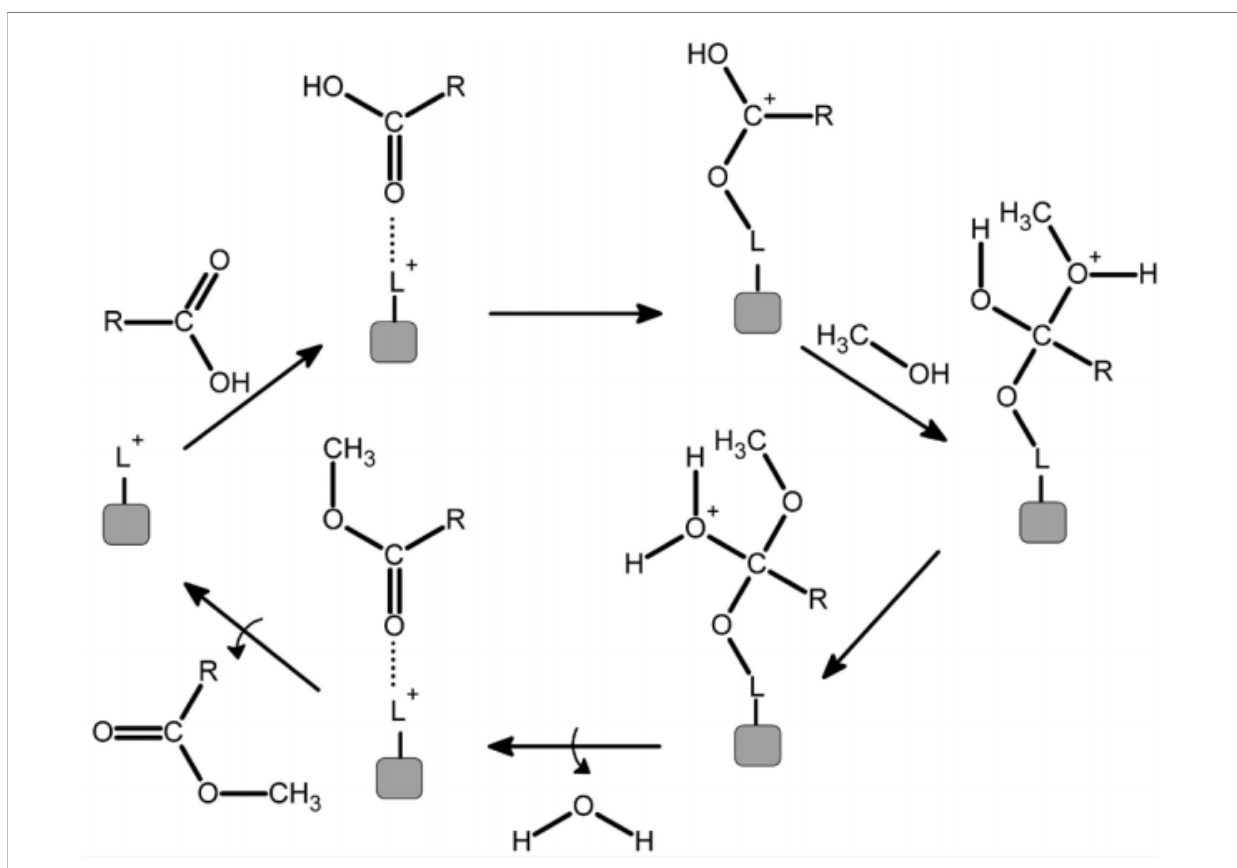
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

#### 5.4.2 Avaliação da atividade catalítica da Mt ácido ativada para a reação de esterificação

Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados para a produção de biodiesel. Ramesh *et al.*, (2010) e Reddy *et al.*, (2007) avaliaram a atividade catalítica da montmorilonita ácido ativada trocada com diferentes cátions para a reação de

esterificação e propuseram mecanismos de reação similares. O mecanismo de esterificação catalisado por um sólido que apresenta sítios ácidos de Lewis pode ser visualizado na Figura 5.29.

Figura 5.29 – Possível mecanismo para a reação de esterificação.  $L^+$  representa os sítios ácidos superficiais.



Nota: Adaptado de Cordeiro *et al.*, (2011).

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O mecanismo envolve a adsorção das moléculas do ácido graxo sobre a superfície do catalisador em seguida há a interação do grupo carbonila do ácido com o catalisador. Essa interação promove o aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool com consequente formação de um intermediário tetraédrico que posteriormente é decomposto em um éster que permanece adsorvido na superfície do catalisador, com eliminação de uma molécula de água. Com a dessorção do éster, a

superfície do catalisador fica livre para atuar nos próximos ciclos catalíticos. A extensão da reação depende da facilidade com a qual as espécies são formadas no sítio ácido do catalisador (WANG, 2016; RAMESH, 2010; REDDY, 2007). Todavia, o mecanismo de metanólise catalisada por sólidos ácidos não tem sido completamente elucidado na literatura, pois alguns autores na tentativa de simular a reação de esterificação reportam que o estado de transição representado por esta estrutura com carbono tetraédrico não teria sido atingido, pois a molécula de metanol não se aproxima o suficiente do carbono da carboxila (LIMPANUPARB, 2010, FOX, 2004).

Em relação ao catalisador há dúvidas sobre os sítios ácidos que contribuem principalmente para a reação e ainda se discute a diferenciação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted-Lowry. Experimentos que empregam medidas de espectroscopia na região do infravermelho usando piridina como molécula sonda têm fornecido dados sobre a natureza e concentração dos sítios ácidos nas Mt. Os argilominerais mostram bandas de absorção de intensidade praticamente idênticas para os sítios ácidos de Lewis e Brønsted-Lowry (REDDY, 2007) podendo ambos contribuir de forma ativa para a reação.

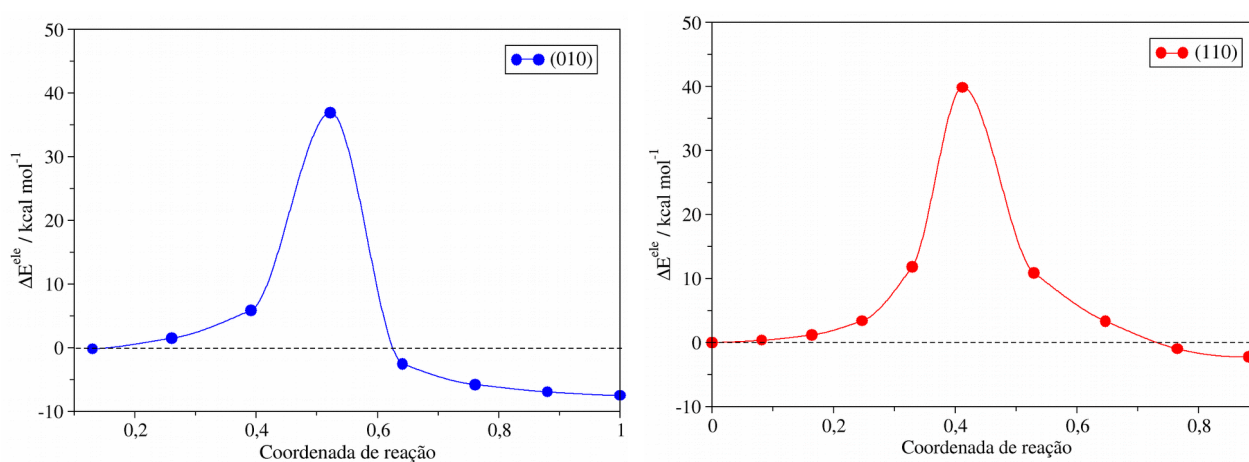
Mecanismos de esterificação e transesterificação utilizando carboxilatos de zinco como catalisador têm examinado a formação de alcóxido e, posteriormente o ataque ao ácido ou triglicerídeo (TANG, 2003). Kowalski *et al.*,(2007) mostraram que o mecanismo de polimerização de ésteres cíclicos com octanoato de zinco como catalisador tem como etapa inicial a conversão em um alcóxido. Reinoso *et al.*, (2013) por meio da simulação de mecanismos de reação para a esterificação e transesterificação usando carboxilatos de zinco como catalisador chegaram a conclusão que o mecanismo de reação preferencial inclui a coordenação inicial do metanol, com deslocamento do carboxilato e a co-coordenação do triglicerídeo com uma unidade tipo alcóxido.

A formação do alcóxido durante as reações de esterificação e transesterificação proposto por Reinoso *et al.* (2013) e Kowalski *et al.*,(2007) também foi testada em nossas simulações para a Mt ativada com ácido pois poderia se tornar uma nova rota a ser avaliada para esse catalisador. Nossos cálculos revelaram que não há a dissociação do metanol em ambas as superfícies de Mt ativadas com ácido mostrando a preferência pela adsorção da molécula.

Diante dessas propostas mecanísticas e informações prévias obtidas em nossas simulações tais como a preferência pela adsorção do etanol como uma etapa preliminar do processo, o mecanismo avaliado neste trabalho se inicia pela co-adsorção da molécula de metanol no sistema ácido acético-superfície e como produto a formação de um éster metílico e água. Os caminhos de

menor energia para a reação de esterificação do ácido acético com o metanol nas superfícies (010) e (110) da Mt ativada com ácido podem ser visualizados na Figura 5.30.

Figura 5.30 – Caminhos de reação calculados para a reação de esterificação a partir da adsorção dos reagentes, ácido acético e metanol, nas superfícies (010) e (110) da Mt ativada com ácido. As barreiras reacionais são calculadas pela variação da energia eletrônica ( $\Delta E_{ele}$ ). A imagem inicial foi usada como referência e seu valor energético subtraído das demais imagens.



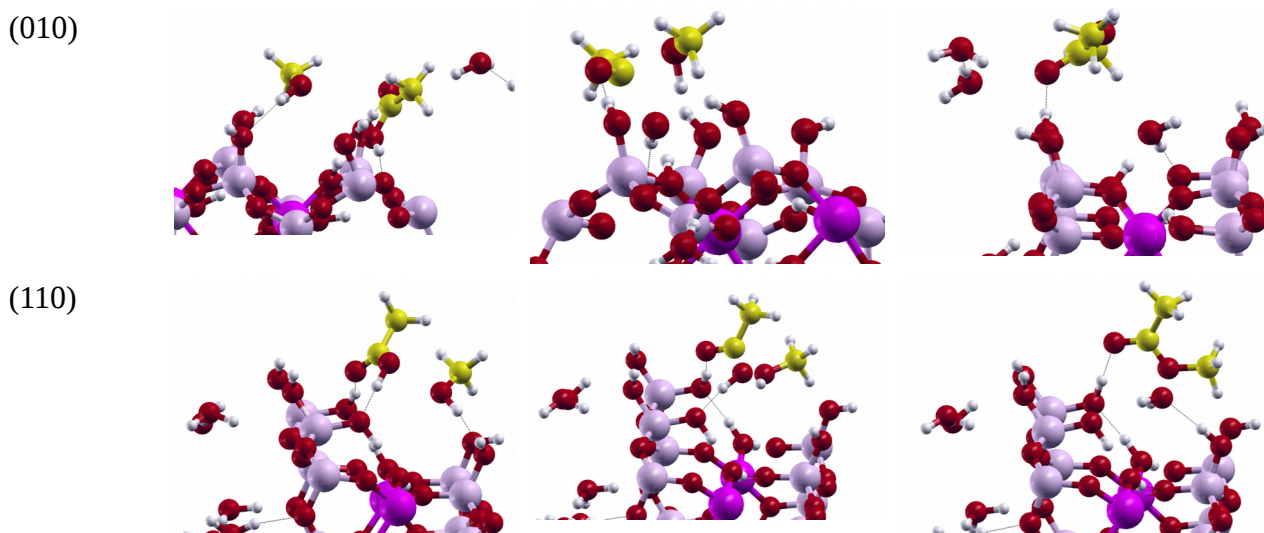
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A barreira energética foi calculada em 36,8 e 39,8 kcal mol<sup>-1</sup> para as superfícies (010) e (110) respectivamente. Em contrapartida a reconstrução do reagente é desfavorecida uma vez que o processo inverso precisa transpor uma barreira de energia maior, de aproximadamente 44,4 kcal mol<sup>-1</sup> quando a reação ocorre na superfície (010) e 41,3 kcal mol<sup>-1</sup> na (110). A superfície (010) além de mostrar uma menor barreira de ida mostra uma maior barreira de volta e o produto formado é mais estável.

O mecanismo de esterificação observado se inicia pela co-adsorção das moléculas que interagem via ligações de hidrogênio com os prótons das hidroxilas ligadas aos átomos de Si superficiais (sítios de Lewis) com distâncias da ordem de 1,66 Å entre o ácido e as superfícies ( $d(O_{AA}-H_S)$ ) e 2,0 Å entre o metanol e as superfícies,  $d(O_{Me}-H_S)$ . As distâncias entre o átomo de carbono do ácido e o de oxigênio do metanol inicialmente estão em 3,33 Å. No estado de transição

essa distância atinge o valor de 1,74 Å em ambas as superfícies, entretanto não foi observada a formação da estrutura tetraédrica do carbono como sugerida em mecanismos propostos anteriormente (o carbono central apresenta os seguintes comprimentos de ligação:  $d(\text{C-O}_{\text{AA}}\dots\text{H}_\text{S}) = 1,20$  e  $1,22$  Å,  $d(\text{C-OH}_{\text{AA}}) = 1,90$  e  $1,62$  Å,  $d(\text{C-O}_{\text{Me}}) = 1,74$  e  $1,75$  Å,  $d(\text{C-CH}_3) = 1,49$  e  $1,50$  Å. Nas moléculas isoladas as distâncias entre o átomo de carbono e os de oxigênio no metanol e no ácido acético são aproximadamente  $d(\text{C-OH}_{\text{Me}}) = 1,43$  Å,  $d(\text{C-OH}_{\text{AA}}) = 1,37$  Å e  $d(\text{C=O}_{\text{AA}}) = 1,21$  Å e  $d(\text{C-CH}_3) = 1,51$  Å respectivamente. A ligação  $d(\text{C-O}_{\text{Me}}) = 1,74$ , e  $d(\text{C-OH}_{\text{AA}}) = 1,90$  Å são muito longas se comparadas às distâncias normalmente encontradas no ácido acético e no éster. O produto formado, éster, e a molécula de água são estabilizados pelas superfícies por ligações de hidrogênio da ordem de 1,79 Å e 1,75 respectivamente para o plano (010) e 1,68 e 1,84 para o plano (110). A conformação mais estável do reagente, estado de transição e produto para ambos os planos pode ser visualizada na Figura 5.31.

Figura 5.31 – Estruturas do reagente, estado de transição e produto da reação de esterificação para ambas as superfícies de Mt ativadas com ácido.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Alguns resultados na literatura demonstram que o catalisador pode ser utilizado com teor de água de até 5%. As moléculas de água presentes no meio reacional possivelmente são sorvidas pelo catalisador. Aparentemente os sítios ativos do catalisador não são bloqueados pela



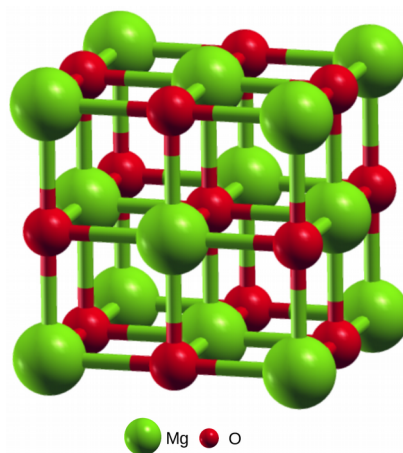
presença da água e nem o equilíbrio da reação de esterificação é deslocado para a regeneração dos reagentes, acima do teor aproximado de 5%, a água possivelmente hidrolisa o éster e/ou bloqueia os sítios ativos do material (ZATTA, 2013). As energias de adsorção da molécula de água nos sítios ativos do catalisador são menos negativas do que os reagentes das reações de esterificação e transesterificação para ambos os cortes,  $-17,1 \text{ kcal mol}^{-1}$  para a superfície (010) e  $-15,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  para a superfície (110), o que pode ser um indício que nesses catalisadores a água não compete pelos sítios ativos com os reagentes. Esse comportamento é desejável pois torna possível a utilização de matérias-primas de baixa qualidade contendo baixos teores de água, para a produção de ésteres metílicos, sem comprometer a desempenho do catalisador.

## 5.5 MODELOS REPRESENTATIVOS DOS ÓXIDOS MISTOS PROVENIENTES DA CALCINAÇÃO DA HIDROTALCITA

### 5.5.1 Construção dos modelos de superfície

O óxido de magnésio (MgO), também conhecido como periclásio, é um importante mineral de simetria cúbica, tipo-NaCl. A estrutura do MgO tem parâmetros de rede  $a = b = c = 4,217 \text{ \AA}$  e ângulos iguais a  $90^\circ$  e pertence ao grupo espacial Fm3m, Figura 5.32 (HAZEN, 1976; HENRICH, 1994). As superfícies de MgO(001) foram aproximadas às superfícies dos óxidos mistos pela inserção de dopantes que simulam ambientes químicos presentes na superfície dos óxidos provenientes da decomposição da hidrotalcita. Anteriormente à construção dos modelos de superfície para o óxido misto, a célula unitária do MgO, modelo de partida, foi primeiro otimizada. A constante de rede calculada foi de  $4,26 \text{ \AA}$ , em bom acordo com o parâmetro reportado experimentalmente, com erro relativo de 1,02% (HAZEN, 1976; HENRICH, 1994).

Figura 5.32 – Esquema da estrutura cúbica do óxido de magnésio (MgO)



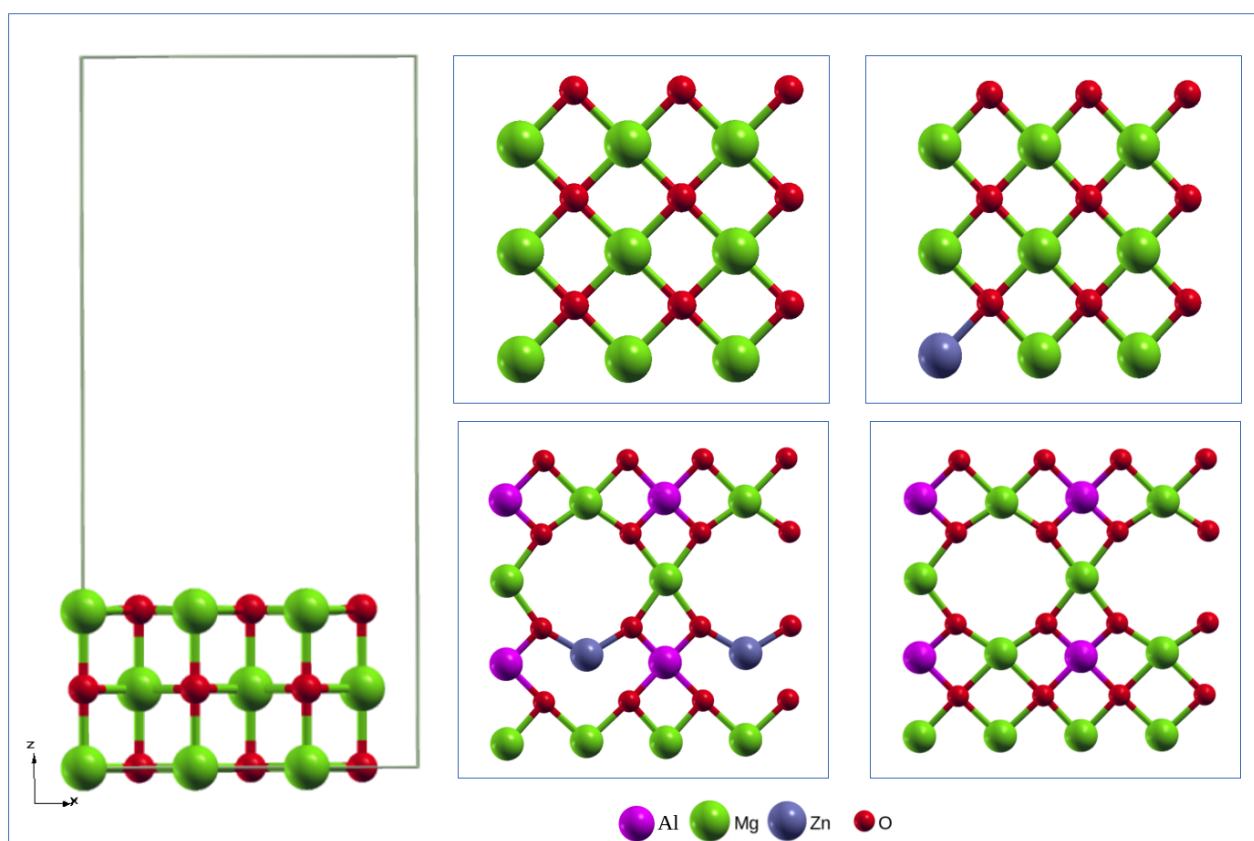
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Ao longo da direção (001), o MgO é capaz de formar uma superfície muito estável. A formação de sítios superficiais de baixa coordenação ( $\text{Mg}_5^{2+}$ ) e ( $\text{O}_5^{2-}$ ) inclui diferentes irregularidades morfológicas e propriedades estruturais, diretamente relacionadas à reatividade na superfície. Da mesma forma, outro fator que contribui para aumentar a reatividade superficial é a estabilidade dos defeitos. No interior do sólido eles são termodinamicamente menos estáveis e, por isso, tendem a migrar para a superfície. Dentre os vários tipos de defeitos, os mais comuns são aqueles relacionados à geração de vacância e inclusão de átomos dopantes na estrutura, que alteram de forma direta as propriedades ácido-base na superfície desses materiais (ALVIM, 2013).

Os *slabs* de MgO(001) foram construídos pelo uso das condições de contorno periódicas (MAKOV, 1995). Nesta aproximação, a célula de MgO original é replicada na direção *xy*, com uma camada de vácuo previamente testada de aproximadamente 15,00 Å introduzida ao longo da direção *z* (Figura 5.33). Esta camada de vácuo isola o topo da monocamada superficial em relação a base da réplica do *slab* seguinte, que contém três monocamadas de MgO na direção (001). O parâmetro de rede foi fixado inicialmente no valor do *bulk* calculado em 4,26 Å. Para formar a superfície de MgO(001) dopada com Zn, um átomo de Mg foi substituído por um átomo de Zn na primeira monocamada. Nesses modelos somente a primeira monocamada e as moléculas foram permitidas relaxar durante a otimização de geometria. Os outros átomos foram mantidos na posição inicialmente otimizada para o *bulk*. Esta aproximação foi feita pois não foi observada influência

significativa do dopante na segunda monocamada do *slab*. Para formar as superfícies dopadas com Al, dois átomos de Mg foram substituídos por dois átomos de Al e uma vacância de Mg foi gerada para neutralizar a estrutura. Para formar a superfície MgO:AlZn(001) simplesmente um sítio de Mg na superfície MgO:Al(001) foi trocado por um átomo de Zn. No caso das superfícies MgO:Al e MgO:AlZn as duas primeiras monocamadas e as moléculas foram permitidas relaxar durante a otimização de geometria. Na Figura 5.33 também pode ser visto a primeira monocamada para cada superfície gerada.

Figura 5.33 – *Slab* otimizado com três monocamadas de MgO e uma camada de vácuo de 15,00 Å para gerar a superfície em (001). Superfícies de MgO(001) pura e dopada com Zn, Al e Zn, e Al vistas de cima.



Nota: Os sítios pentacoordenados ocupam a maior parte da superfície que é denominada de terraço. As vacâncias são circundadas pelos sítios tetracoordenados de  $O_4^{2-}$ .

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

### 5.5.2 Cálculo das propriedades eletrônicas

Os defeitos pontuais proporcionam uma mudança na redistribuição de cargas através dos átomos da superfície. A forte interação eletrostática entre os defeitos pontuais na superfície de óxidos e as moléculas adsorvidas é essencial para a dissociação de ligações covalentes. Essa redistribuição de carga pode ser verificada por meio da análise das cargas de Bader e dessa maneira torna-se possível avaliar como a dopagem da superfície afeta os sítios vizinhos. As superfícies de MgO e MgO:Zn possuem 18 átomos na superfície, 9 cátions e 9 ânions, já as superfícies MgO:Al e MgO:AlZn possuem 15 átomos na superfície, 7 cátions e 8 ânions.

A partir da Tabela 5.15, pode-se notar que as cargas de Bader nos átomos de Mg não mudam com respeito às monocamadas e a superfície. O mesmo não pode ser dito para os átomos de oxigênio. Com a introdução do átomo de Zn há uma diminuição da carga nos átomos de oxigênio que são primeiros vizinhos do Zn (em azul na tabela), no caso os átomos 1, 3, 7 e 9,  $-1,631e$  comparado a  $-1,725e$ . A razão pela qual as cargas dos átomos de oxigênio na segunda e terceira monocamada não variarem tanto é a presença de apenas um dos cinco átomos de oxigênio vizinhos ao Zn estarem nesta monocamada, enquanto quatro estão na superfície. Esta análise indica que o átomo de zinco sobre a superfície afeta as cargas de Bader dos átomos de oxigênio nas proximidades, mostrando que ocorre um efeito local.

Tabela 5.15 – Valores para as cargas de Bader ( $e$ ) dos átomos da superfície. M representa um sítio catiônico, seja Mg, Al ou Zn e O um sítio de oxigênio.

	MgO		MgO:Zn		MgO:Al		MgO:AlZn	
	M	O	M	O	M	O	M	O
1	1,73	-1,73	<b>1,22</b>	<b>-1,63</b>	1,71	-1,79	<b>1,23</b>	-1,74
2	1,73	-1,73	1,73	-1,72	<b>3,00</b>	-1,81	<b>3,00</b>	-1,77
3	1,73	-1,73	1,73	<b>-1,63</b>	<b>3,00</b>	<b>-1,81</b>	<b>3,00</b>	<b>-1,65</b>
4	1,73	-1,73	1,73	-1,72	1,74	<b>-1,83</b>	1,73	<b>-1,67</b>
5	1,73	-1,73	1,73	-1,71	1,74	<b>-1,81</b>	1,74	-1,81
6	1,73	-1,73	1,73	-1,73	1,74	<b>-1,83</b>	1,75	-1,83
7	1,73	-1,73	1,73	<b>-1,63</b>	1,74	-1,79	1,74	-1,80
8	1,73	-1,73	1,73	-1,73	----	-1,81	----	-1,81
9	1,73	-1,73	1,73	<b>-1,63</b>	----	----	----	----
2ª camada	1,73	-1,73	1,73	-1,73	1,73	-1,76	1,73	-1,75
3ª camada	1,73	-1,73	1,73	-1,73	1,73	-1,72	1,73	-1,72

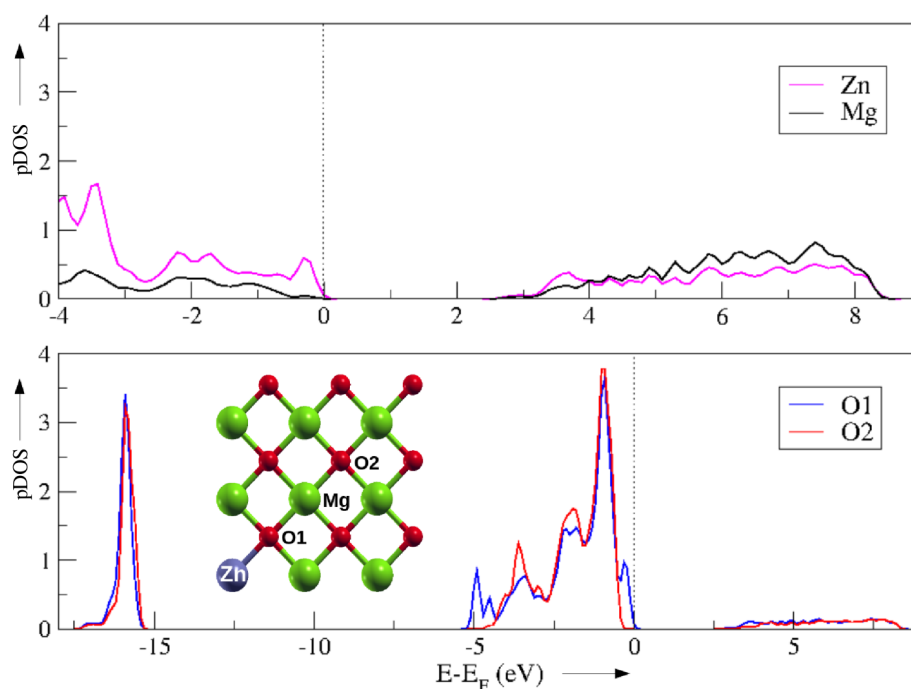
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As cargas de Bader obtidas para as superfícies MgO:Al e MgO:AlZn também mostram que a dopagem da superfície de MgO(001) com Al e Zn e, conseqüentemente, a formação da vacância, não afetam a terceira monocamada, dessa forma estes átomos podem ser mantidos presos com segurança nas coordenadas do bulk. Percebe-se após a inserção do átomo de Al (em lilás na tabela) que os átomos de oxigênio ao redor da vacância, ( $O^{2-}_4$ ) (em negrito na tabela), possuem carga de  $-1,834e$  comparada a  $-1,725e$  no MgO puro. O mesmo foi observado para a superfície MgO:AlZn, exceto pelo fato de que os átomos de oxigênio ligados ao Zn (em negrito) mantiveram aproximadamente a carga observada para os átomos de oxigênio da superfície MgO:Zn,  $-1,645e$ .

A partir dos modelos de superfície do MgO(001) dopados com Zn, Al e Al,Zn, foi feita a análise de acidez e basicidade dos sítios gerados por esses defeitos pontuais em comparação com aqueles relacionados ao terraço de MgO(001) ( $Mg^{2+}_5$  e  $O^{2-}_5$ ). Assim, foram selecionadas as principais posições estruturais para ocorrer a adsorção e dissociação das moléculas. Essas características ácido-base têm papel fundamental nos processos de degradação de vários compostos.

Para esse fim, foi realizado o cálculo da densidade de estados projetada (pDOS) nos sítios catiônicos e aniônicos da superfície. O cálculo de pDOS descreve o número de estados de cada nível de energia e a disponibilidade para serem ocupados. Uma maior densidade de estados na banda de valência próxima do nível de Fermi indica uma alta probabilidade do material em doar elétrons (basicidade). Por outro lado, uma maior densidade de estados na banda de condução mostra a tendência do material em receber elétrons (acidez). Para este estudo, o nível de energia de Fermi foi igualado a 0 eV. A densidade de estados (DOS) total mostrou que o gap de energia entre o topo da banda de valência e os primeiros níveis da banda de condução para as superfícies de MgO, MgO:Zn, MgO:Al e MgO:AlZn é de 3,33, 2,91, 3,29 e 2,98 eV respectivamente. A diminuição do tamanho do gap de energia dos compostos dopados com Zn é um indício de que houve um aumento na acidez nesses compostos. Foi feita a análise dos sítios superficiais catiônicos ( $\text{Mg}^{2+}_5$  e  $\text{Zn}^{2+}_5$ ) e aniônicos ( $\text{O}^{2-}_5$ ) da superfície de MgO(001) dopada com Zn para avaliarmos as modificações geradas pela inserção do átomo de Zn na superfície. O resultado foi apresentado na Figura 5.34.

Figura 5.34 – Análise de pDOS sobre dois sítios ácidos de Lewis de  $\text{Mg}^{2+}_5$  para a superfície de MgO(001) dopada com Zn. Foram analisados os átomos de Zn e Mg e dois tipos de oxigênio  $\text{O}^{2-}_5$  um ligado diretamente ao Zn e outro sendo representativo da superfície de MgO pura.

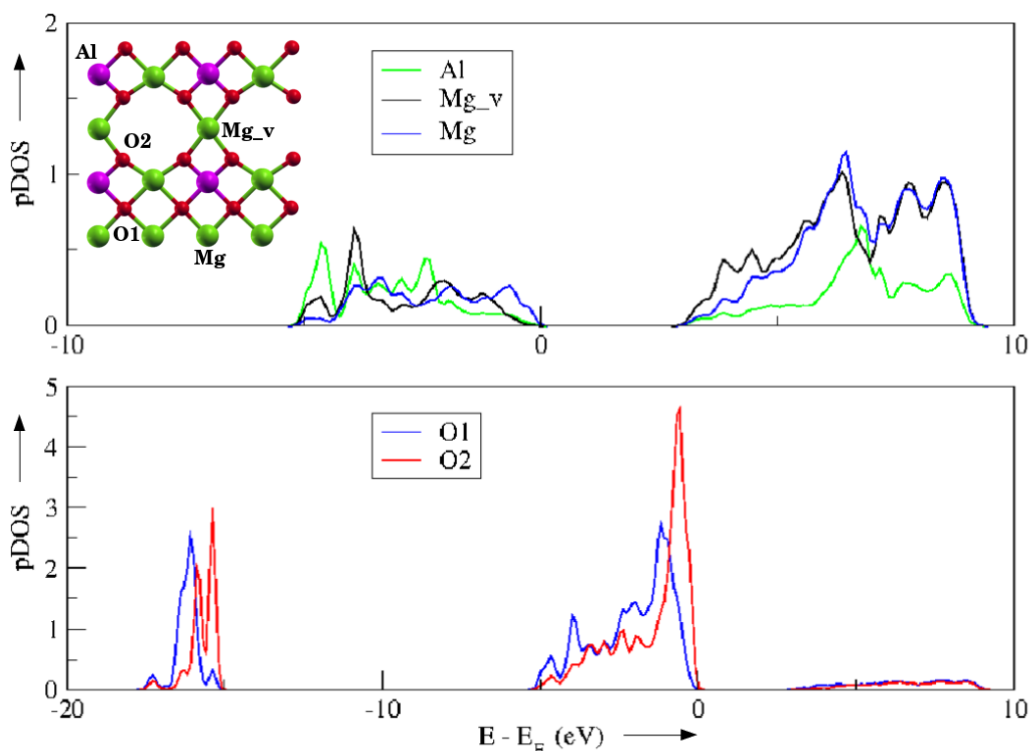


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Com a análise da pDOS sobre o sítio de Zn e de Mg aliada aos valores mostrados para o gap, podemos inferir que o grau de acidez do sítio de Zn é ligeiramente superior ao sítio de Mg. A inserção do  $Zn^{2+}$  também gera sítios de oxigênio mais básicos, representado pela curva em vermelho mais próxima do nível de Fermi.

No caso da superfície com vacância de  $Mg^{2+}$  gerada pela dopagem com  $Al^{3+}$ , a análise de pDOS sobre dois sítios ácidos de Lewis de  $Mg^{2+}$ , bem como o de  $Al^{3+}$ , mostrou que não há diferença apreciável no grau de acidez deles. Entretanto, a vacância catiônica e os sítios de  $Al^{3+}$  favorecem a formação de sítios básicos de Lewis tetracoordenados mais fortes ( $O_4^{2-}$ ) como observado na análise de pDOS sobre os átomos de oxigênio, Figura 5.35.

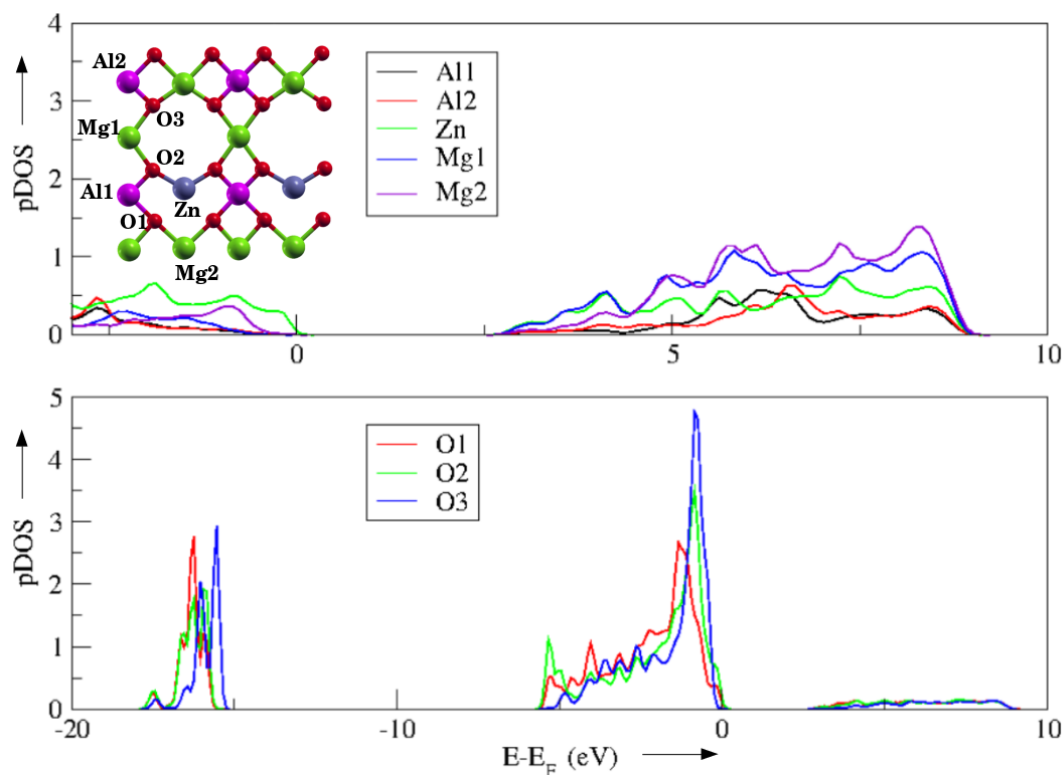
Figura 5.35 – Análise de pDOS sobre dois sítios ácidos de Lewis de  $Mg^{2+}$  para a superfície de  $MgO(001)$  dopada com Al. Foram analisados os átomos de Mg e Al e os sítios de oxigênio  $O_5^{2-}$  e  $O_4^{2-}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Foi analisado também o efeito da inserção do átomo de Zn nos sítios superficiais da superfície MgO:AlZn(001), Figura 5.36. Neste caso, percebe-se que os sítios catiônicos têm praticamente a mesma força ácida, sendo o  $\text{Al}^{3+}$  o cátion ligeiramente menos ácido e o  $\text{Zn}^{2+}$  o cátion ligeiramente mais ácido. Para os sítios aniônicos, ao contrário, temos uma diferenciação entre os sítios de oxigênio ( $\text{O}_5^{2-}$ ) e ( $\text{O}_4^{2-}$ ) da superfície. Os átomos de oxigênio tetracoordenados tendem a ser mais básicos.

Figura 5.36 – Análise de pDOS sobre dois sítios ácidos de Lewis de  $\text{Mg}_5^{2+}$  para a superfície de MgO(001) dopada com Al e Zn. Foram analisados os sítios de Mg, Al e Zn e os sítios de oxigênio  $\text{O}_5^{2-}$  e  $\text{O}_4^{2-}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR



## 5.6 O PAPEL DA INSERÇÃO DO DOPANTE $Zn^{2+}$ NA REATIVIDADE E ATIVIDADE CATALÍTICA DA SUPERFÍCIE DE $MgO(001)$

A fim de compreender o efeito da inserção de um dopante Zn na reatividade e atividade catalítica da superfície de  $MgO(001)$  em etapas de importantes processos tais como hidrodessulfurização e esterificação, as seguintes moléculas  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CH_3CH_2OH$ ,  $CH_3CH_2SH$  e  $CH_3SCH_3$  foram escolhidas para investigar a adsorção e possíveis intermediários formados pela dissociação dessas moléculas sobre a superfície de  $MgO(001)$  pura e dopada com Zn.

Moléculas de água adsorvidas ou dissociadas na superfície de óxidos metálicos afetam a química da superfície desses óxidos e são muito importantes na cinética da reação de hidrólise. Por exemplo, as moléculas de água podem envenenar alguns catalisadores especialmente em reações de transesterificação e os ésteres metílicos de ácido graxo (FAME). Essa reação não pode apresentar significativas quantidades de impurezas incluindo água. Alguns autores sugerem que a pesquisa de catalisadores inteligentes, que catalisem a reação e façam a remoção da água formada como subproduto deve contornar esse problema. Além disso, a remoção de água também reduziria o custo da produção de Biodiesel, uma vez que requer uma matéria-prima bastante pura.

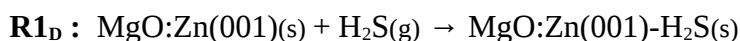
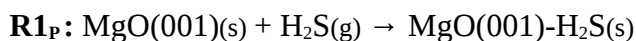
O etanol também é uma importante molécula para a transesterificação (etanólise) de triglicerídeos. Yan *et al.*, reportam que, diferentemente das reações de esterificação, as moléculas de etanol são adsorvidas na superfície e seus prótons interagem com os sítios básicos assim facilitando a formação de alcóxido.

Nas matérias primas não renováveis tais como o petróleo, o enxofre está presente como tiois, sulfetos, dissulfetos e tiofenos e o processo de hidrodessulfurização consiste na remoção de átomos de enxofre desses compostos por um tratamento de redução. Diante dessas informações a simulação é uma alternativa importante para prever propriedades químicas inerentes a esses processos principalmente no que tange a catalisadores mais efetivos e diminuição do custo.

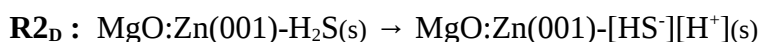
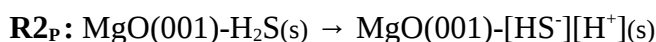
### 5.6.1 Mecanismo Proposto

A atividade catalítica das superfícies foram verificadas através das reações de adsorção e dissociação das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  nas superfícies de  $\text{MgO}(001)$  e  $\text{MgO}:\text{Zn}(001)$ . O mecanismo proposto consiste de duas etapas. Na primeira, a reação de adsorção das moléculas em ambas as superfícies foi avaliada. Na segunda etapa foi examinada a reação de dissociação e formação de intermediários. As reações R1 e R2 correspondem as reações de adsorção e dissociação, respectivamente. Com o intuito de complementar a nomenclatura, nós utilizamos a letra P para os processos sobre a superfície pura,  $\text{MgO}(001)$ , e a letra D para as reações sobre a superfície dopada  $\text{MgO}:\text{Zn}(001)$ . A molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  foi utilizada nesse caso para ilustrar o mecanismo de reação.

- Etapa 1



- Etapa 2

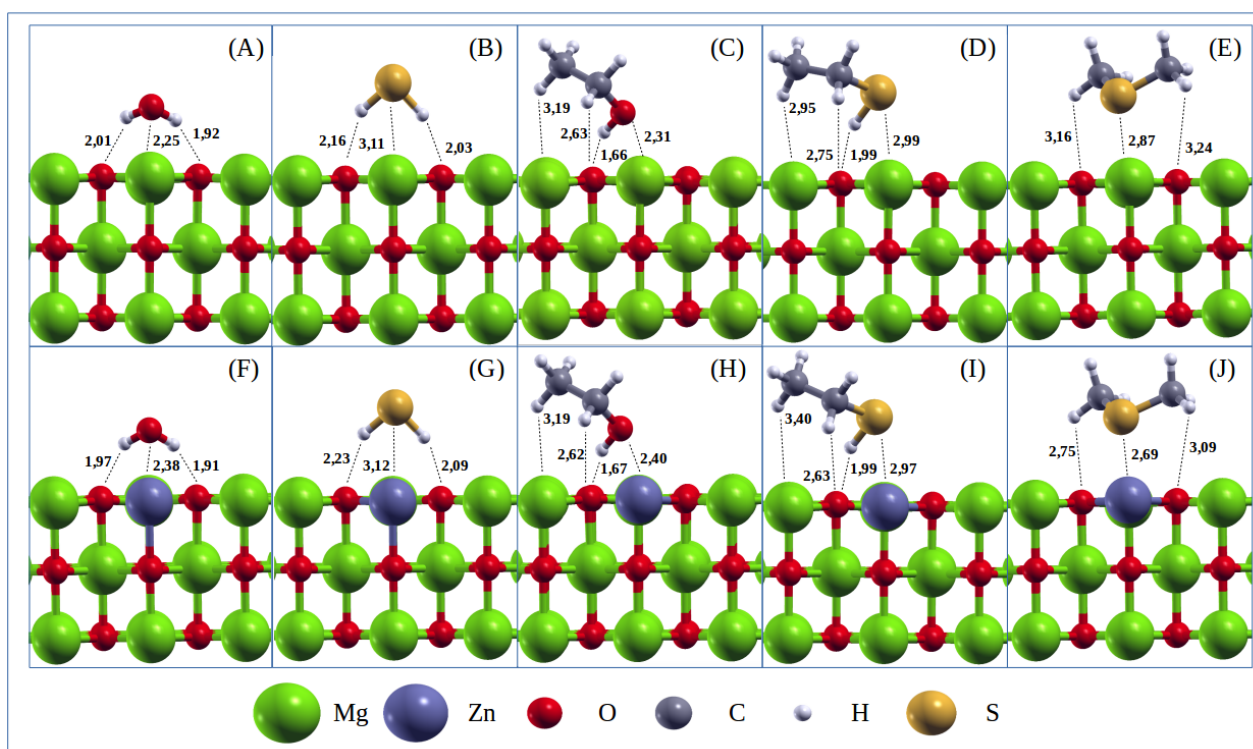


Os produtos das reações ( $\text{R1}_P$ ) e ( $\text{R1}_D$ ) são os sistemas formados pela adsorção das moléculas sobre as superfícies representados acima por  $\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{S}(s)$  e  $\text{MgO}:\text{Zn}(001)\text{-H}_2\text{S}(s)$ , respectivamente. As moléculas adsorvidas reagem com as superfícies e se dissociam formando os produtos ( $\text{R2}_P$ ) e ( $\text{R2}_D$ ), representados acima por  $\text{MgO}(001)\text{-}[\text{HS}^-][\text{H}^+]$  e  $\text{MgO}:\text{Zn}(001)\text{-}[\text{HS}^-][\text{H}^+]$ , respectivamente.

### 5.6.2 Adsorção das moléculas sobre as superfícies de MgO(001) e MgO:Zn(001)

O primeiro passo do mecanismo proposto é a reação de adsorção das moléculas nas superfícies de MgO(001) e MgO:Zn(001) ( $R_{1p}$  e  $R_{1D}$ ). As estruturas otimizadas e as principais distâncias são mostradas na Figura 5.37.

Figura 5.37 – Moléculas adsorvidas sobre as superfícies de MgO(001) e MgO:Zn(001) (A) MgO(001)-H<sub>2</sub>O, (B) MgO(001)-H<sub>2</sub>S, (C) MgO(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, (D) MgO(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH, (E) MgO(001)-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, (F) MgO:Zn(001)-H<sub>2</sub>O, (G) MgO:Zn(001)-H<sub>2</sub>S, (H) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, (I) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH, (J) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>.



Nota: Distâncias em angstrom.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

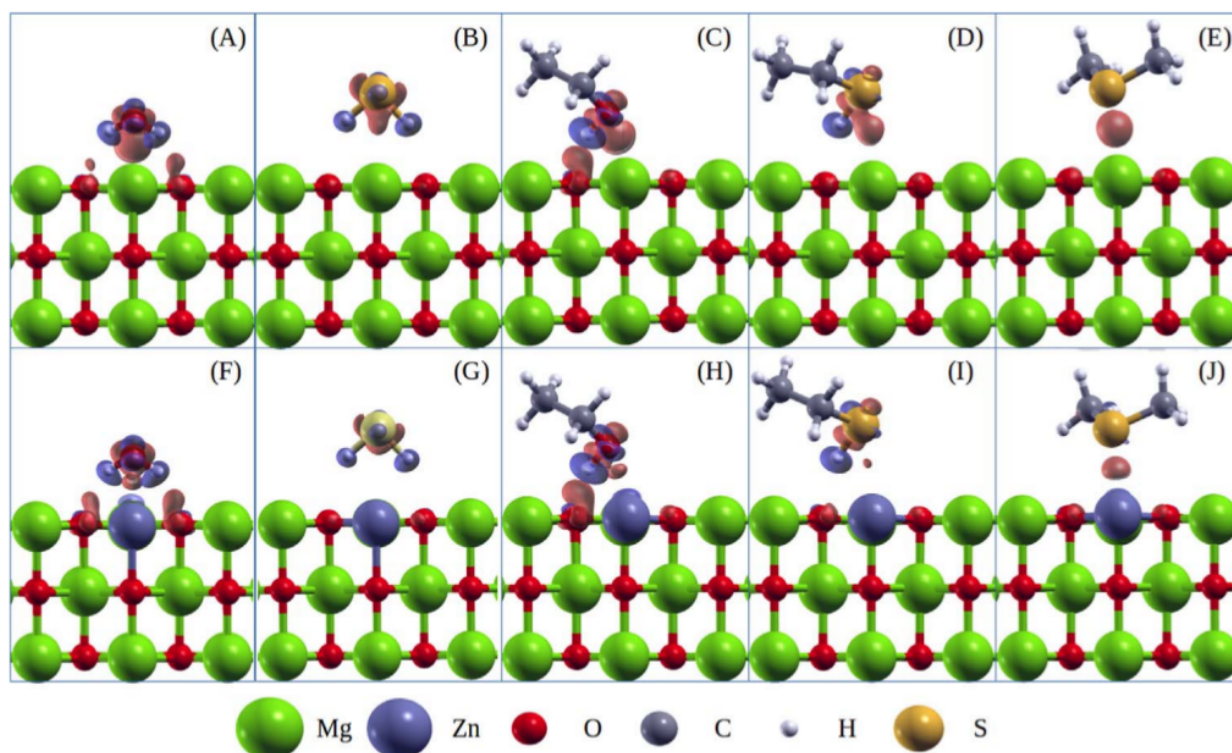
A distância entre os átomos de calcogênio das moléculas H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH e CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> e os cátions superficiais não são muito afetadas pela presença do átomo de

zinco. A maior variação foi para a adsorção da molécula de metiltiometano com 2,87 Å e 2,69 Å para superfícies MgO (001) e MgO:Zn(001), respectivamente.

A comparação direta das distâncias interatômicas de H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>S indica que a molécula de água está mais próxima das superfícies do que a molécula de H<sub>2</sub>S. Essa característica pode ser notada não apenas pelas distâncias entre os átomos do calcogênio e os sítios catiônicos da superfície, mas também pelas distâncias entre os átomos de hidrogênio e os átomos de oxigênio de superfície. Estes valores de distância também indicam que essas moléculas estão inclinadas na superfície com seus átomos de hidrogênio orientados para os sítios de oxigênio da superfície. As moléculas CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH também se comportam desta mesma forma. As distâncias entre átomos de oxigênio e enxofre e os sítios superficiais mostram que a molécula de etanol está mais próxima da superfície do que a molécula de etanotiol. No entanto, também pode se notar que as distâncias entre os átomos de hidrogênio metílico e metilênico e a superfície são menores para a adsorção de etanol. Isto indica que a molécula de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH é menos inclinada em relação à superfície do que a de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH. A adsorção do CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> em ambas as superfícies apresentou diferenças notáveis em relação à superfície dopada com Zn. As distâncias Cation-S e O-H são maiores para a adsorção em MgO (001) do que na superfície de MgO dopada com Zn. A análise estrutural mostra que as moléculas contendo oxigênio tendem a ser mais atraídas pela superfície do que as moléculas contendo enxofre.

A Figura 5.38 mostra os gráficos de diferença de carga para as adsorções das moléculas nas superfícies MgO(001) e MgO:Zn(001). As figuras (A) e (F) apresentam a adsorção da molécula de água para ambas as superfícies e mostram que a forma de transferência de densidade de carga é muito similar para os sistemas. Existe uma transferência de carga entre os átomos de hidrogênio da água e os átomos de oxigênio da superfície. No caso da adsorção da molécula H<sub>2</sub>S, (B) e (G), existe também uma transferência de carga entre os átomos de oxigênio da superfície e os átomos de hidrogênio da molécula. De fato, as distâncias entre os átomos de hidrogênio e os de oxigênio não são muito afetadas pelas superfícies. Os átomos de hidrogênio da molécula H<sub>2</sub>S são um pouco mais próximos da superfície MgO(001) do que para MgO:Zn, enquanto que as distâncias entre o átomo de enxofre e o cátion superficial permaneceram quase inalteradas.

Figura 5.38 – Registros da diferença de densidade de carga para as moléculas adsorvidas sobre as superfícies de MgO(001) e MgO:Zn(001) (A) MgO(001)-H<sub>2</sub>O, (B) MgO(001)-H<sub>2</sub>S, (C) MgO(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, (D) MgO(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH, (E) MgO(001)-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, (F) MgO:Zn(001)-H<sub>2</sub>O, (G) MgO:Zn(001)-H<sub>2</sub>S, (H) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, (I) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH, (J) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>. O corte da isosuperfície de ambas as figuras é de 0,003 elétrons/ Bohr<sup>3</sup>.



Nota: Os lóbulos vermelho e azul correspondem ao excesso de densidade de carga e ao deficit de densidade de carga, respectivamente.

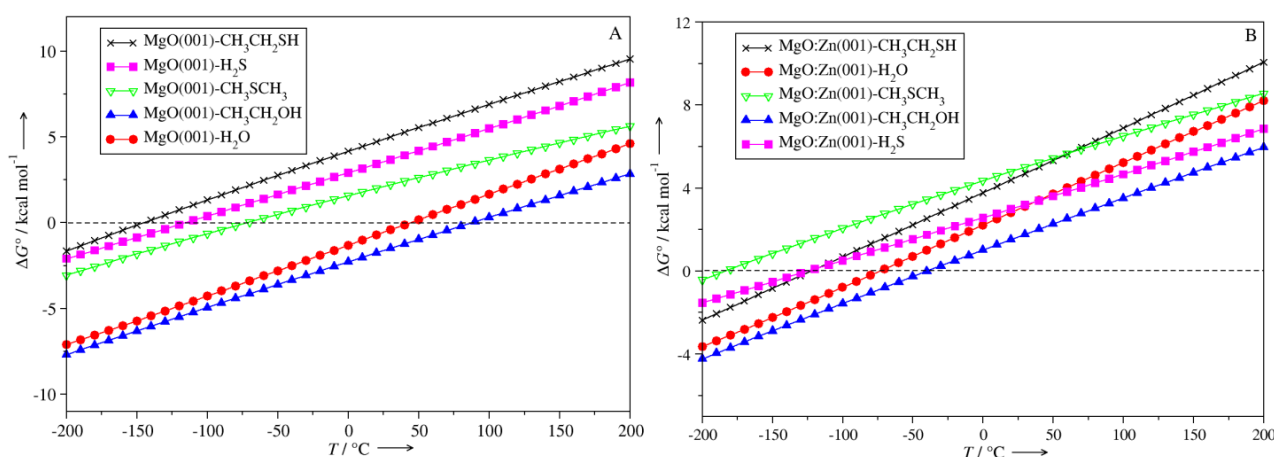
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser observado, há uma transferência de carga muito maior entre a molécula de etanol e as superfícies (figura (C) e (H)) do que entre a molécula de etanotiol e as superfícies (figura (D) e (I)). Os comportamentos observados pelo cálculo de diferença de densidade de carga corroboram com a análise estrutural realizada anteriormente. Os registros de diferença de densidade de carga para os sistemas MgO(001)-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> e MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, (E) e (J) respectivamente, mostram um excedente de densidade de carga entre o átomo de enxofre e os cátions superficiais. Em suma, os registros de diferença de densidade de carga para as moléculas de

água, sulfeto de hidrogênio, etanol e etanotiol adotaram uma interação em forma de dipolo com a superfície, o que indica uma melhor estabilização para essas moléculas do que para o metiltiometano.

A Figura 5.39 apresenta a dependência entre a variação de energia livre de Gibbs com a temperatura (de -200 a 200°C) para as adsorções estudadas. As curvas mostradas para a adsorção nas superfícies MgO(001) e MgO:Zn(001) indicam que a variação da energia livre de Gibbs aumenta com a temperatura para todas as moléculas. A Tabela 5.16 e a Figura 5.39 mostram as temperaturas de equilíbrio ( $\Delta G^\circ = 0$ ) das moléculas adsorvidas, e essas são diferentes umas das outras. A adsorção da molécula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  apresenta a maior temperatura de equilíbrio para ambas as superfícies (88°C e -39°C para MgO(001) e MgO:Zn(001) respectivamente). A adsorção da molécula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  apresenta a temperatura de equilíbrio mais baixa para MgO(001) (-146 °C), enquanto que o menor valor de temperatura para a superfície de MgO dopada com Zn é obtido para a molécula  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  (-183 °C). A seguinte ordem de facilidade para a dessorção pode ser estimada para a superfície MgO(001),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_3\text{SCH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  e para a superfície MgO:Zn(001),  $\text{CH}_3\text{SCH}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

Figura 5.39 – A dependência da variação da energia livre de Gibbs calculada com a temperatura para as reações de adsorção das moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ . (A) e (B) Reações de adsorção sobre as superfícies MgO(001) e MgO:Zn(001), respectivamente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 5.16 – Temperaturas de equilíbrio (em °C), variação da energia eletrônica total ( $\Delta E_{\text{ele}}$ ),  $\Delta ZPE$  e variação de entalpia ( $\Delta H$ ) em kcal mol<sup>-1</sup> para adsorção das moléculas H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH e CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> nas superfícies MgO(001) e MgO:Zn(001). Os valores de entalpia correspondem à respectiva temperatura de equilíbrio.

Sistemas	T	$\Delta E_{\text{ele}}$	$\Delta ZPE$	$\Delta H$
MgO(001)-H <sub>2</sub> O	44	-11,35	3,20	-9,47
MgO:Zn(001)-H <sub>2</sub> O	-71	-7,77	2,53	-6,16
MgO(001)-H <sub>2</sub> S	-114	-4,87	1,26	-4,04
MgO:Zn(001)-H <sub>2</sub> S	-124	-3,92	1,10	-3,13
MgO(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	88	-10,45	0,85	-11,50
MgO:Zn(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-39	-6,93	0,82	-6,59
MgO(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	-146	-4,43	0,67	-3,84
MgO:Zn(001)-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	-123	-3,58	-0,89	-2,45
MgO(001)-CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	-71	-5,75	0,85	-4,54
MgO:Zn(001)-CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	-183	-3,21	0,94	-2,33

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As energias eletrônicas totais também indicam que o dopante não favorece as adsorções das moléculas de água, sulfeto de hidrogênio, etanol e metiltiometano. Por outro lado, a dopagem com Zn aumenta a temperatura de equilíbrio da adsorção de etanotiol devido ao valor negativo da variação da ZPE. Como pode ser observado na Tabela 5.16, a variação da ZPE não difere muito em relação à superfície estudada, com exceção da adsorção de etanotiol em ambas as superfícies. Portanto, no caso das adsorções das moléculas de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, etanol e CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, a comparação qualitativa das temperaturas de equilíbrio pode ser deduzida diretamente pelas energias eletrônicas. A variação da entalpia nas temperaturas de equilíbrio mostra que os processos são exotérmicos.

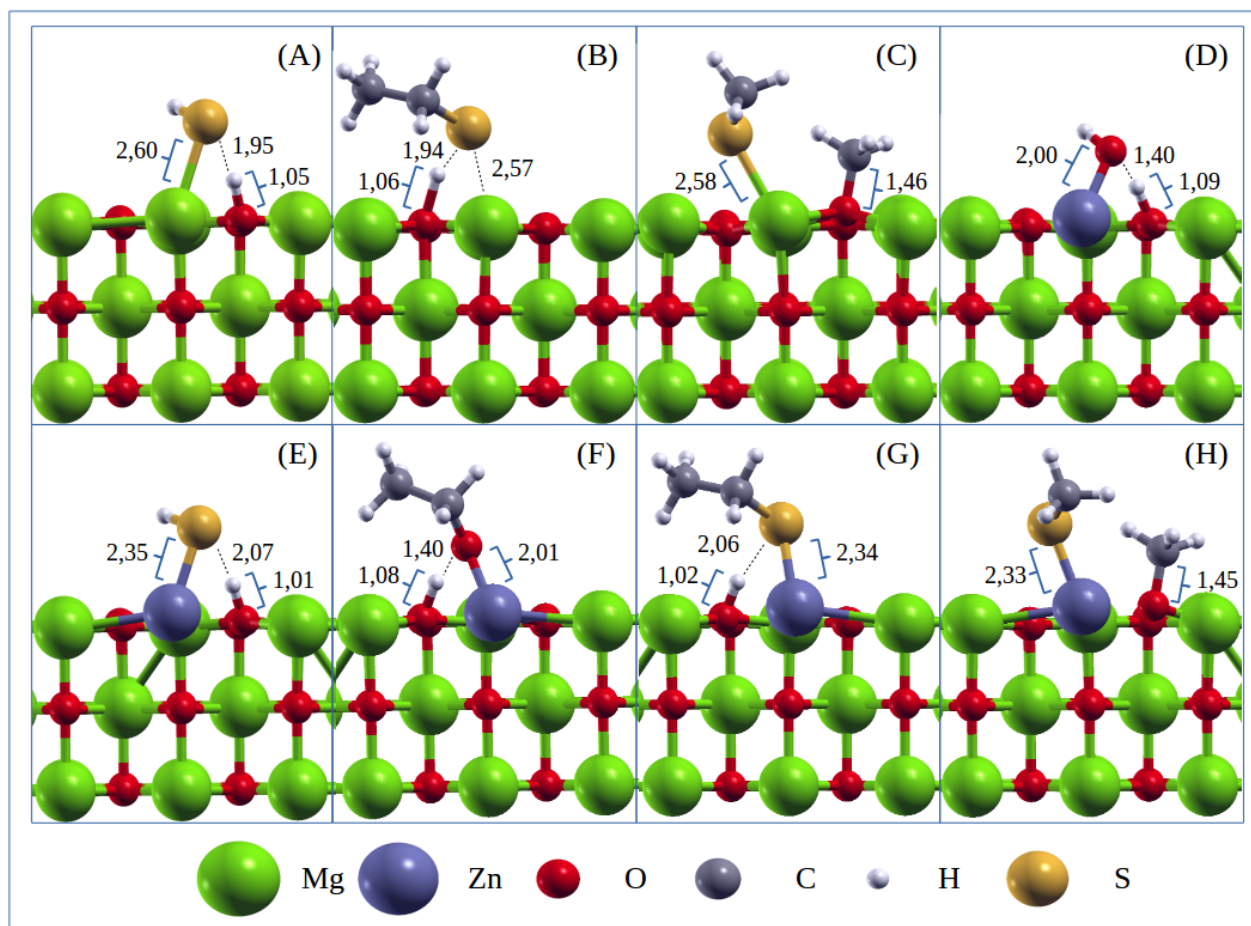
### 5.6.3 Dissociação das moléculas sobre as superfícies de MgO(001) e MgO:Zn(001)

Nas reações R2<sub>p</sub> e R2<sub>d</sub>, as moléculas adsorvidas dissociam-se nas superfícies MgO(001) e MgO:Zn(001), com exceção das moléculas de água e etanol que não se dissociam na superfície de MgO(001). A inserção do átomo de Zn aumenta a reatividade da superfície, como mostrado na análise eletrônica, causando a dissociação das moléculas de água e etanol. Durante a dissociação, a ligação S-H do H<sub>2</sub>S e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH é quebrada e novas ligações S-Mg, S-Zn e H-O são formadas com as superfícies. No caso das moléculas de H<sub>2</sub>O e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, a ligação O-H é quebrada e novas ligações O-Zn e H-O são formadas com os átomos da superfície dopada. Diferentemente das outras moléculas, o processo de dissociação da molécula CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, ocorre com a quebra da ligação S-CH<sub>3</sub> e a formação das ligações CH<sub>3</sub>S-Mg, CH<sub>3</sub>S-Zn e H<sub>3</sub>C-O nas superfícies. As estruturas dos compostos formados e as distâncias das novas ligações formadas são mostradas na Figura 5.40.

De acordo com a Figura 5.40, as distâncias de ligação entre os fragmentos das moléculas, resultantes do processo de dissociação, e a superfície de MgO(001) dopada com Zn são menores do que as distâncias observadas entre os fragmentos e a superfície de MgO(001) pura, sugerindo que essas ligações são mais fortes. As distâncias O-Zn e H-O para as moléculas de água e etanol adsorvidas na superfície MgO:Zn(001) foram 2,38 e 1,91 Å, e 2,40 e 1,67 Å, respectivamente. Com a dissociação estas distâncias se tornaram 2,00 e 1,09 Å, e 2,01 e 1,08 Å, respectivamente (Figura 5.37 e Figura 5.40). As distâncias S-Mg e H-O para as moléculas de sulfeto de hidrogênio, e etanotiol e, S-Mg e H<sub>3</sub>C-O para o metiltiometano na superfície MgO(001) foram 3,11 e 2,03 Å; 2,99 e 1,99 Å; 2,87 e 3,55 Å, respectivamente. Quando a dissociação ocorreu, essas distâncias se tornaram 2,60 e 1,05 Å, 2,57 e 1,06 Å, 2,58 e 1,46 Å, enquanto que, para a superfície MgO(001) dopada com Zn, as distâncias S-Zn e H/H<sub>3</sub>C-O para o sulfeto de hidrogênio adsorvido, as moléculas de etanotiol e metiltiometano foram 3,12 e 2,09 Å; 2,97 e 1,99 Å; 2,69 e 3,46 Å, respectivamente. Com a dissociação os novos valores de distâncias são 2,35 e 1,01 Å; 2,34 e 1,02 Å; 2,33 e 1,45 Å, respectivamente.



Figura 5.40 – Espécies dissociadas nas superfícies MgO (001) MgO (001) e Zn-dopadas (001). (A) MgO(001)-[HS<sup>-</sup>][H<sup>+</sup>], (B) MgO(001)-[CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S<sup>-</sup>][H<sup>+</sup>], (C) MgO(001)-[CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>][CH<sub>3</sub><sup>+</sup>], (D) MgO:Zn(001)-[HO<sup>-</sup>][H<sup>+</sup>], (E) MgO:Zn(001)-[HS<sup>-</sup>][H<sup>+</sup>], (F) MgO:Zn(001)-[CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>][H<sup>+</sup>], (G) MgO:Zn(001)-[CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S<sup>-</sup>][H<sup>+</sup>], (H) MgO:Zn(001)-[CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>][CH<sub>3</sub><sup>+</sup>].



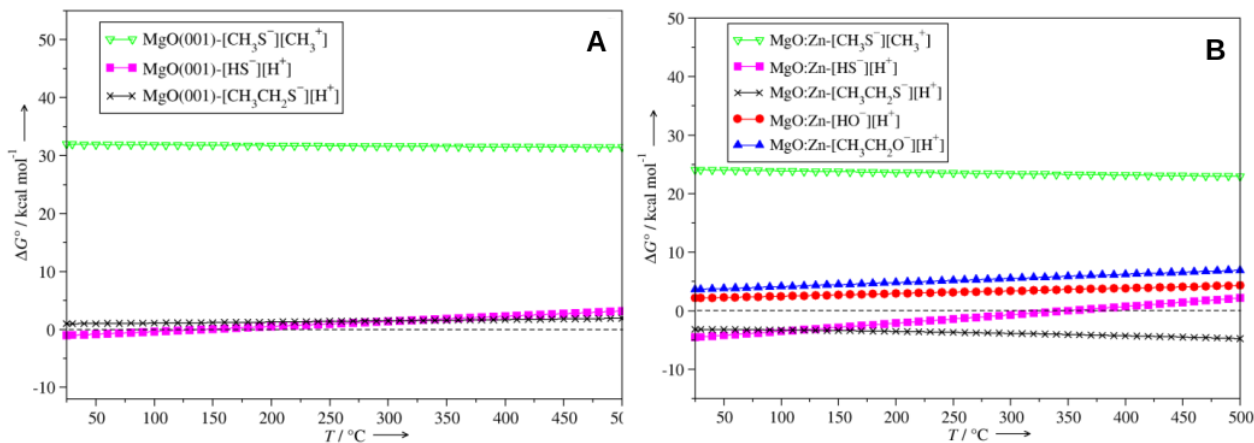
Nota: Distâncias em angstrom.

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A Figura 5.41 mostra que a variação de energia livre de Gibbs calculada para a dissociação das moléculas CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH e CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> na superfície de MgO(001) pura é positiva em toda a faixa de temperatura investigada (25-500°C), assim o processo de dissociação destas moléculas no MgO(001) não é espontânea. No entanto, a variação da energia livre Gibbs calculada para a molécula de H<sub>2</sub>S na superfície MgO(001) é negativo até 148,7° C, isto é, o processo de dissociação desta molécula na superfície MgO(001) é espontânea até esta temperatura. No caso da

superfície MgO:Zn(001) a reação de dissociação da molécula de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  é espontânea em toda a faixa de temperatura examinada, já a reação de dissociação da molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  é espontânea até  $349,7\text{ }^\circ\text{C}$ . Em contrapartida, os valores de  $\Delta G^\circ$  dos processos de dissociação das moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  na superfície de MgO(001) dopada com Zn é positivo em toda a faixa de temperatura investigada. Os valores de  $\Delta G^\circ$  da reação de dissociação à temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) para as moléculas  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  na superfície MgO(001) é  $0,96$ ,  $-1,02$  e  $31,96\text{ kcal mol}^{-1}$ , respectivamente. Na superfície MgO(001) dopada com Zn, os valores são  $-3,19$ ,  $-4,54$ ,  $24,10$ ,  $2,16$  e  $3,61\text{ kcal mol}^{-1}$  para as moléculas  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , respectivamente.

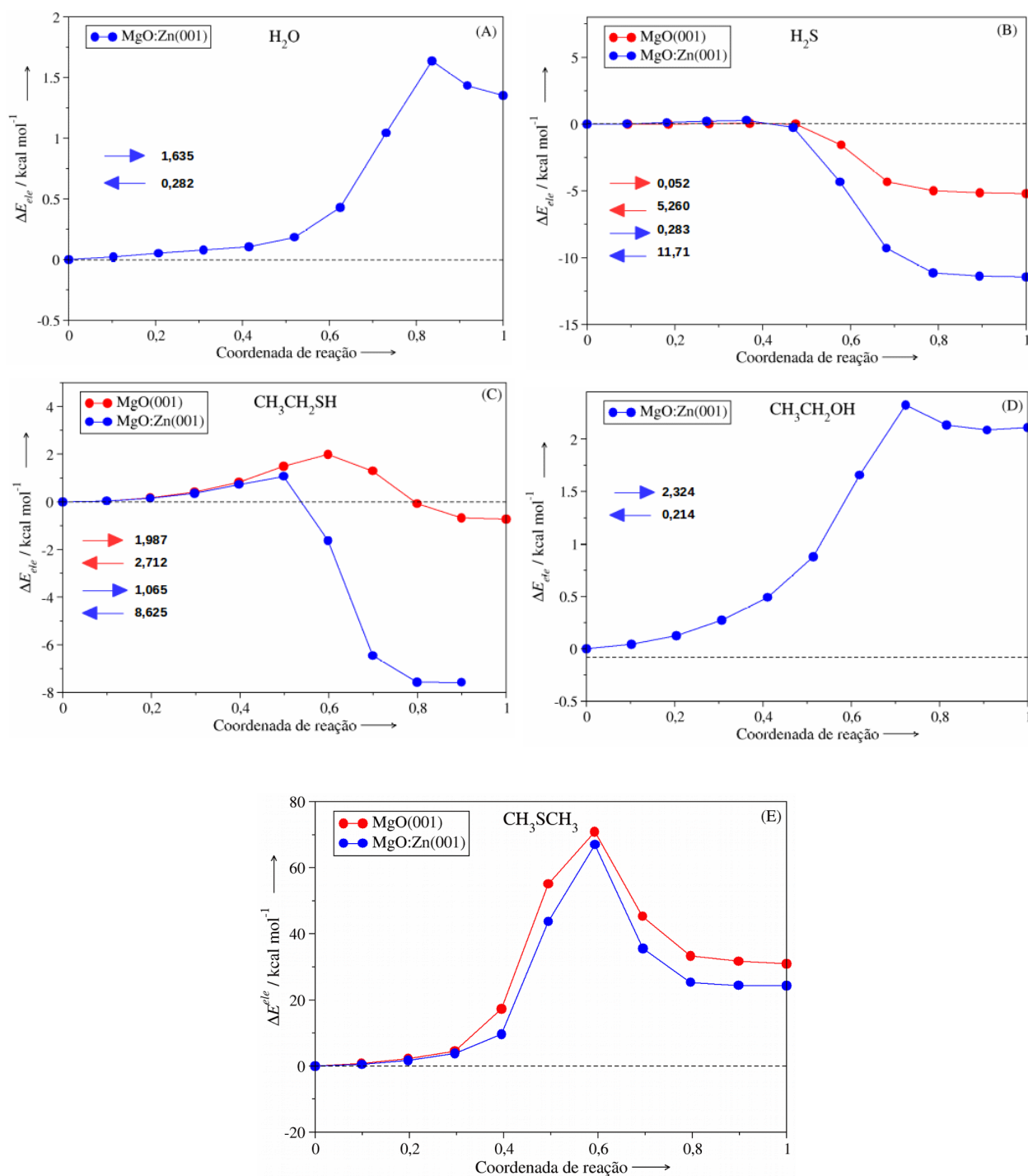
Figura 5.41 – A dependência da variação da energia livre de Gibbs calculada com a temperatura para as reações de dissociação das moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ . (A) e (B) Reações de dissociação sobre as superfícies de MgO(001) pura e dopada com Zn, respectivamente.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os caminhos de energia mínima para as reações de dissociação foram calculados e estão representados na Figura 5.42. A energia de ativação dos processos de dissociação foi obtida como a diferença de energia entre as estruturas do estado de transição e as estruturas das moléculas adsorvidas nas superfícies. A Figura 5.42 mostra a energia de ativação eletrônica obtida no cálculo CI-NEB para as reações direta e inversa.

Figura 5.42 – Caminho de mínima energia calculado (MEP) para as reações de dissociação. (A)  $\text{H}_2\text{O}$ , (B)  $\text{H}_2\text{S}$ , (C)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ , (D)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  e (E)  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ . A energia relativa corresponde à diferença de energia entre o estado de transição e os reagentes (em cada reação elementar a energia dos reagentes foi considerada zero). As energias de ativação eletrônica estão em  $\text{kcal mol}^{-1}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A energia de ativação também foi calculada na temperatura ambiente, de acordo com a equação 3.70. Os valores calculados para as reações diretas, na temperatura ambiente, na superfície MgO(001) foram 0,41 kcal mol<sup>-1</sup> para a molécula de sulfeto de hidrogênio, 1,46 kcal mol<sup>-1</sup> para a de etanotiol e 70,46 kcal mol<sup>-1</sup> para a de metiltiometano. Para as reações de dissociação na superfície de MgO:Zn(001), a energia de ativação calculada para a molécula de água, sulfeto de hidrogênio, etanotiol, etanol e metiltiometano foi de 0,50, 0,73, 0,97, 1,13 e 67,17 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 5.17).

Tabela 5.17 – Energias de ativação, Ea(T), (kcal mol<sup>-1</sup>) e constantes de velocidade calculadas, k(T), (mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) para as reações de dissociação à temperatura ambiente.

Molécula	MgO(001)		MgO:Zn(001)	
	Ea(T)	k(T)	Ea(T)	k(T)
H <sub>2</sub> O	-	-	0,50	3,4x10 <sup>36</sup>
H <sub>2</sub> S	0,41	1x10 <sup>36</sup>	0,73	2,4x10 <sup>35</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-	-	1,13	1,8x10 <sup>35</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	1,46	5,8x10 <sup>36</sup>	0,97	3,2x10 <sup>36</sup>
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	70,46	4,7x10 <sup>-15</sup>	67,17	7,7x10 <sup>-12</sup>

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As constantes de velocidade também foram calculadas para as reações de dissociação à temperatura ambiente. A constante de velocidade para o processo de dissociação da molécula CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> é muito menor do que a constante de velocidade para o processo de dissociação das outras moléculas. Isso acontece por causa de sua alta barreira de reação em comparação com a barreira de reação das outras moléculas. As constantes de velocidade para o processo de dissociação das moléculas H<sub>2</sub>S e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH em ambas as superfícies e H<sub>2</sub>O e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH na superfície MgO:Zn(001) são muito grandes por conta dos pequenos valores encontrados para as barreiras de reação. A barreira mais alta é de 1,46 kcal mol<sup>-1</sup>. As constantes de velocidade calculadas são mostradas na Tabela 5.17. Uma vez que as barreiras calculadas para as moléculas H<sub>2</sub>S e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH estão dentro do erro do método, não podemos dizer quantitativamente se a superfície MgO:Zn(001) apresenta uma melhor atividade catalítica do que a superfície MgO(001) para a dissociação dessas

moléculas. No entanto, os resultados para a molécula  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  demonstram que a superfície de  $\text{MgO}:\text{Zn}(001)$  tem uma atividade catalítica ligeiramente melhor do que a superfície  $\text{MgO}(001)$  para a dissociação desta molécula.

As frequências imaginárias calculadas para os estados de transição encontrados nos processos de dissociação das moléculas  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  na superfície  $\text{MgO}(001)$  têm os seguintes número de onda, 197,31i, 647,83i e 415,12i  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A frequência imaginária dos estados de transição para as moléculas  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  corresponde ao movimento do núcleo de átomos de S e H de modo a quebrar a ligação S-H. No caso da molécula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ , nos estados de transição, a ligação S- $\text{CH}_3$  já está quebrada e, em seguida, existe uma frequência imaginária correspondente ao movimento do núcleo de átomos de S e C para formar o  $\text{CH}_3\text{S-Mg}$  e  $\text{CH}_3\text{-O}$ .

Para o processo de dissociação das moléculas na superfície de  $\text{MgO}(001)$  dopada com Zn, as frequências imaginárias calculadas para os estados de transição têm os seguintes número de onda 407,68i, 199,19i, 453,99i, 363,54i e 446,36i  $\text{cm}^{-1}$  para as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  e  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , respectivamente. Neste caso, a frequência imaginária dos estados de transição para as moléculas  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  correspondem aos movimentos do núcleo S e os átomos de H, de modo a quebrar a ligação S-H, bem como para as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , no sentido da quebra da ligação O-H. Para a molécula  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , esta frequência corresponde ao movimento do núcleo S e do átomo de C de modo a formar as ligações  $\text{CH}_3\text{S-Zn}$  e  $\text{CH}_3\text{-O}$  na superfície  $\text{MgO}:\text{Zn}$ .

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foram apresentados cálculos *ab initio* baseados em DFT com condições periódicas de contorno de montmorilonitas e óxidos mistos provenientes da decomposição térmica de compostos tipo hidrotalcita.

Cálculos DFT constituem uma importante ferramenta podendo contribuir para resolver problemas relacionados com a estrutura de materiais lamelares sintéticos e naturais. Uma ampla distribuição de cátions nas folhas octaédrica e tetraédrica das Na<sup>+</sup>-emectitas desidratadas, correspondendo à diferentes substituições isomórficas, foi avaliada. Dentre cada grupo de estruturas, A-A, M-M e A-M, os indivíduos com menor energia total foram consideradas para os cálculos de pós-processamento. Espectros de RMNES de <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, e <sup>23</sup>Na foram simulados para cada composição química sendo as intensidades dos picos normalizadas pela função de distribuição de Boltzmann.

Os dados simulados de RMNES de <sup>23</sup>Na demonstram que o número de átomos de Si<sup>4+</sup> substituídos por Al<sup>3+</sup> na folha tetraédrica influencia notoriamente o ambiente químico do sódio, visto que os deslocamentos químicos do Na<sup>+</sup> são transladados para valores menos negativos com o aumento do teor de Al em coordenação tetraédrica, o que pode ser justificado pela redistribuição de carga na superfície interna inferior de Si. A análise dos parâmetros de RMN simulados revelou que o ambiente químico do Na<sup>+</sup> é mais sensível à substituição na folha tetraédrica do que na folha octaédrica e mostra valores de deslocamentos químicos isotrópicos mais consistentes com  $\delta_{iso}$  experimental. Esses resultados reforçam a suposição de que os contraíons Na<sup>+</sup> desidratados existem em locais específicos próximos a cavidade hexagonal. Foi alcançado um ótimo acordo qualitativo do perfil de curva simulada com o espectro experimental.

Os espectros de RMNES de <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al mostram picos característicos dos principais ambientes encontrados nas esmectitas e descrevem com grande acurácia o perfil dos espectros experimentais. Os parâmetros de RMN de <sup>25</sup>Mg e <sup>1</sup>H estão de acordo com dados experimentais e confirmaram a existência dos ambientes AlMgOH e AlAlOH e sugerem a existência de átomos de Mg adjacentes a átomos de Mg na folha octaédrica, entretanto os microdomínios MgMgOH não devem estar presentes.

Avaliar outros cátions com diferentes raios iônicos como  $\text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$ , pode gerar uma discussão mais precisa sobre a posição preferencial dos contraíons em função do raio iônico. Os resultados demonstraram que o menor raio iônico do  $\text{Li}^+$  favorece a fixação deste cátion praticamente dentro da cavidade hexagonal, para o  $\text{K}^+$  observou-se uma tendência contrária, por conta de um raio iônico bem maior, esse cátion é igualmente atraído por ambas as lamelas no espaço interlamelar. A interação entre os cátions e a superfície cresce na seguinte ordem  $\text{Li}^+\text{-A3}$ ,  $\text{Na}^+\text{-A3}$  e  $\text{K}^+\text{-A3}$ , diretamente relacionada à energia de formação de superfície, que é mais facilitada para o composto em que o  $\text{Li}^+$  é o contraíon.

Modelos estruturais estáticos foram utilizados como representativos para os primeiros estágios do processo de hidratação das  $\text{Na}^+$ -Montmorilonitas. A hidratação do cátion de  $\text{Na}^+$  foi estudada usando três modelos de hidratação: modelo desidratado, modelo com uma camada de água e quatro moléculas de água coordenadas ao cátion no espaço intercalar e o modelo de duas camadas de água com seis moléculas de água coordenando o cátion. Os cálculos da teoria do funcional da densidade foram utilizados para simular a termodinâmica do processo de desidratação e os parâmetros de ressonância magnética nuclear no estado sólido. As principais interações nas estruturas também foram avaliadas para entender melhor a perda de moléculas de água.

As simulações dos deslocamentos químicos de  $^{23}\text{Na}$  tendem a valores menos negativos à medida que o teor de água aumenta, a mesma tendência é observada experimentalmente. Assim, os parâmetros de RMN de  $^{23}\text{Na}$  reproduzem com precisão os dados experimentais e a existência das estruturas com o contraíon  $\text{Na}^+$  em geometria plana, rodeada por quatro moléculas de água e a geometria octaédrica do cátion, com seis moléculas de água em sua primeira esfera de coordenação.

O uso do funcional PBE incluindo a correção de dispersão (DFT-D2) é um valioso método para descrever as estruturas e a desidratação do composto  $\text{Na}^+\text{-Mt}$ . Os métodos DFT puros geralmente não descrevem as interações de longo alcance muito bem, especialmente ao longo da direção de empilhamento para esses materiais, o que pode explicar a menor temperatura de desidratação para o PBE em comparação com a temperatura obtida com o DFT-D2, que está em excelente acordo com os experimentos de TG/DTA.

A transição de duas camadas de hidratação para uma camada foi acompanhada por uma diminuição do espaçamento basal e pelo rearranjo do contraíon e das moléculas de água, além da formação de ligações de hidrogênio de caráter moderado a fraco, cujas distâncias estão na faixa entre 1,87 e 2,55 Å. A análise termodinâmica dos estágios de desidratação da Mt mostra que a

transição entre a estrutura com uma camada de água para a Mt completamente desidratada é mais fácil do que a transição de duas para uma camada de hidratação. As temperaturas calculadas para esse processo são respectivamente 47 e 125°C. Os dados termodinâmicos teóricos estão em excelente concordância com os resultados experimentais, bem como a análise geométrica. Os resultados obtidos neste trabalho podem ser usados para prever os estágios de hidratação e desidratação em condições específicas de temperatura e pressão parcial de água.

Um dos métodos usualmente utilizados para produzir catalisadores mais ativos a partir dos argilominerais, que atuam em processos heterogêneos é a ativação ácida, que consiste principalmente da lixiviação de metais a partir dos sítios de borda presentes na folha octaédrica, principalmente Al e Mg. Por conta de alguns resultados derivados de análises elementares apresentarem pequenas porcentagens de ânions oriundos do tratamento ácido, como fosfato, mecanismos que incluem esses ânions na estrutura da argila ativada por ácido têm sido propostos. Entretanto, em todas as análises experimentais de RMNES de  $^{31}\text{P}$  das amostras tratadas com ácido fosfórico, não foi observado sinal de nenhuma espécie de fósforo, conseqüentemente a hipótese da incorporação de fosfato na estrutura foi descartada. A análise de RMNES de  $^{27}\text{Al}$  mostra picos característicos de Al em coordenação octaédrica para a Mt original, após a ativação com ácido esses picos diminuem de intensidade como esperado por conta da lixiviação de cátions de  $\text{Al}^{3+}$  da folha octaédrica.

Os planos cristalográficos que contribuem predominantemente para as superfícies de borda da pirofilita ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) e montmorilonita idealizada ( $(\text{M}^+_y\text{nH}_2\text{O})(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) não têm sido conclusivamente determinados. Neste sentido, a estabilidade dos planos (010) e (110) foi avaliada por meio da variação de energia livre de Gibbs,  $\Delta G_{\text{surf}}$ , em função da cobertura de água e observa-se que o (010) é o plano dominante para a Mt. Em contrapartida, para a pirofilita os planos (010) e (110) apresentam praticamente a mesma energia, sendo o plano (110) ligeiramente mais estável.

A partir dos modelos de superfície da Mt foi feita a lixiviação de alguns cátions da folha octaédrica,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , e conseqüente protonação da superfície. As microestruturas das montmorilonitas ativadas por ácido foram investigadas principalmente por RMNES de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$ . Foi possível caracterizar tanto os sítios de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  quanto os de  $\text{Al}^{\text{V}}$  nas superfícies de borda em acordo com as proposições feitas por Zatta *et al.*, (2013), Drachman *et al.*, (1997) e Guo *et al.*, (1995)



inclusive auxiliando na atribuição dos ambientes de Si afetados pelo cátion de  $Al^{IV}$  em torno de -105 ppm.

A avaliação dos sítios ácidos das superfícies de Mt foi realizada por meio da análise de densidade de estados projetada (pDOS) nos sítios catiônicos da superfície e adsorção de monóxido de carbono (CO). A adsorção de monóxido de carbono confirma a maior acidez dos sítios do plano (110) em relação ao plano (010). O comportamento ácido das superfícies é proveniente dos sítios de hidrogênio localizados nos grupos silanol (SiOH).

As etapas iniciais das reações de esterificação e transesterificação foram avaliadas por meio da adsorção da molécula de ácido acético como sendo representativo de um ácido graxo, da molécula de triacetina como modelo para os triglicerídeos e da molécula de metanol. As energias de adsorção mostram que o plano (010) foi mais seletivo energeticamente para a adsorção da triacetina, enquanto o plano (110) foi mais seletivo energeticamente para a adsorção do ácido acético. Em ambas as superfícies, a adsorção de metanol foi menos seletiva, o que indica que, nas reações de esterificação e transesterificação, a adsorção de ácido acético e triacetina devem corresponder, respectivamente, ao primeiro passo dos mecanismos de reação. A seguinte ordem de estabilidade foi encontrada para cada corte, triacetina > ácido acético > metanol no caso da superfície (010) e ácido acético > triacetina > metanol na superfície (110). As moléculas interagem preferencialmente com os prótons das hidroxilas ligadas aos átomos de Si superficiais em ambas as superfícies por ligações de hidrogênio, portanto, esses devem ser provavelmente os sítios responsáveis pela atividade catalítica da Mt ativada com ácido.

O mecanismo da reação de esterificação se inicia pela co-adsorção da molécula de metanol no sistema ácido acético-superfície e como produto há a formação de um éster metílico e água. A barreira energética foi calculada em 36,8 e 39,8 kcal mol<sup>-1</sup> para as superfícies (010) e (110), respectivamente. Em contrapartida a reconstrução do reagente é desfavorecida uma vez que o processo inverso precisa transpor uma barreira de energia maior, de aproximadamente 44,4 kcal mol<sup>-1</sup> quando a reação ocorre na superfície (010) e 41,3 kcal mol<sup>-1</sup> na (110). A superfície (010) além de mostrar uma menor barreira de ida mostra uma maior barreira de volta e o produto formado é mais estável. Não foi observada a formação da estrutura tetraédrica do carbono como sugerida em alguns mecanismos propostos anteriormente para o estado de transição, observa-se distâncias demasiadamente grandes.

Os cálculos da teoria do funcional da densidade foram realizados para investigar o efeito da inserção do metal dopante de Zn sobre a reatividade e atividade catalítica da superfície de MgO(001) em relação à adsorção molecular e as reações de dissociação das seguintes moléculas: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH e CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>.

A análise eletrônica mostrou que os átomos de Zn alteraram a reatividade da superfície localmente, que é principalmente restrita à sua primeira esfera de coordenação. A análise estrutural dos produtos da reação de adsorção mostrou que as moléculas contendo oxigênio tendem a ser mais atraídas pela superfície do que as moléculas contendo enxofre. Na segunda etapa do mecanismo, as moléculas adsorvidas dissociam-se em ambas as superfícies, com exceção das moléculas de água e etanol que não se dissociam na superfície MgO(001). A inserção do átomo de Zn aumenta a reatividade da superfície causando a dissociação de ambas as moléculas.

A adsorção da molécula de etanol apresentou a maior temperatura de equilíbrio para ambas as superfícies e a adsorção das moléculas CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH apresentou os valores de temperatura de equilíbrio mais baixos para superfícies MgO(001) e MgO:Zn(001), respectivamente. As ordens de facilidade para a dessorção CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH > H<sub>2</sub>S > CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>O > CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>S > CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH > H<sub>2</sub>O > CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH puderam ser estimados para ambas as superfícies, MgO(001) puro e dopado respectivamente. A variação de energia livre de Gibbs do processo de dissociação das moléculas CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH e CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> na superfície MgO(001) pura foi positiva em toda faixa de temperatura analisada. Por outro lado, a reação de dissociação da molécula de H<sub>2</sub>S mostrou-se espontânea até 148,7°C. No caso da superfície de MgO(001) dopada com Zn, a reação de dissociação da molécula CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH foi espontânea em toda a faixa de temperatura examinada, já a reação de dissociação da molécula de H<sub>2</sub>S se mostra espontânea até 349,7°C. Para as outras moléculas o processo não foi espontâneo em toda a faixa de temperatura investigada.

A constante de velocidade para o processo de dissociação, à temperatura ambiente, da molécula CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> é muito menor do que a constante de velocidade para as outras moléculas em ambas as superfícies, o que ocorre devido às suas altas barreiras de reação. Portanto, a superfície de MgO(001) dopada com Zn tem uma atividade catalítica melhor do que a superfície de MgO(001) para a dissociação desta molécula. Para as outras moléculas, as constantes de velocidade da reação de dissociação são muito grandes por conta de barreiras de reação muito pequenas. Uma vez que as

barreiras calculadas para as moléculas  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  estão dentro do erro do método, não podemos dizer quantitativamente se a superfície  $\text{MgO}$  (001) dopada com Zn apresenta uma melhor atividade catalítica do que a superfície  $\text{MgO}$ (001) para a dissociação dessas moléculas. Em contrapartida, os intermediários formados na superfície  $\text{MgO}$ (001) dopada com Zn são mais estáveis do que os formados na superfície  $\text{MgO}$ (001).

Em resumo, conseguimos simular com riqueza de detalhes as barreiras de reação, as constantes de velocidade e a termodinâmica de etapas importantes das reações. Essas simulações indicam que a dopagem da superfície de  $\text{MgO}$ (001) com diferentes cátions metálicos pode ser uma excelente alternativa para gerar catalisadores mais ativos e seletivos, além disso a metodologia aplicada pode ser usada com acurácia na predição dessas propriedades.

De modo geral, julga-se os modelos e as simulações bem sucedidas. A qualidade dos modelos foi devidamente demonstrada pelo conjunto de investigações em diferentes ambientes e situações, onde eles apresentaram êxito no alcance do objetivo de todos os testes realizados, mostrando robustez e eficiência.

As próximas etapas desse trabalho incluem principalmente a investigação do mecanismo de transesterificação em ambas as superfícies de Mt ativada por ácido, obtenção dos caminhos de menor energia, das barreiras de reação e das constantes de velocidade. Além disso, a análise termodinâmica de ambas as reações, esterificação e transesterificação, fornecendo informações sobre a espontaneidade das reações em função da temperatura. As mesmas reações estudadas para as superfícies  $\text{MgO}$ (001) e dopada com Zn podem ser avaliadas nas superfícies  $\text{MgO:Al}$ (001) e  $\text{MgO:AlZn}$ , além de outras moléculas de interesse industrial ou ambiental. Tanto a montmorilonita quanto os óxidos mistos provenientes da decomposição térmica da hidrotalcita são catalisadores e /ou suporte para catalisadores em inúmeras reações importantes, portanto a simulação pode auxiliar na predição de dados cinéticos e termodinâmicos de grande relevância na área de catálise heterogênea.

## REFERÊNCIAS

ALVIM, R.S., MIRANDA, C.R. First principles characterization of silicate sites in clay surfaces. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 17, p. 4952–4960, 2015.

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

ARUNAN, E.; DESIRAJU, G. R.; KLEIN, R.A.; JOANNA, S.; SCHEINER, S.; ALKORTA, I.; CLARY, D. C.; CRABTREE, R. H.; DANNENBERG, J. J.; HOBZA, P.; KJAERGAARD, H. G.; LEGON, A. C.; MENNUCCI, B.; NESBITT, D. J.. Definition of the Hydrogen Bond. **Pure Appl. Chem.**, v. 83, p. 1637-1641, 2011.

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

ATKINS, P.; Paula, J. **Físico-Química**, 8ª. Edição. Rio de Janeiro. LTC Editora. 2008.

BABAKI, H., SALEM, A., JAFARIZAD, A., Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid, **Mater. Chem. Phys.** v. 108, p. 263–268, 2008.

BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: a Quantum Theory**, Oxford University Press, USA, 1990.

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.

BÉREND, I., CASES, J.-M., FRANÇOIS, M., URIOT, J.-P., MICHOT, L., MASLON, A., THOMAS, F. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic

montmorillonites: 2. The Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup>-exchanged forms. **Clay Clay Miner.** v. 43, n°3, p. 324–336, 1995.

BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** First ed. Developments in Clay Science. Elsevier Ltd., 2006.

BERGHOUT, A., TUNEGA, D., ZAOUI, A. Density functional theory (DFT) study of the hydration step of Na<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>/Sr<sup>2+</sup>/Ba<sup>2+</sup>-exchanged montmorillonites. **Clay Clay Miner.** v. 58, (2), p. 174–187, 2010.

BISH, D.L., CAREY, J.W. in: D.L. Bish, D.W. Ming (Eds.), Thermal behavior of natural zeolites, vol. 45, Mineralogy and Geochemistry, **Mineralogical Society of America**, Chantilly, Virginia, p. 403–452, 2001.

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

BOEK, E.S., SPRIK, M. *Ab initio* molecular dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 3251–3256, 2003.

BONHOMME, C., GERVAIS, C., BABONNEAU, F., COELHO, C., POURPOINT, F., AZAÏS, T., ASHBROOK, S.E., GRIFFIN, J.M., YATES, J.R., MAURI, F., PICKARD, C.J. First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View. **Chem. Rev.**, v. 112, p. 5733–5779, 2012.

BOULET, P., GREENWELL, H.C., STACKHOUSE, S., COVENEY, P. Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations. **J. Mol. Struct. THEOCHEM**, v. 762, p. 33–48, 2006.

BREEN, C., MADEJOVÁ, J., KOMADEL, P. Correlation of catalytic activity with infra-red,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 10, p. 219-230, 1995.

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.

CADARS, S., GUÉGAN, R., GARAGA, M.N., BOURRAT, X., FORESTIER, L.L., FAYON, F., HUYNH, T.V., ALLIER, T., NOUR, Z., MASSIOT, D. New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays. **Chem. Mater.** v. 24, p. 4376–4389, 2012.

CAPELLE, K. A Bird's Eye View of Density-Functional Theory. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36 , p. 1318-1343, 2006.

CARVALHO, D.L., de AVILLES, R.R., RODRIGUES, M.T., BORGES, L.E., APPEL, L.G., Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol, *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 415–416, p. 96–100, 2012.

CASES, J.M.J.M., BÉREND, I.I., BESSON, G.G., FRANÇOIS, M.M., URIOT, J.P.J.P., THOMAS, F.F., POINIER, J.E.J.E., 1992. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. **Langmuir**, v. 8, p. 2730–2739, 1992.

CHANG, F.R.C., SKIPPER, N.T., SPOSITO, G. Computer-simulation of interlayer molecular-structure in sodium montmorillonite hydrates. **Langmuir**, v. 11 , p. 2734–2741, 1995.

CHARPENTIER, T., ISPAS, S., PROFETA, M., MAURI, F., PICKATD, C.J. First-principles calculation of  $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR spectra of sodium silicate crystals and glasses. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 4147–4161, 2004.

CHATTERJEE, A., IWASAKI, T., HAYASHI, H., EBINA, T., TORII, K. Electronic and structural

properties of montmorillonite – a quantum chemical study. **J. Mol. Catal. A Chem.** v. 136, p. 195–202, 1998.

CHATTERJEE, A. Application of localized reactivity index in combination with periodic DFT calculation to rationalize the swelling mechanism of clay type inorganic material. **Journal of Chemical Sciences**, v. 117, p. 533-539, 2005.

CHATTERJEE, A., EBINA, T., ONODERA, Y., MIZUKAMI, F. Effect of exchangeable cation on the swelling property of 2:1 dioctahedral smectite a periodic first principle study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, p. 3414-3424, 2004.

COELHO, J.M. Perfil da Bentonita. Ministério de Minas e Energia, Relatório Técnico 43, p. 1-59, 2009.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. D. S., SANTOS, H. D. S., Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, p.146-152, 2007.

CORDEIRO, C.S., SILVA, F.R., WYPYCH, F., RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Quim. Nova**, v. 34, n°. 3, p. 477-486, 2011.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.. Structural and Energetic Analysis of  $Mg_x M_{1-x}(OH)_2$  (M ) Zn, Cu or Ca) Brucite-Like Compounds by DFT Calculations. **J. Phys. Chem C**, v. 112, p. 10681-10687, 2008.

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

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.. Ab initio Simulation of Changes in Geometry, Electronic Structure, and Gibbs Free Energy Caused by Dehydration of Hydrotalcites Containing Cl and CO Counteranions, **J. Phys. Chem B**, v. 115, p. 3531-3537, 2011.

COSTA, Deyse Gomes da.. **Estudo Teórico de Hidróxidos Lamelares com Potencial Aplicação Tecnológica e Ambiental**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2011a.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; DINIZ, R.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.. Ab Initio Study of Reaction Pathways Related to Initial Steps of Thermal Decomposition of the Layered Double Hydroxide Compounds. **J. Phys. Chem C**, v. 116, p. 13679-13687, 2012.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.. Comparative Structural, Thermodynamic and Electronic Analyses of Zn<sup>n+</sup>Al<sup>m+</sup> Hydrotalcite-Like Compounds (A<sup>n-</sup> = Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> or NO<sub>3</sub><sup>-</sup>): An ab initio study. **Applied Clays Science**, v. 56, p. 16-22, 2012a.

COSTA, T.C.C., MELO, J.D.D., PASKOCIMAS, C.A. Thermal and chemical treatments of montmorillonite clay. **Ceram. Int.**, v. 39, p. 5063–5067, 2013

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.

DELEVOYE, L., ROBERT, J.-L., GRANDJEAN. <sup>23</sup>Na 2D 3QMAS NMR and <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al MAS NMR investigation of laponite and synthetic saponites of variable interlayer charge. **Clay Miner.** v. 38, p. 63–69, 2003.

DEVI, K.J., CHANDRA, A.K., Kinetics and thermochemistry of the gas-phase reactions of 4-ethylpyridine with OH radical: a DFT study, **Comput. Theor. Chem.**, v. 965, p. 268–274, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2010.12.015>.

DION, M.M., RYDBERG, H., SCRHÖDER, E., LAHGRETH, D.C., LUNDQVIST, B.I. Van der Waals density functional for general geometries. **Phys. Rev. Lett.** v., 92, p. 246401, 2004.



DRACHMAN, S.R., ROCH, G.E., SMITH, M.E. Solid state NMR characterization of the thermal transformation of Fuller's Earth. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 9, p. 257-267, 1997.

EMMERICH, K., KOENIGER, F., KADEN, H., THISSEN, P., 2015. Microscopic structure and properties of discrete water layer in Na-exchanged montmorillonite. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 448, p. 24–31, 2015.

EYRING, H.; The activated complex in chemical reactions, **J. Chem. Phys.**, v. 3, p. 107–115, 1935. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1749604>

FERRAGE, E., LANSON, B., SAKHAROV, B.A., GEOFFROY, N., JACQUOT, E., DRITS, V.A. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location. **American Mineralogist**, v. 92, p. 1731-1743, 2007a.

FERRAGE, E., KIRK, C.A., CRESSEY, G., CUADROS, J. Dehydration of Ca-montmorillonite at the crystal scale. Part I: Structure evolution. **American Mineralogist**, v. 92, p. 994-1006, 2007b.

FERRAGE, E., LANSON, B., SAKHAROV, B.A., DRITS, V.A. Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 1. Montmorillonite hydration properties. **American Mineralogist**, v. 90, p. 1358-1374, 2005.

FERREIRA, A.R., KÜÇÜKBENLİ, E., LEITÃO, A.A., GIRONCOLI, S. Ab initio  $^{27}\text{Al}$  NMR chemical shifts and quadrupolar parameters for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases and their precursors. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 235119–1–9, 2011.

FERREIRA, A.R., KÜÇÜKBENLİ, E., de GIRONCOLI, S., SOUZA, W.F., CHIARO, S.S.X., KONSTANTINOVA, E., LEITÃO, A.A. Structural models of activated  $\gamma$ -alumina surfaces revisited: thermodynamics, NMR and IR spectroscopies from ab initio calculations. **Chem. Phys.**, v. 423, p. 62–72, 2013.

Földvári, M.M. (Ed.), **Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice**, 1st edition. Geological Institute of Hungary, Budapest, 2011.

FONSECA, Carla Grijó. **Determinação estrutural de óxidos mistos de magnésio e alumínio por cálculos de energia total**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2013.

FOX, J.M., DMITRENKO, O., LIAO, L.A., BACH, R.D. Computational studies of nucleophilic substitution at carbonyl carbon: the SN2 mechanism versus the tetrahedral intermediate in organic synthesis. **J. Org. Chem.**, v. 69, p. 7317-7328, 2004.

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.*; QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, p. 395502, 2009.

GOURNIS, D., LAPPAS, A., KARAKASSIDES, M.A., TÖBBENS, D., MOUKARIKA, A. A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites. **Phys. Chem. Miner.** v. 35, p. 49–58, 2008.

GUO, J.G., LI, L.Y., YUAN, H.Z. <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR study of montmorillonite. **Chinese Science Bulletin**, v. 40, p. 437-439, 1995.

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

HAZEN, R.M. Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase. **Am. Mineral.** v. 61, p. 266-271, 1976.

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

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

HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. **Comput. Mater. Sci.**, v. 36, p. 254-260, 2006.

HERNÁNDEZ-LAGUNA, A., ESCAMILLA-ROA, E., TIMÓN, V., DOVE, M.T., SAINZ-DÍAZ, C.I. DFT study of the cation arrangements in the octahedral and tetrahedral sheets of dioctahedral 2:1 phyllosilicates. **Phys. Chem. Miner.** v. 33, p. 655–666, 2006.

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. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864-B871, 1964.

HONGPING, H., JIUGAO, G., XIANDE, X., HONGFU, L., LIYUN, L. A microstructural study of acid-activated montmorillonite from Choushan, China, **Clay Minerals**, v. 37, p. 337–344, 2002.

JUAN, J. C., ZHANG, J., YARMO, M. A., 12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 267, p. 265-271, 2007.

KHARROUBI, M., BALME, S.S., HENN, F., GIUNTINI, J., BELARBI, H., HAOUZI, A. Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 329, p. 339–345, 2009.

KEMP, T.F., SMITH, M.E. QuadFit—a new cross-platform computer program for simulation of NMR line shapes from solids with distributions of interaction parameters. **Solid State Nucl. Magn. Reson.** v. 35 (4), p. 243–252, 2009.

KIRKPATRICK, R.J., KALINICHEV, A.G., BOWERS, G.M., ÖZGÜR YAZAYDIN, A., KRISHNAN, M., SAHARAY, M., MORROW, C.P., 2015. NMR and computational molecular modeling studies of mineral surfaces and interlayer galleries: a review. **Am. Mineral.**, v. 100, p. 1341–1354, 2015.

KLIMES, J.; MICHAELIDES, A.; Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory, *The Journal of Chemical Physics*, v. 137, p. 120901, 2012.

KLOPROGGE, J.T., JANSEN, J., BEN H., GEUS, J.W. The interlayer collapse during dehydration of synthetic Na<sub>0.7</sub>-beidellite: a <sup>23</sup>Na solid-state magic-angle spinning NMR study. **Clay Clay Miner.** v. 40 (5), p. 561–566, 1992.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Hoboken, John Wiley & sons, LTD, 2001.

KOHN, W; SHAM, L. S. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Review of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p. 1253-1266, 1999.

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

KOLLER, H., ENGELHARDT, G., KENTGENS, A., SAUER, J.  $^{23}\text{Na}$  NMR spectroscopy of solids: interpretation of quadrupole interaction parameters and chemical shifts. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 1544–1551, 1992.

KOMADEL, P., MADEJOVÁ, J., JANEK, M., GATES, W.P., KIRKPATRICK, R.J., STUCKI, J.W. Dissolution of hectorite in inorganic acids. **Clay and Clay Minerals**, v. 44, p. 228-236, 1996.

KOSAKOWSKI, G., CHURACKOV, S.V., and THOENEN, T. Diffusion of Na and Cs in montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 56, 190-206, 2008.

KOWALSKI, A., LIBISZOWSKI, J., MAJERSKA, A.D., PENCZEK, S. Kinetics and mechanism of  $\epsilon$ -caprolactone and L,L-lactide polymerization cointiated with zinc octoate or aluminum acetylacetonate: the next proofs for the general alkoxide mechanism and synthetic applications. **Polymer**, v. 48, p.3952, 2007.

KURNIA, G.C., JANGAM, S.V., AKHTAR, S., SASMITO, A.P., MUJUMDAR, A.S. Advances in biofuel production from oil palm and palm oil processing wastes: **A review. Biofuel Research Journal**, v. 9, p. 332-346, 2016.

LAIRD, D.A. Evaluation of structural formulae and alkylammonium methods of determining layer charge. In: Mermut, A.R. (Ed.), Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals. **CMS Workshop Lectures**. vol. 6, pp. 79–104, 1994.

LEE, J. H. and GUGGENHIM, S. Single crystal x-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. **Am. Mineral**. v. 66, p. 350-357, 1981.

LEE, H., TAUFIQ-YAP, Y., HUSSEIN, M., YUNUS, R. Transesterification of jatropha oil methanol over Mg-Zn mixed metal oxides catalysts. **Energy**, v. 49, p. 12–18, 2013.

LEVITT, Malcolm H.; *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Chichester, John Wiley & sons, LTD, 2008.

LIMPANUPARB, T., PUNYAIN, K., TANTIRUNGROTECHAI, Y. A DFT investigation of methanolysis and hydrolysis of triacetin. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 955, p. 23-32, 2010.

LIU, X., MEIJER, E.J., LU, X., WANG, R. *Ab initio* molecular dynamics study of Fe containing smectites. *Clay Clay Miner.* v. 58 (1), p. 89–96, 2011.

LIU, P., ZHANG, L.-X. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Sep. Purif. Technol.*, v. 58, p. 32–39, 2007.

MACKENZIE, K. J. D.; MEINHOLD, R. H.; SHERRIFF, B. L.; XU, Z.; <sup>27</sup>Al and <sup>25</sup>Mg 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.

MACKENZIE, K., MEINHOLD, R. Mg nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals and related inorganics: a survey study of <sup>25</sup>Mg. *Am. Mineral.* v. 79, p. 250–260, 1994.

MACKENZIE, K., TEMUJIN, J., OKADAS, K. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. *Thermochim. Acta*, v. 327, p. 103–108, 1999.

MAKOV, G., PAYNE, M.C. Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations. *J. Phys. Chem. B*, v. 51, p. 4014–4022, 1995.

MARCHETTI, J. M., ERRAZU, A. F., Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p. 892-895, 2008.

MARTIN, R. M.; *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge, Cambridge University Press, 2005.

MENEZES, R.R., CAMPOS, L.F.A., FERREIRA, H.S., MARQUES, L.N., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C. Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil. **Cerâmica**, v. 55, p. 349-355, 2009.

MERCURY, L.; VIEILLARD, P.; TARDY, Y.. Thermodynamics of ice polymorphs and 'ice-like' water in hydrates and hydroxides. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 161-181, 2001.

MIGNON, P., UGLIENGO, P., SODUPE, M., HERNANDEZ, E.R. *Ab initio* molecular dynamics study of the hydration of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  in a montmorillonite model. Influence of isomorphic substitution. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 12, p. 688–697, 2010.

MONKHORST, H. J; PACK, J. D.. Special Points for Brillouin-zone integrations, **Phys. Rev B**, v. 14, p. 5188-5192, 1976.

MOON, J., MAHMOUD M., TAHA, R., YOUM K.S., KIM, J.J. Investigation of Pozzolanic Reaction in Nanosilica-Cement Blended Pastes Based on Solid-State Kinetic Models and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR. **Materials**, v. 9, n° 99, p.1-12, 2016.

MORGON, N.H., COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2007.

NANGOI, I.M., VAISS, V.S., SOUZA, W.F., CHIARO, S.S.X., LEITÃO, A.A. Theoretical studies of the interaction of terephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides. **Appl. Clay Sci.** v. 107, p. 131–137, 2015.

ODRIOZOLA, G., GUEVARA-RODRÍGUEZ, F. de J. Na-montmorillonite hydrates under basin conditions: Hybrid Monte Carlo and molecular dynamics simulations. **Langmuir**, v. 20, p. 2010-2016, 2004.

ODRIOZOLA, G., AGUILAR, J.F. Stability of Ca-montmorillonite hydrates: a computer simulation study. **J. Chem. Phys.**, v. 123, p. 174708–1-7, 2005.

OHKUBO, T., SAITO, K., KANEHASHI, K., IKEDA, Y. A study on hydration behaviors of interlayer cations in montmorillonite by solid state NMR. **Sci. Technol. Adv. Mater.**, v. 5, p. 693–696, 2004.

OHIRA, T., KAWAMURA, M., FUKUDA, M., ALVAREZ, K., ÖZKAL, B., YAMAMOTO, O. Extension of the optical absorption range in Zn-Doped MgO powders and its effect on antibacterial activity. **JMEPEG**, v. 19, p. 374–379, 2010.

PALLISTER, P. J.; MOUDRAKOVSKI, I. L. RIPMEESTER, J. A.. Mg-25 ultra-high field solid state NMR spectroscopy and first principles calculations of magnesium compounds. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, p. 11487-11500, 2009.

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.

PAPULOVSKIY, E.; SHUBIN, A. A.; TERSKIKH, V. V.; PICKARD, C. J.; LAPINA, O. B.; Theoretical and experimental insights into applicability of solid-state <sup>93</sup>Nb NMR in catalysis. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 5115-5131, 2013.

PARK, S.-H., SPOSITO, G. Monte Carlo simulation of total radial distribution functions for interlayer water in Li-, Na-, and K-montmorillonite hydrates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 4642-4648, 2000.

PAVEL, O.D., TICHIT, D., MARCU, I.-C. Acido-basic and catalytic properties of transition metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides, **Appl. Clay Sci.**, 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, p. 1045-1097, 1992.



PERDEW, J. P.; ZUNGER, A.. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. **Phys. Rev. B.**, v. 23, p. 5048-5079, 1981.

PERDEW, J. P; WANG, Y.. Accurate and Simple Analytic Representation of the electron-Gas Correlation Energy. **Phys. Rev. B.**, v. 45, p. 13244-13249, 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.. Generalize Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PEREIRA Jr., N.; COUTO, M.A.P.G.; SANTA ANNA, L.M.M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production and the context of biorefinery. In Series on Biotechnology, **Ed. Amiga Digital UFRJ**, Rio de Janeiro, v. 2, p. 45, 2008.

PICKARD, C. J., MAURI, F.. All-Electron Magnetic Response with Pseudopotentials: NMR Chemical Shifts. **Phys. Rev. B.**, v. 63, p. 245101, 2001.

PIOTROWSKY, M. J. Estudo de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de clusters de  $Rh_{13}$ ,  $Pd_{13}$  e  $Pt_{13}$ . Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), 2009.

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.

RAMESH, S., PRAKASH, B.S., BHAT, Y.S. Enhancing Brønsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 159-163, 2010.

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.

REDDY, C.R.; NAGENDRAPPA, G., PRAKASH, B.S.J. Surface acidity study of Mn+-montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity. **Catalisys Communications**, v. 8, p. 241-246, 2007.

REINOSO, D.M, FERREIRA, M.J., TONETTO, G.M. Study of the reaction mechanism of transesterification of triglycerides catalysed by zinc carboxylates. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 377, p. 29-41, 2013.

RIVES, V.. Characterisation of Layered Double Hydroxides and their Decomposition Products. **Materials Chemistry and Physics**, v. 75, p. 19-25, 2002.

RODRIGUEZ, J.A., PERÈZ, M., JIRSAK, T., GONZÀLEZ, L., MAITI, A., LARESE, J.Z. DeNO<sub>x</sub> reactions on MgO(001), Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O(001), Cr<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O(001) and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): correlation between electronic and chemical properties of mixed-metal oxides, **J. Phys. Chem. B** 105, p. 5497–5505, 2001.

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.

SALLES, F., DOUILLARD, J.-M., DENOYEL, R., BILDSTEIN, O., JULLIEN, M., BEURROINES, I., DAMME, H.V. Hydration sequence of swelling clays: evolutions of specific surface area and hydration energy. **J. Colloid Interface Sci.** v. 33, p. 510–522, 2009.

SANZ, J., SOBRADOS, I., ROBERT, J.-L. Influence of hydration on <sup>23</sup>Na, <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS-NMR spectra of sodium saponites and sodium micas. **Am. Mineral.**, v. 100, p. 1076–1083, 2015.

SARMADIAN, N., SANIZ, R., LAMOEN, D., PARTOENS, B. Influence of Al concentration on the optoelectronic properties of Al-doped MgO, **Phys. Rev. B**, v. 86, p. 205129, 2012.

SATO, T., WATANABE, T., OTSUKA, R. Effects of layer charge, charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. **Clay Clay Miner.**, v. 40 (1), p. 103–113, 1992.

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.

SHI, J., LIU, H., LOU, Z., ZHANG, Y., MENG, Y., ZENG, Q., YANG, M. Effect of interlayer counterions on the structures of dry montmorillonites with  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  substitution. **Comput. Mater. Sci.**, v. 69, p. 95–99, 2013.

SKIPPER, N.T., CHANG, F.R.C., SPOSITO, G.G. Monte Carlo simulation on interlayer molecular structure in swelling clay minerals: 1, methodology. **Clay Clay Miner.** v. 43, p. 285–293, 1995a.

SKIPPER, N.T., CHANG, F.R.C., SPOSITO, G.G. Monte Carlo simulation on interlayer molecular structure in swelling clay minerals: 2, Monolayer hydrates. **Clay Clay Miner.**, v. 43, p. 294–303, 1995b.

SKIPPER, N.T., LOCK, P.A., TITLOYE, J.O., SWENSON, J., MIRZA, Z.A., HOWELLS, W.S., FERNANDEZ-ALONSO, F. The structure and dynamics of 2-dimensional fluids in swelling clays. **Chemical Geology**, v. 230, p. 182-196, 2006.

SANTOS, P.S. – **Ciência e Tecnologia de Argilas** – Ed. Edgard Blücher – 2ª edição – São Paulo, 2002.

SHI, J., LIU, H., LOU, Z., ZHANG, Y., MENG, Y., ZENG, Q., YANG, M. Effect of interlayer counterions on the structures of dry montmorillonites with  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  substitution. **Comput. Mater. Sci.**, v. 69, p. 95–99, 2013.

STACKHOUSE, S., COVENEY, P.V. Study of thermally treated lithium montmorillonite by *ab initio* methods. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 12470–12477, 2002.

TAJEDDINE, L., GAILHANOU, H., BLANC, P., LASSIN, A., GABOREAU, S., VIEILHARD, P., Hydration-dehydration behavior and thermodynamics of MX80, **Thermochimica Acta**, v. 604, p. 83–93, 2015.

TAMBACH, T.J., BOLHUIS, P.G., HENSEN, E.J.M., SMIT, B. Hysteresis in clay swelling induced by hydrogen bonding: accurate prediction of swelling states. **Langmuir**, v. 22, p. 1223–1234, 2006.

TAMBACH, T.J., BOLHUIS, P.G., HENSEN, E.J.M., SMIT, B. Molecular simulations of swelling clay minerals. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 7586–7596, 2004.

TAMURA, K., YAMADA, H., NAKAZAWA, H. Stepwise hydration of high-quality synthetic with various cations. **Clay Clay Miner.**, v. 48, n° 3, p. 400–404, 2000.

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.

TKAT, I., KOMADEL, P., MÜLLER, D. Acid-treated montmorillonites a study by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. **Clay Minerals**, v. 29, p. 11-19, 1994.

TSIPURSKY, S.I., DRITS, V.A. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. **Clay Miner.**, v. 19, p. 177–193, 1984.

TUNEGA, D., GOODMAN, B.A., HABERHAUER, G., REICHENAUER, T.G., GERZABEK, M.H., LISCHKA, H. Ab initio calculations of relative stabilities of different structural arrangements in dioctahedral phyllosilicates. **Clay Clay Miner.** v. 55, n° 2, p. 220–232, 2007.

UNALAN, I.U., CERRI, G., MARCUZZO, E., COZZOLINO, C.A., FARRIS, S. Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current applications and future opportunities in the food packaging sector. **RCC Adv.**, v. 4, p. 29393–29428, 2014.

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.

VAISS, S. V., I., B. J., LEITÃO, A. A.. Sarin Degradation Using Brucite, **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 24937–24944, 2011.

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. **Phys. Rev. B**, v. 41, p. 7892-7895, 1990.

VIANI, A., GUALTIERI, A.F., ARTIOLI, G. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. **Am. Mineral**, v. 87, p. 966–975, 2002.

WANG, T.-H., LIU, T.-Y., WU, D.-C., LI, M.-H., CHEN, J.-R., TENG, S.-P. Performance of phosphoric acid activated montmorillonite as buffer materials for radioactive waste repository. **J. Hazard. Mater.**, v. 173, p. 335–342, 2010.

WALLIS, P.J., GATES, W.P., PATTI, A.F., SCOTT, J.L., TEOH, L. Assessing and improving the catalytic activity of K-10 montmorillonite, *Green Chem.* v. 9, p. 980–986, 2007.

WHITLEY, H.D., SMITH, D.E. Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na- and Sr-montmorillonite clays. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, p. 5387-5395, 2004.

WOODFORD, J.J., PARLETT, C.M., DACQUINA, J-P., CIBIN, G., DENT, A., MONTERO, J., WILSON, K., LEE, A.F. Identifying the active phase in Cs-promoted MgO nanocatalysts for triglyceride transesterification. **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v. 89, p. 73–80, 2014.

WYPYCH, F., ADAD, L.B., MATTOSO, M., MARAGON, A.A.S., SCHREINER, W.H., Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 107–112, 2005.

XIA, J., SHI, Y., ZHANG, Y., MIAO, Q., TANG, W., *Inorg. Chem.* v. 42, p. 70, 2003.

KOWALSKI, A., LIBISZOWSKI, J., MAJERSKA, A.D., PENCZEK, S. *Polymer*, v. 48, p.3952, 2007.

XU, L., YANG, X., YU, X., GUO, Y., MAYNURKADER, Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid. *Catalysis Communications*, v. 9, p.1607-1611, 2008.

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

YATES, J.R., PICKARD, C.J., MAURI, F. Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials. **Phys. Rev. B**, v. 76, p. 024401, 2007.

YATES, J.R., PICKARD, C.J., Computations of Magnetic Resonance Parameters for Crystalline Systems: Principles, *Encyclopedia of Magnetic Resonance* (2009) [doi:10.1002/9780470034590.emrstm1009](https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm1009), Reprinted in 'NMR Crystallography' Wiley Eds. R. K. Harris, R.E. Wasylishen and M. J. Duer, 2009.

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.

ZATTA, L., RAMOS, L.P., WYPYCH, F. Acid activated montmorillonite as catalysts in methyl esterification reactions of lauric acid. **J. Oleo Sci.**, v. 61, n° 9, p. 497–504, 2012.

ZATTA, L., RAMOS, L.P., WYPYCH, F. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid with methanol. **Appl. Clay Sci.**, v. 80–81, p. 236–244, 2013.

ZATTA, Leandro. Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2013.

ZATTA, L., PAIVA, E.J.M, CORAZZA, M.L., WYPYCH, F., RAMOS, L.P., The Use of Acid-Activated Montmorillonite as a Solid Catalyst for the Production of Fatty Acid Methyl Esters. **Energy Fuels**, v. 28, p. 5834–5840, 2014.

ZHANG, Y.; YANG, W.; Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Physical Review Letters*, v. 80, p. 890, 1998.

ZHAO, X., ZHANG, F., XU, S., EVANS, D.G., DUAN, X. From layered double hydroxides to zno-based mixed metal oxides by thermal decomposition: transformation mechanism and UV-blocking properties of the product. **Chem. Mater.**, v. 22, p. 3933–3942, 2010.

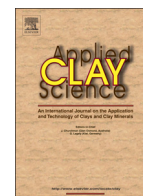
ZHENG, Y., ZAOU, A. How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite. **Solid State Ionics**, v. 203, p. 80–85, 2011.

ZIEBA, A., DRELINKIEWICZ, A., CHMIELARZ, P., MATACHOWSKI, L., SREJSKAL, J. Transesterification of triacetin with methanol on various solid acid catalysts: A role of catalyst properties. **Appl. Catal. A**, v. 387, v. 13, 2010.

ZU, Y., LIU, G., WANG, Z., SHI, J., ZHANG, M., ZHANG, W., JIA, M. CaO Supported on Porous Carbon as Highly Efficient Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Triacetin with Methanol, **Energy Fuels**, v. 24, p. 3810–3816, 2010.

**ANEXO: Artigos científicos gerados por parte do trabalho.**





## Research paper

# Na<sup>+</sup> as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT



Carla G. Fonseca<sup>a</sup>, Gustavo S.G. de Carvalho<sup>a</sup>, Fernando Wypych<sup>b</sup>, Renata Diniz<sup>a</sup>, Alexandre A. Leitão<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36033-330, Brazil

<sup>b</sup> CEPESQ – Research Center in Applied Chemistry, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, P.O. Box 19032, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 9 December 2015

Received in revised form 18 February 2016

Accepted 1 March 2016

Available online xxxx

## Keywords:

Clay minerals

Smectites

Montmorillonite

Ab initio calculations

Solid state NMR

GIPAW method

## ABSTRACT

Ab initio calculations based on density-functional theory (DFT) were made to a large ensemble of representative models of dehydrated smectites with Na<sup>+</sup> as counterion. The structures were generated by different isomorphous substitutions of Al<sup>3+</sup> by Mg<sup>2+</sup> in octahedral sheet and Si<sup>4+</sup> by Al<sup>3+</sup> in tetrahedral sheet followed by full optimization of the geometries. Structures were chosen among the lowest total energies to calculate nuclear magnetic resonance (NMR) parameters of <sup>1</sup>H, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si, <sup>25</sup>Mg and <sup>23</sup>Na by means of gauge including projector augmented wave (GIPAW) method. The calculated NMR parameters and simulated spectra suggest that Na<sup>+</sup> can be a good probe to investigate the layer structure. The spectra shape for <sup>23</sup>Na is more sensitive to isomorphous substitutions in the layer than the other nuclei.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Smectites are 2:1 phyllosilicates, important for industrial and technological applications. Species of smectites may be differentiated according nature of octahedral sheet, predominant octahedral cation and location of the charge. Montmorillonite, beidellite, hectorite and saponite are the most important members of dioctahedral smectites (Bergaya et al., 2006; Kirkpatrick et al., 2015).

It is well known that in dioctahedral smectites, isomorphous substitutions of Si<sup>4+</sup> by Al<sup>3+</sup> can occur in tetrahedral sheet (T-sheet) and generally Al<sup>3+</sup> may be substituted by Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup> in octahedral sheet (O-sheet). In both sheets, these substitutions create an excess of negative charge (*q*) in the smectite layers and typical values of *q* are in range of 0.4 and 1.2 |*e*| per O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> unit (Bergaya et al., 2006; Berghout et al., 2010). The negatively charged layers are balanced by hydrated and exchangeable cations in interlayer space commonly Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> (Bergaya et al., 2006; Unalan et al., 2014). The typical structural representation of a dehydrated dioctahedral smectite is shown in Fig. 1.

Montmorillonite (Mt) is one the most useful of all layered silicates and this kind of material is a efficient adsorbent due to their properties for ion exchange, particularly in metal retention (Salles et al., 2009; Wang et al., 2010). They have also versatile applications in organic reactions as acid activated catalysts in biodiesel production (Zatta et al.,

2012, 2013). Besides, these compounds are also widely used as fertilizers, molecular sieves and for the fabrication of clay polymer nanocomposites due to their large availability, low cost and favorable technological attributes, such as easy of exfoliation (Berghout et al., 2010; Unalan et al., 2014). The valuable catalytic and adsorptive properties of clay minerals provide ample reason for establishing a completely insight of their structures.

Solid state nuclear magnetic resonance (SSNMR) is an increasingly important tool for the characterization of various materials and this technique is very sensitive to the local environment of the atoms, to neighboring atomic coordinates and chemical bonds. For clay minerals, the layers were studied by means of <sup>17</sup>O, <sup>25</sup>Mg, <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si, the interlayer cations and the swelling behavior using <sup>6,7</sup>Li, <sup>23</sup>Na, <sup>39</sup>K, <sup>43</sup>Ca, <sup>113</sup>Cd and <sup>133</sup>Cs NMR (Kirkpatrick et al., 2015). Wherefore, many authors used solid state NMR to study aluminosilicates. Ohkubo et al. (2004) studied the hydration behavior of Na<sup>+</sup>-montmorillonite through <sup>23</sup>Na solid state NMR that arises as an alternative for structural determination, since the SSNMR is a excellent technique for analysis of amorphous and polycrystalline solids. L. Delevoye et al. (2003) analysed the effect of variable layer charge on <sup>23</sup>Na, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR of laponite and synthetic saponites, and lastly Sanz et al. (2015) evaluated the influence of hydration and layer charge on <sup>23</sup>Na, <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si NMR spectra of Na<sup>+</sup>-saponites and Na<sup>+</sup>-micas.

A large number of theoretical studies were carried out focusing on the Mt structure and several structural models were published with the purpose of discussing isomorphous substitutions of the cations in layers, location of counterions, adsorption, surface site characterization,

\* Corresponding author.

E-mail address: [alexandre.leitao@ufjf.edu.br](mailto:alexandre.leitao@ufjf.edu.br) (A.A. Leitão).

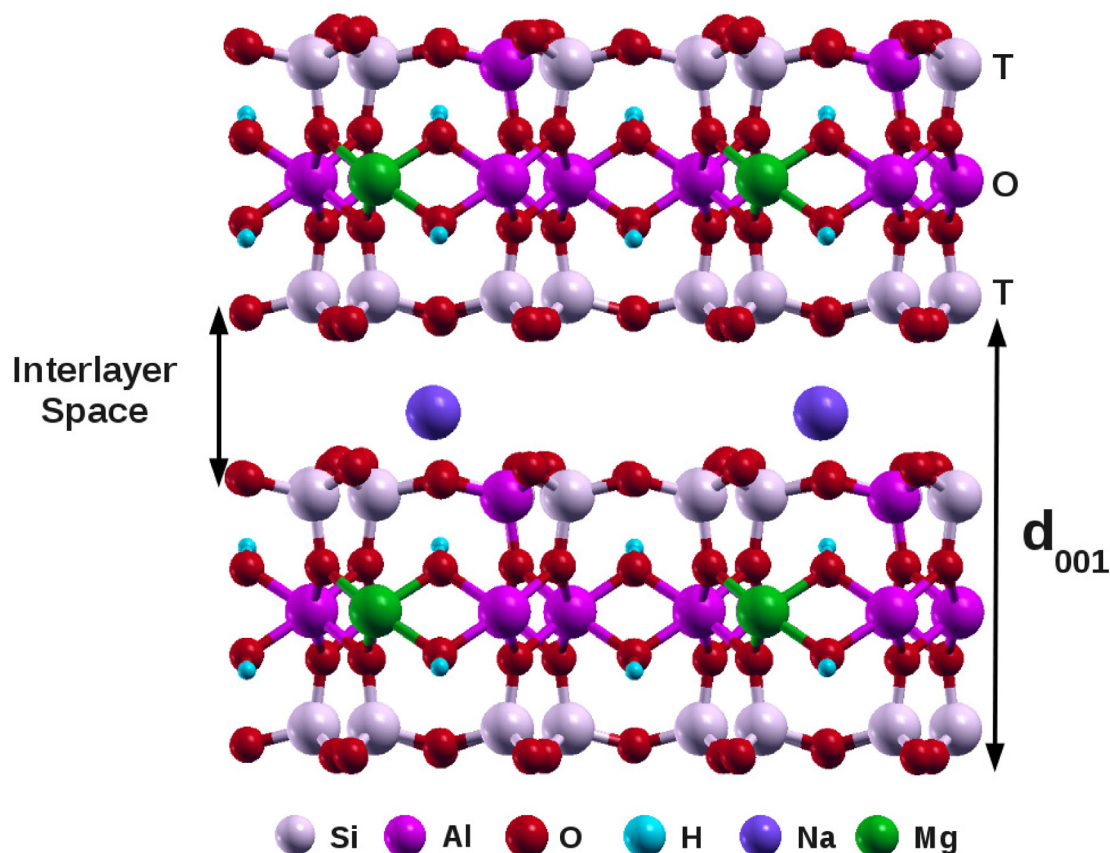


Fig. 1. Dehydrated smectite structure representation, the sheets are labeled with T or O representing tetrahedral and octahedral sheets respectively and  $d_{001}$  is the basal spacing.

swelling properties and ion exchange (Chatterjee et al., 1998; Hernandez-Laguna et al., 2006; Boulet et al., 2006; Tunega et al., 2007; Salles et al., 2009; Berghout et al., 2010; Mignon et al., 2010; Cadars et al., 2012; Shi et al., 2013; Alvim and Miranda, 2015). Shi et al. (2013) by density functional theory (DFT) calculations investigated the adsorption of several counterions on the structures of dehydrated Mt with replacements of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in tetrahedral sheet. They showed that there is variation of the lattice structure and interlayer spacing with the charge and radius of counterions, leading to a specific configuration of the ions in six-oxygen-ring on the surface of the substituted silica layer. Berghout et al. (2010) proposed theoretical models for dehydrated and hydrated smectites with a variety of interlayer cations and composition only with  $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$  substitution in octahedral sheet.

Some recent studies (Charpentier et al., 2004; Ferreira et al., 2011; Cadars et al., 2012; Nangoi et al., 2015; Alvim and Miranda, 2015) showed that highly accurate calculations of the chemical shifts and the electric field gradient in different systems are possible through the gauge including projector augmented wave (GIPAW) formalism (Pickard and Mauri, 2001; Yates et al., 2007). Cadars et al. (2012) carried out a theoretical experimental study aiming to offer a detailed investigation about the structure of montmorillonite, particularly the atomic arrangements within the layers, combining DFT calculations with  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{25}\text{Mg}$  solid state nuclear magnetic resonance. The theoretical investigation of  $^{23}\text{Na}$  NMR spectra of the possible  $\text{Na}^+$ -smectites can give new insights about the structure of the layers in terms of the isomorphous substitutions. Despite the  $\text{Na}^+$  ions are in the interlayer space, their positions are sensitive to the isomorphous substitutions in the layers. The structural changes lead to different values of magnetic parameters of the  $^{23}\text{Na}$  nuclei (chemical shift, quadrupole coupling constant and asymmetry factor) and the NMR spectra of these materials. In this work we conducted an extensive screening of dehydrated smectite models  $\text{Na}_{(x+y)}[\text{Si}_{(8-x)}\text{Al}_x][\text{Al}_{(4-y)}\text{Mg}_y]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  to find the most stable

configurations by total-energy comparison and simulated the NMR spectra for each composition. We discussed the  $^{23}\text{Na}$  NMR spectra's dependence on the smectite compositions and the position of the  $\text{Na}^+$  ion in their structures.

## 2. Theoretical methodology

### 2.1. Ab initio calculations

The quantum mechanical calculations were performed using the codes available in Quantum ESPRESSO (QE) package (Giannozzi et al., 2009). Electronic structure calculations were based on density-functional theory (DFT) (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965) implemented with periodic boundary conditions using plane wave functions as basis set (Makov and Payne, 1995). The electronic correlation and exchange terms were employed using the generalized gradient approximations (GGA) with the PBE functional (Perdew and Wang, 1992). Interaction of valence electrons with nuclei and core electrons were treated by the projector augmented-wave (PAW) method (Blöchl, 1994). The energy cutoff for the plane-wave basis set was fixed to 65 Ry (884.37 eV) and the electron density of 520 Ry. A Monkhorst and Pack (1976)  $k$ -point grid of  $2 \times 2 \times 2$  was used to sample the first Brillouin zone for all cells. The structures including atomic coordinates and cell parameters, were fully relaxed until all of the force components were smaller than 0.001 Ry/Bohr and the convergence criterion was  $10^{-4}$  Ry for total-energy.

The simulation of NMR parameters was performed with the gauge including projector augmented wave (GIPAW) approach (Pickard and Mauri, 2001; Yates et al., 2007). The isotropic chemical shielding ( $\sigma$ ) is compared to the experimental isotropic chemical shift by using the standard expression:  $\delta_{iso} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso}$ . Experimentally the reference chemical shielding  $\sigma_{ref}$  is measured on an external reference. In this

work some systems were used for calibration of  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  and  $^1\text{H}$  isotropic chemical shifts by the corresponding isotropic shielding calculated by DFT as done in some studies to validate the methodology (Charpentier et al., 2004; Pallister et al., 2009; Cadars et al., 2012). For  $^{27}\text{Al}$  nucleus corundum was used as reference, thus for the aluminum shifts, we used the equation:  $\delta_{\text{iso}} = \{\sigma(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) - \sigma_{\text{iso}}\} + \delta(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ .  $\delta(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$  is the experimental chemical shift of corundum with respect to  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .  $^{27}\text{Al}$  chemical shift of the  $\alpha$ -alumina is aligned to the experimental one at 13.5 ppm (MacKenzie et al., 1999), it was already used accurately by Ferreira et al. (2011). The calculated and experimental NMR parameters for reference systems and the corresponding correlation between the experimental  $\delta_{\text{iso}}$  and calculated  $\sigma_{\text{iso}}$  were shown in the Supporting information, Table S1 and Fig. S1.

A good linear correlation was effectively obtained for  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^1\text{H}$  nucleus and it led to the following relationships:  $\delta_{\text{iso}} = 507.733 - 0.920 \times \sigma_{\text{iso}}$ ,  $\delta_{\text{iso}} = 274.73 - 0.82548 \times \sigma_{\text{iso}}$ ,  $\delta_{\text{iso}} = 564.11 - 0.97619 \times \sigma_{\text{iso}}$  and  $\delta_{\text{iso}} = 29.489 - 0.95409 \times \sigma_{\text{iso}}$  with a regression factors ( $R^2$ ) of 0.998980, 0.998869, 0.998935 and 0.997447 respectively. To simulate the  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of smectites from calculated parameters and to obtain the best comparison with the experimental line shape, we used the experimental Larmor frequency (Ohkubo et al., 2004; Cadars et al., 2012) and a Lorentzian broadening of 1100, 300 and 1100 Hz respectively. For the nuclei with  $I > 1/2$  (as  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ) we calculated the quadrupole coupling constant and asymmetry factor to simulate the NMR spectra as shown by Ferreira et al. (2011). The simulated spectra were generated by using the QUADFIT program (Kemp and Smith, 2009).

## 2.2. Structural models

The structural models were constructed from the proposed structure of Ca-montmorillonite by Viani et al. (2002) and this model was already adopted in other works (Liu et al., 2010; Cadars et al., 2012; Shi et al., 2013). It consists of a triclinic P1 orthogonalized unit with  $a = 5.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.89 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.0 \text{ \AA}$  with all the angles equal  $90^\circ$ . In our calculations we used starting  $c$  cell parameter as  $10.0 \text{ \AA}$  close assigned a dehydrated  $\text{Na}^+$ -montmorillonite. The supercell adopted for these calculations consists of a  $2 \times 1 \times 1$  supercell and the resulting parameters were  $10.36 \text{ \AA} \times 8.89 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$ .

Different smectite models were proposed depending on the cation substitutions in the layers,  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in T-sheet and also  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Mg}^{2+}$  in O-sheet as shown in Fig. 2, in order to study the effect of the

ionic substitution in the tetrahedral (T-sheet) and octahedral (O-sheet) sheets on sodium chemical environments.

Due to isomorphous substitutions, the negative charge layer of these smectites is  $-0.5e$  per  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ , however, 0.5 Na atoms per unit cell were added to balance this charge ( $q = 0.5$ ), resulting in models of composition  $\text{Na}(\text{Al}_8)(\text{Si}_{15}\text{Al})\text{O}_{40}(\text{OH})_8$  and  $\text{Na}(\text{Al}_7\text{Mg})(\text{Si}_{16})\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ , respectively. Two simultaneous substitutions were also made and three ensembles of compositions were examined. In the first proposal, we performed one substitution of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in T-sheet and one substitution of  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Mg}^{2+}$  in O-sheet; in the second one, two  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  isomorphous substitutions were made in T-sheet and finally in the third proposal, two  $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$  substitutions were performed in O-sheet. All these substitutions produced smectites with negative layer charge of  $-1e$  per  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . These replacements in intralayers generated models of composition  $\text{Na}_2(\text{Al}_7\text{Mg})(\text{Si}_{15}\text{Al})\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ ,  $\text{Na}_2(\text{Al}_8)(\text{Si}_{14}\text{Al}_2)\text{O}_{40}(\text{OH})_8$  and  $\text{Na}_2(\text{Al}_6\text{Mg}_2)(\text{Si}_{16})\text{O}_{40}(\text{OH})_8$ . For these three proposals, a total of 120 supercells were analysed, 64 for the first composition, 28 for the second and 28 for the third.

## 3. Results

### 3.1. Structural analysis

For the sake of simplicity, we choose to adopt the following notation, the letter A corresponds to substitutions of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in T-sheet and the letter M corresponds to replacements of  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Mg}^{2+}$  in O-sheet. For supercells with  $q = 0.5$  the compounds have the notation AN or MN in which N represents the position number where the exchange was done. For example, in the supercell A1, one silicon atom was replaced by one aluminum atom in T-sheet in the position 1 according to Fig. 2. We performed two simultaneous substitutions for supercells with  $q = 1.0$ , therefore the nomenclature of the supercells is MN-MN, AN-AN or AN-MN. The proposed models were analysed after full optimization of nuclei positions and cell parameters. The relative energies ( $\Delta E = E_i - E_0$ ) for each composition (A, M, A-A, A-M and M-M) were calculated considering the reference energy  $E_0$  always the lowest energy configuration. We selected only the structures with  $\Delta E$  less than or equal to 1.0 kcal/mol for the compositions with  $q = 1.0$  because many supercells were analysed. The relative energy and the supercell parameters for the studied structures in all compositions can be seen in Table 1.

The substitutions in T-sheet and O-sheet respectively can be classified in stability order for the non equivalent supercells as  $\text{A3} > \text{A2} > \text{A4} > \text{A1}$

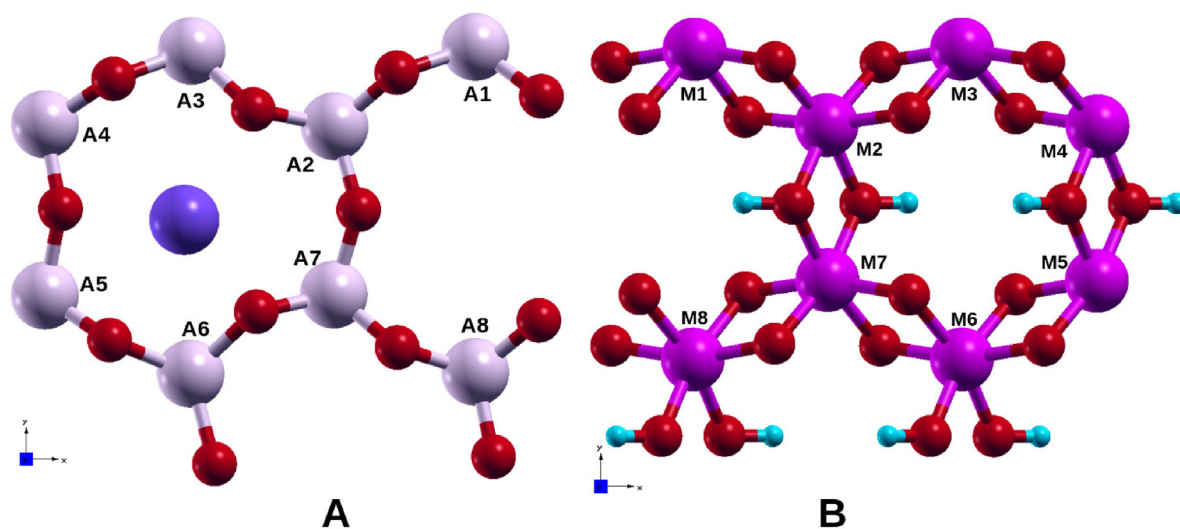


Fig. 2. (A) Eight types of  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  positions at the tetrahedral sheet and (B) eight types of  $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$  positions at the octahedral sheet. The letter A corresponds to substitutions at silica sheet, the letter M corresponds to substitutions at alumina sheet and the number represents the position where the exchange occurred.

**Table 1**

Relative energy (kcal/mol) and lattice parameters (distances in Å and angles in degrees) for optimized non equivalent structures of dehydrated Na<sup>+</sup>-smectites with single and simultaneous Si<sup>4+</sup>/Al<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup>/Mg<sup>2+</sup> substitutions.

Structure	Relative energy	a	b	c	α	β	γ
A1	6.760	5.24	9.02	10.03	90.1	91.8	90.0
A2	1.632	5.24	9.01	10.04	89.9	91.6	90.1
A3	0.000	5.24	9.02	10.06	90.2	91.6	90.1
A4	2.716	5.24	9.01	10.06	90.1	91.6	90.01
M1	0.000	5.25	9.04	9.87	90.0	93.3	90.0
M2	0.309	5.26	9.04	9.85	90.0	93.1	90.0
M3	0.013	5.26	9.02	9.87	90.0	93.2	90.0
M4	1.953	5.26	9.03	9.87	90.0	93.3	90.0
A2-A6	0.000	5.23	9.016	10.06	90.4	92.2	90.1
A3-A7	0.415	5.23	9.016	10.07	89.8	91.8	89.9
A2-M7	0.0	5.25	9.035	9.942	90.1	92.4	89.9
A7-M2	0.176	5.25	9.035	9.966	89.9	92.3	90.1
A2-M8	0.653	5.25	9.032	9.945	90.2	92.7	89.9
A3-M8	0.740	5.25	9.039	9.992	89.7	92.9	89.9
A6-M3	0.995	5.25	9.035	9.932	90.4	93.1	90.1
M8-M3	0.000	5.26	9.05	9.82	90.1	92.8	90.0
M7-M4	0.002	5.26	9.05	9.82	90.0	92.8	90.0
M1-M6	0.053	5.26	9.05	9.82	90.0	92.8	90.0
M2-M5	0.061	5.26	9.05	9.82	90.1	92.7	90.0
<sup>a,b,c</sup> Mt-Exp	–	5.18	8.97–9.01	9.83–10.1	90.0	90.0	90.0

<sup>a</sup> Tspursky and Drits (1984).

<sup>b</sup> Sato et al. (1992).

<sup>c</sup> Viani et al. (2002).

and M1 > M3 > M2 > M4, the most stable structures with  $q = 0.5$  were A3 and M1. The largest relative energy for A series was 6.76 kcal/mol and for M series was 1.95 kcal/mol suggesting that the smectite layers are more sensitive to substitution of Si<sup>4+</sup> by tetrahedral Al<sup>3+</sup> than octahedral Al<sup>3+</sup> by Mg<sup>2+</sup>. It is interesting to note that the basal spacings are larger when the layer charge is located in the T-sheet than O-sheet, but both are consistent with experimental  $d_{001}$ -value, ranging from 9.55 (Bérend et al., 1995) to 10.28 Å (Sato et al., 1992). These results are also in good agreement with Hernández-Laguna et al. (2006), and Berghout et al. (2010) simulation works with  $d_{001}$ -values of 10.05 Å and 10.24 Å, respectively. In the most stable structures the counterions presented a specific configuration, they are trapped by three protruding O atoms in hexagonal siloxane cavities and interacting with one O atom of the upper surface ( $O_u$ ). The distances between the three O atoms which protrude slightly and the Na<sup>+</sup> ion for the set of A structures can be viewed in Fig. 3, the counterions bind strongly with these three O atoms and weakly with the other three.

The intercalated Na<sup>+</sup> does not occupy the middle between two adjacent layers, it interacts more with the lower surface than the upper surface of silicate. The distance between Na<sup>+</sup> ion and the O atom in upper surface ( $d_{Na-Ou} = 2.53$  Å) in M1 model is <2.64 Å, that is observed in the A3 structure. This suggests, as expected, that the counterion is more attracted to the charge generated in tetrahedral sheet than in octahedral

**Table 2**

Main bond distances in different smectite models.

Distances/Å	A3	M1	M8-M3	A2-A6	A2-M7
<sup>a</sup> $d_{Na-Ou}$	2.62	2.53	2.49, 2.63	2.65, 2.59	2.69, 2.52
<sup>b</sup> $d_{Na-O}$	2.34, 2.44, 2.65	2.58, 2.66, 2.66	2.61, 2.63, 2.77	2.38, 2.46, 2.47	2.38, 2.54, 2.66
<sup>c</sup> $d_{Na-Al(subst)}$	3.25	–	–	3.30, 3.55, 3.44, 3.44	3.18, 3.34, –
<sup>d</sup> $d_{Na-Mg(subst)}$	–	5.61	5.61, 6.42, 5.76, 7.44	–	5.06, 5.64, –
$d_{Na-Na}$	–	–	6.22	5.08	5.03
$d_{Na-H(OH)}$	3.29	3.44	3.44, 3.26	3.26, 3.18	3.81, 3.35

<sup>a</sup> Distance between Na<sup>+</sup> counterions and O atom in upper surface of silica.

<sup>b</sup> Distance between Na<sup>+</sup> counterions and O atoms which protrude slightly in SOR.

<sup>c</sup> Distance between Na<sup>+</sup> counterions and Al atom replacing Si atom in T-sheet.

<sup>d</sup> Distance between Na<sup>+</sup> counterions and Mg atom replacing Al atom in O-sheet.

sheet. The geometric data for studied structures were shown in Table 2.

The Bader analysis was carried out to verify the atomic charge distribution in the oxygen atoms in T-sheet, since directly affect the counterion adsorption. The charge distribution in the basal oxygen atoms is different when the replacement is made in the T-sheet. In the case of the substitutions in the O-sheet the excess of negative charge is delocalized almost uniformly all over the basal oxygen atoms of the silica surface, the charge values are close to 1.965e as in the oxygen atoms of the pyrophyllite. When the replacement is made in the Si-sheet, oxygen atoms directly linked to Al atom replacing Si has a different charge (1.921e) with respect to the pyrophyllite (1.963e) where there is no ionic substitution. This charge heterogeneity may explain the shortest distance between the surface and Na<sup>+</sup> counterion in this case. More details in Supporting information, Table S2.

Evaluating other cations with different ionic radii, a more accurate discussion about the preferred position could be done and linked with the cation size. Different location possibilities of the univalent cations, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>, were evaluated. For this purpose, the most stable arrangement obtained for A series of dehydrated Na<sup>+</sup>-smectites, in this case A3, was used as base to obtain the position of the Li<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> ions in the interlayer space. The results are shown in Table 3.

Unlike intercalated Li<sup>+</sup> cation, that almost sinks inside the hexagonal cavities, the K<sup>+</sup> counterion is attracted equally by both surfaces, occupying the middle of the interlayer space because of its larger ionic radius. The Na<sup>+</sup> ion in turn is located slightly above the lower silica surface, as it can be seen comparing Fig. 4B with Fig. 4A and C. A charge density difference study was made in order to analyse the interactions among the layers, for this purpose a 2 × 1 × 2 supercell was constructed through a propagation in z direction generating two consecutive layers. The charge density difference calculations was made using Eq. (1), in

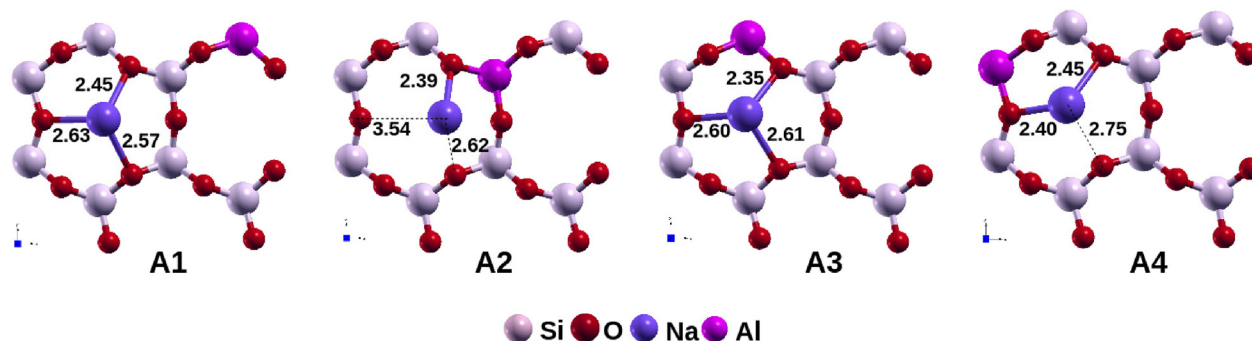


Fig. 3. Na<sup>+</sup> positions in non equivalent smectite models with substitution of tetrahedral Si<sup>4+</sup> by Al<sup>3+</sup>.

**Table 3**

Experimental and calculated lattice parameters and some distances of cation-oxygen in upper layer of silica ( $d_{c-ou}$ ) for optimized structures of dehydrated smectites with different univalent cations in Å, the ionic radii of each interlayer cation (in Å) and the surface formation energy (kcal/mol).

Structure	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$d_{c-ou}$	<sup>g</sup> Ionic radii	$E_{surf}$
Li <sup>+</sup> -A3	5.22	9.02	10.05	3.81	0.76	0.188
<sup>a,b</sup> Cal.	5.23	9.03	9.49–9.77			
<sup>b,c</sup> Exp.	5.17	8.96	9.74–9.97			
Na <sup>+</sup> -A3	5.24	9.02	10.06	2.61	1.02	2.17
<sup>d</sup> Cal.	5.26	9.10	10.08			
<sup>e,i</sup> Exp.	5.18	9.01	9.76–10.28			
K <sup>+</sup> -A3	5.24	9.03	10.47	2.85	1.38	3.47
<sup>d</sup> Cal.	5.27	9.14	10.20			
<sup>f</sup> Exp.	5.18	9.01	10.15–10.35			

<sup>a</sup> Shi et al. (2013).

<sup>b</sup> Stackhouse and Coveney (2002).

<sup>c</sup> Gournis et al. (2008).

<sup>d</sup> Hernández-Laguna et al. (2006).

<sup>e</sup> Tsupursky and Drits (1984).

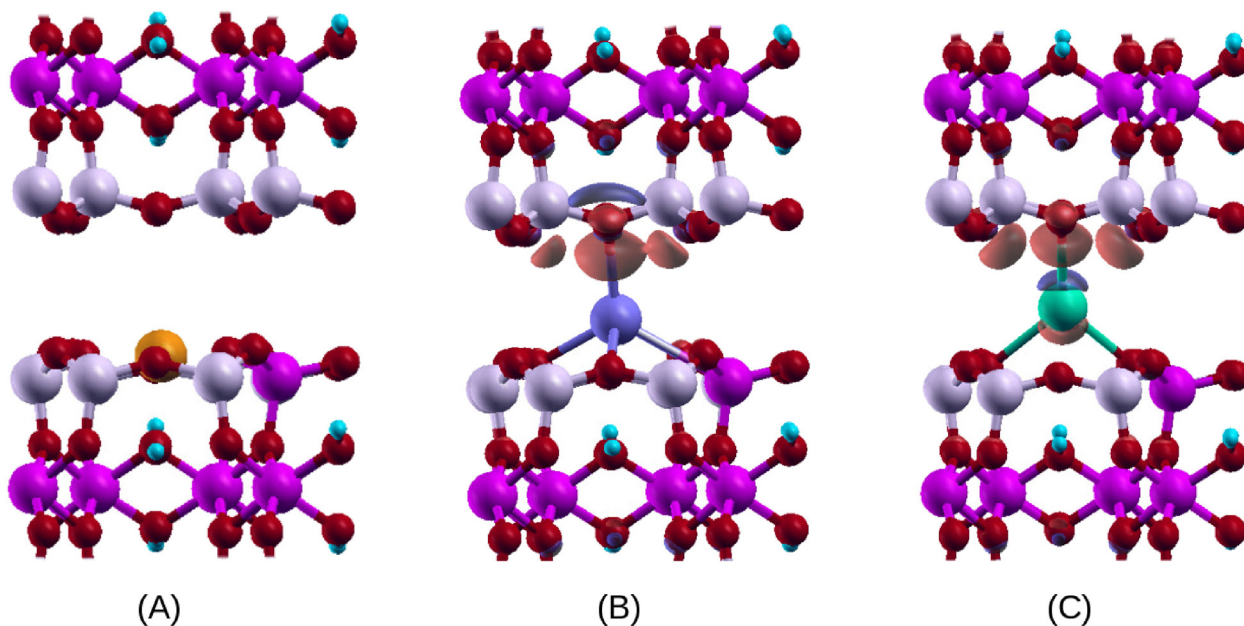
<sup>f</sup> Sato et al. (1992).

<sup>g</sup> Zheng and Zaoui (2011).

which the individual charge density of the upper layer [ $\Delta\rho$  (first layer)] and the lower layer [ $\Delta\rho$  (second layer)] were subtracted from the total charge density [ $\Delta\rho$  (two layers)]. The univalent ions were considered part of their nearest layer for this post-processing.

$$\Delta\rho(r) = \Delta\rho_{2 \times 1 \times 2}(r) - \Delta\rho_{upper-layer}(r) - \Delta\rho_{lower-layer}(r) \quad (1)$$

The interaction between the layers in all structures occurs mainly via the interlayer cation by charge interaction and it grows in the following order Li<sup>+</sup>-A3, Na<sup>+</sup>-A3 and K<sup>+</sup>-A3, directly related to the position of the cation in interlayer space. In the Li<sup>+</sup>-A3 compound there is almost no charge transference between the layers, on the other hand in the K<sup>+</sup>-A7 greater interaction between the counterion and the oxygen atom from the upper surface was observed. Fig. 4 shows the charge density differences for the three univalent cations.



**Fig. 4.** Charge density difference for (A) Li<sup>+</sup>-A3, (B) Na<sup>+</sup>-A3 and (C) K<sup>+</sup>-A3. The red regions indicate an increase in charge density, and the blue regions indicate a decrease of charge density. The contour spacing value is 0.0015 electrons/Bohr<sup>3</sup>. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The formation surface energy for the smectites with different interlayer cations, shown in Table 3, was calculated with the interest of evaluating the exfoliation energy of these different materials using the expression described in Eq. (2).

$$\Delta E_{surf} = 1/2(E_{slab} - E_{bulk}) \quad (2)$$

The variables in Eq. (2) are  $E_{slab}$  corresponding to total-energy of the relaxed slab and  $E_{bulk}$  is the total-energy of the bulk system. The surface energy of these compounds increased in following order: Li<sup>+</sup>-A3, Na<sup>+</sup>-A3 and K<sup>+</sup>-A3. These data demonstrated greater ease of exfoliation of Li<sup>+</sup>-A3 than smectites with Na<sup>+</sup> or K<sup>+</sup> univalent cations.

### 3.2. Solid state NMR

We investigated the possibility of the <sup>23</sup>Na nucleus to have different NMR parameters in function of cation arrangements in the layers, because of Na<sup>+</sup> structural situation in the interlayer space of montmorillonites. The different geometries showed in Fig. 3 suggest that there can be differences in <sup>23</sup>Na NMR spectra.

Firstly, the <sup>23</sup>Na NMR chemical shifts and quadrupole parameters of the Na<sup>+</sup> ion were investigated for all structures with charge  $q = 0.5$  per O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> and these results were presented in Table 4. For the set of structures M, where one Al atom was replaced by one Mg atom in the O-sheet, a smaller range of chemical shift values was found,  $\Delta\delta_{iso} = 4.01$  ppm, however, these values were more distant from the experimental data. On the other hand, we obtained NMR parameters more consistent with those observed from experimental data, around  $-14.0$  ppm for the set of structures (Ohkubo et al., 2004), specially for the most stable model, A3, with  $\delta_{iso} = -16.60$  ppm, but this series presented a wider range of chemical shift values,  $\Delta\delta_{iso} = 8.01$  ppm. Thus, it is noticeable a greater sensitivity of the sodium chemical environment to isomorphic substitution in the tetrahedral than in the octahedral sheet. These results reinforce the supposition of Ohkubo et al. (2004) and Shi et al. (2013) that in dehydrated Mt the Na<sup>+</sup> counterions exist in specific sites close to hexagonal cavity.

The <sup>23</sup>Na chemical shift values and the stability order of two sets of structures with  $q = 0.5$  (A and M) demonstrated a linear correlation

**Table 4**  
Calculated  $^{23}\text{Na}$  NMR parameters of non equivalent  $\text{Na}^+$ -smectite models with  $q = 0.5e$ .

Mt	$C_Q$ (MHz)	$\eta$	$\delta_{iso}$ (ppm)	Mt	$C_Q$ (MHz)	$\eta$	$\delta_{iso}$ (ppm)
A1	1.015	0.955	-24.42	M1	1.264	0.647	-27.79
A2	2.722	0.515	-22.63	M2	1.280	0.244	-31.42
A3	2.062	0.454	-16.60	M3	1.961	0.374	-28.29
A4	1.477	0.955	-17.48	M4	1.872	0.285	-30.27
<sup>a</sup> Exp	1.500	-	-14.00	<sup>a</sup> Exp	1.500	-	-14.00

<sup>a</sup> Ohkubo et al. (2004).

between the data. Therefore, for the series with  $q = 1.0$ , we only simulated  $^{23}\text{Na}$  NMR parameters for the structures presented in Table 1. The results were shown in Table 5. The structures with only isomorphic substitutions of  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Mg}^{2+}$  (M-M) demonstrated  $^{23}\text{Na}$  chemical shifts consistent with each other, but far from the experimental value presented in the work of Ohkubo et al. (2004), as also obtained for the M series. The other two compositions (A-A and A-M) showed chemical shifts more consistent with the experimental data. This behavior was attributed to the effect of substitutions of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  on the Na cation position. This sensitivity can be better understood through the negative charge distributions localized over specific oxygen atoms in silica surface by a bound Al ion which maximize the interaction of  $\text{Na}^+$  interlayer cation with oxygen atoms. It results in less negative  $^{23}\text{Na}$  chemical shifts as the Al tetrahedral content increases as shown in Fig. 5. The observed relationship is consistent with experimental works which comprises dehydrated  $\text{Na}^+$ -smectites. Sanz et al. (2015) investigated the influence of interlayer charge on chemical shifts by means of the  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR spectra and they found broad asymmetric peaks that shift from more negative to less negative values as the aluminum content in silica sheet increases. Such behavior was also observed by Klopogge et al. (1992) in beidellite structure, by L. Delevoeye et al. (2003) in synthetic saponites. These results indicate the same trend between simulations in this work and experimental data.

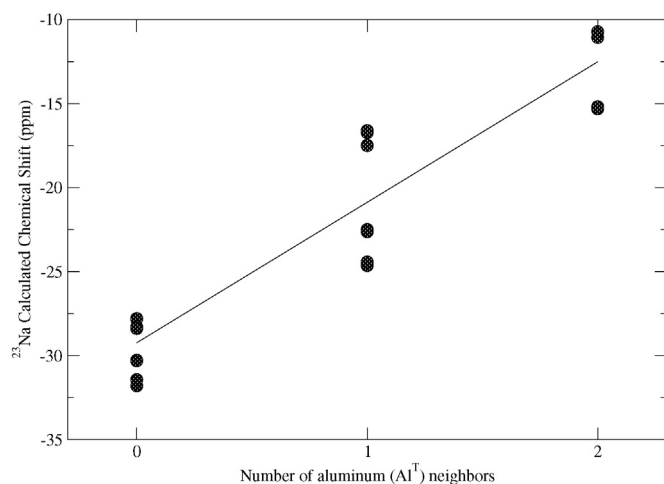
One broad resonance signal centered approximately  $-14.0$  ppm were identified in spectrum obtained with magnetic field intensity of 7.07 T (Ohkubo et al., 2004). Three ab initio NMR spectra with parameters determined theoretically were built in the same magnetic field (Fig. 6). The intensity of each structure present in each spectrum was calculated according to Boltzmann distribution as done by Ferreira et al. (2013).

The center of the signal observed in the A-M and M-M compositions are displaced regarding A-A and experimental spectra. The calculated parameters for the structures with only replacements of  $\text{Al}^{3+}$  by  $\text{Mg}^{2+}$  did not reflect the experimental spectrum alone, but they can contribute to the spectral composition. The curve profile of A-A set presented a good qualitative agreement with the experimental spectrum. This profile was generated from  $\text{Na}^+$  local environments in structures with

**Table 5**  
Calculated  $^{23}\text{Na}$  NMR parameters of dehydrated  $\text{Na}^+$ -smectite models with  $q = 1.0e$ . There are 2 interlayer cation per supercell named Na(1) and Na(2).

Mt	Site	$C_Q$ (MHz)	$\eta$	$\delta_{iso}$ (ppm)	Site	$C_Q$ (MHz)	$\eta$	$\delta_{iso}$ (ppm)
A2-A6	Na(1)	1.920	0.393	-15.31	Na(2)	1.126	0.432	-11.06
A3-A7	Na(1)	1.897	0.431	-15.18	Na(2)	1.135	0.430	-10.72
A2-M7	Na(1)	2.478	0.358	-26.61	Na(2)	2.051	0.763	-15.79
A7-M2	Na(1)	2.468	0.371	-26.65	Na(2)	2.043	0.731	-15.95
A2-M8	Na(1)	2.609	0.565	-24.57	Na(2)	2.330	0.853	-18.87
A3-M8	Na(1)	1.793	0.501	-16.39	Na(2)	0.829	0.747	-20.96
A6-M3	Na(1)	1.687	0.594	-19.08	Na(2)	0.911	0.199	-22.64
M8-M3	Na(1)	1.454	0.501	-26.75	Na(2)	1.129	0.329	-29.38
M7-M4	Na(1)	1.124	0.339	-29.38	Na(2)	1.454	0.502	-26.69
M1-M6	Na(1)	1.443	0.504	-26.60	Na(2)	1.135	0.305	-29.37
M2-M5	Na(1)	1.129	0.301	-29.35	Na(2)	1.449	0.499	-26.59
<sup>a</sup> Exp	-	1.500	-	-14.00	-	1.500	-	-14.00

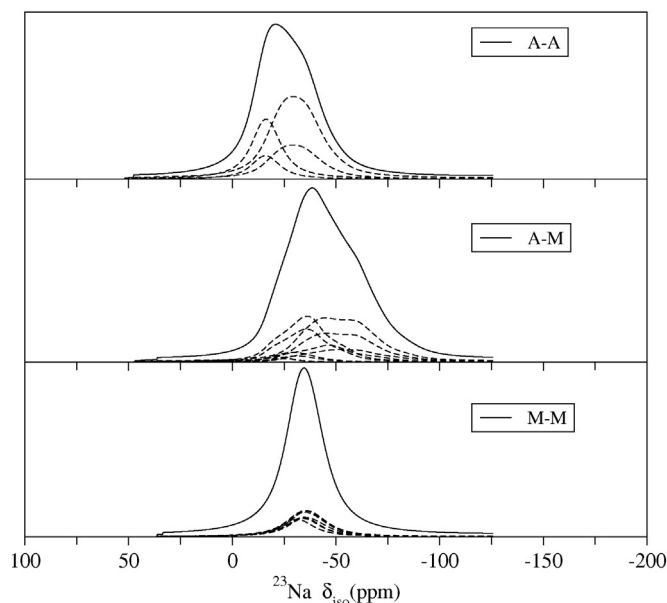
<sup>a</sup> Ohkubo et al. (2004).



**Fig. 5.** Calculated  $^{23}\text{Na}$  Chemical shifts plotted as function of number of Al atoms in tetrahedral coordination.

only isomorphic substitution of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{Al}^{3+}$  in T-sheet. The direct comparison among the spectra in Fig. 6 show a very clear connection with the kind of isomorphic substitution in the smectite layers and the shape of the  $^{23}\text{Na}$  NMR spectrum.

$^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra were simulated in magnetic field of 9.4 T and 19.9 T respectively according with NMR experiments of natural montmorillonite (Cadars et al., 2012). The  $^{29}\text{Si}$  simulated NMR parameters for compositions with  $q = 1.0e$  presented three main range of chemical shifts assigned to  $Q^3(0Al)$ ,  $Q^3(1Al)$  and  $Q^3(2Al)$  (Sanz et al., 2015). The first range showed central value close to  $-93$  ppm, attributable to environment of  $\text{SiO}_4$  sites in tetrahedral sheets, consistent with  $^{29}\text{Si}$  chemical shifts reported to natural smectites ( $-91.1$  to  $-97$  ppm) (Cadars et al., 2012; Sanz et al., 2015). A second range of  $\delta_{iso}$  was identified between  $-86.9$  and  $-89.06$  ppm, centered at  $-88$  ppm due to the presence of one aluminum atom in T-sheet connected via oxygen atoms to the silicon atoms,  $Q^3(1Al)$  environment. A third kind of chemical environment was identified in the A-A composition around  $-83$  ppm, attributable to silicon atom connected via basal oxygen atom to two Al atoms in tetrahedral sheet,  $Q^3(2Al)$  environment. The different kinds of simulated chemical environments of  $^{29}\text{Si}$



**Fig. 6.** Simulated  $^{23}\text{Na}$  NMR spectra at 7.07 T of dehydrated smectites.

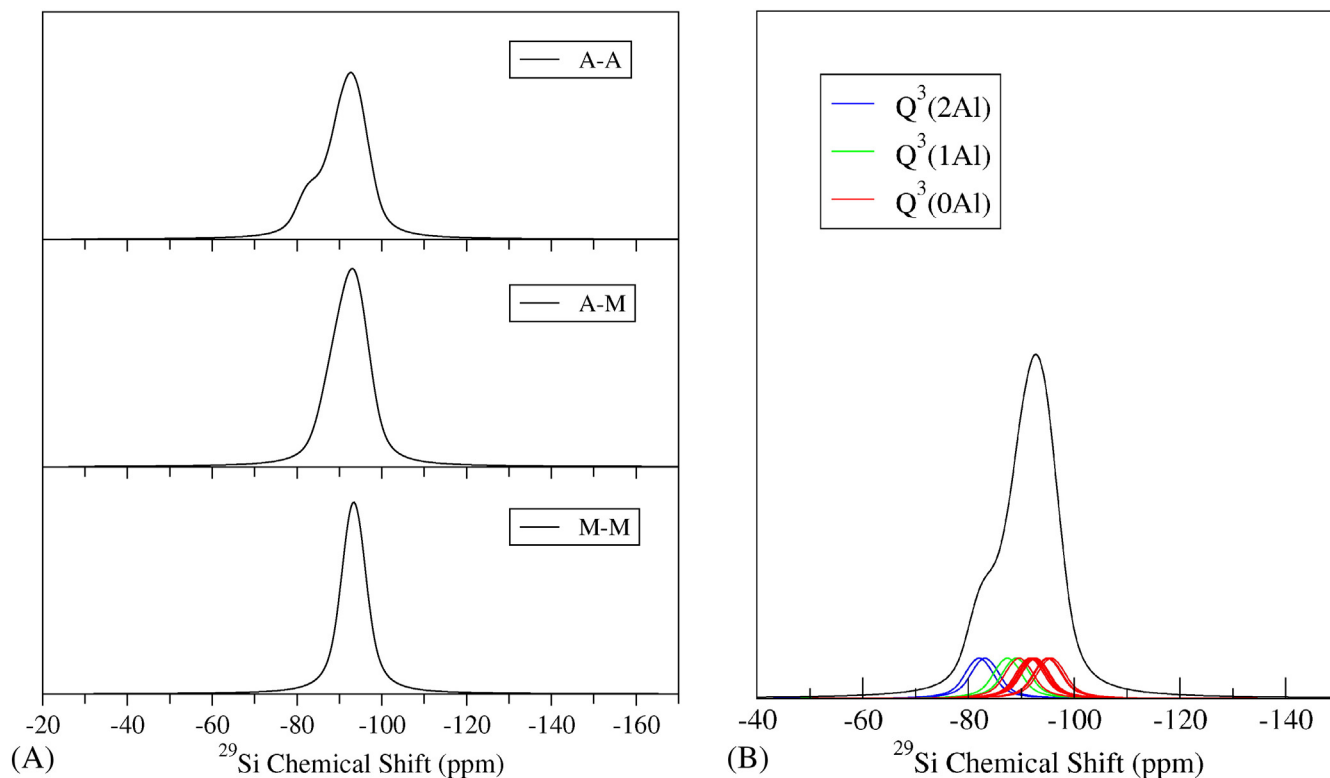


Fig. 7. (A) Simulated  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra at 9.4 T of dehydrated smectites and (B) deconvolution of the A-A spectrum in its different signals.

nuclei were presented in the Supporting information, Fig. S3, and they are in accordance with the values obtained experimentally (L. Delevoye et al., 2003; Cadars et al., 2012; Sanz et al., 2015). The  $^{29}\text{Si}$  simulated NMR spectra presented in Fig. 7 were obtained by summation of all individual contributions calculated for Si atoms.

The  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra of dehydrated  $\text{Na}^+$ -smectites in Fig. 8 showed two distinct peaks for A-A and A-M compositions, a main peak close to

5 ppm due to six-fold ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) coordinated aluminum in O-sheet and another peak with an average shift of 68 ppm corresponds to four-fold ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) coordinated aluminum in T-sheet. In the spectrum of the M-M composition, there is only one peak because the structure does not have tetrahedral Al atoms. The Al chemical environment are fully consistent with the experimental assignments in approximately 5 ppm and 70 ppm (Cadars et al., 2012). In both,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR simulated spectra from DFT calculations of NMR parameters were satisfactorily modeled. Finally, analysing the spectra of  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nucleus we realize that the number of  $\text{Al}^{3+}$  substitutions in tetrahedral sheet influences noticeable the  $\text{Na}^+$  chemical environment since the  $^{23}\text{Na}$  chemical shifts are displayed toward to less negative values with the increase of Al content in tetrahedral sheet. This result is interesting because this substitution does not affect too significantly the  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  spectra.

The distribution of cationic local environments in the intralayers is also reflected in  $^{25}\text{Mg}$  and  $^1\text{H}$  NMR parameters.  $^1\text{H}$  chemical shifts analysis showed two main range of  $^1\text{H}$  shifts, 1.90–2.6 ppm and 0.75–1.0 ppm, associated to OH groups between Al atoms ( $\text{Al}_2\text{OH}$  sites) and the second range was assigned to  $\text{AlMgOH}$  sites, OH group connected to one Al atom and one Mg atom, both in octahedral sheet in accordance with the experimental values. Our simulations indicate that the  $\text{Mg}_2\text{OH}$  environments may not exist, it was less stable than the structures with the following sites  $\text{Al}_2\text{OH}$  and  $\text{AlMgOH}$ , according to what was reported by Cadars et al. (2012) since the  $^1\text{H}$  chemical shift about  $\text{Mg}_2\text{OH}$  approximately 0.6 ppm is not present in the experimental spectra. The  $^{25}\text{Mg}$  analysis demonstrated chemical environments between  $-7$  and  $-9.4$  ppm assigned to Mg atom adjacent to Mg atom and Mg atom not adjacent respectively close to obtained experimentally with central peak around  $-13.5$  ppm (MacKenzie and Meinhold, 1994). These results are different from those simulated by Cadars et al. (2012) for different chemical environments of  $^{25}\text{Mg}$ , they showed shifts in the range of 26 to 66 ppm, far from the value found experimentally. Our calculated average coupling constant ( $C_Q$ ) was

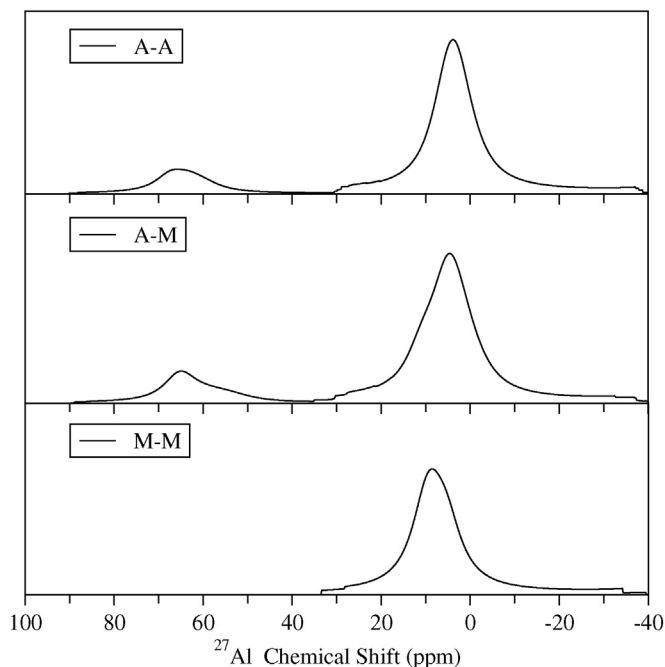


Fig. 8. Simulated  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra at 19.9 T of dehydrated smectites.

2.38 MHz and the average asymmetry parameters  $\eta_Q = 0.65$  consistent with the literature (Cadars et al., 2012).

#### 4. Conclusions

DFT calculations can be an important tool to contribute to resolve issues relating to structure of natural and synthetic layered materials. A total number of 136 structures of  $\text{Na}^+$ -smectites corresponding to isomorphous substitutions equivalent to 0.5e and 1.0e per  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  were analysed. Among each ensemble of structures the lowest total energies were selected to be post-processed. The NMR spectra were simulated for  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{23}\text{Na}$  for each chemical composition of dehydrated  $\text{Na}^+$ -smectites using the structures selected by the total-energy with the intensity of the peaks normalized by Boltzmann distribution function. The  $^{25}\text{Mg}$  and  $^1\text{H}$  NMR parameters are in accordance with experimental data and confirmed the existence of  $\text{AlMgOH}$  and  $\text{AlAlOH}$  moieties and the suggestion that there are Mg adjacent to Mg atoms in layers but the  $\text{MgMgOH}$  species should not be present.

The NMR spectra of  $^{23}\text{Na}$  demonstrated a greater dependence than  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  for the isomorphous substitution in silicate sheet. The analysis of simulated NMR parameters revealed that  $\text{Na}^+$  chemical environment is more sensitive to substitution in the tetrahedral than in octahedral sheet and it generated isotropic chemical shifts values more consistent with experimental  $\delta_{\text{iso}}$ . We can also identify that the  $^{23}\text{Na}$  chemical shifts change to less negative values as aluminum tetrahedral content increase. A very good qualitative agreement of the simulated curve profile with the experimental spectrum was achieved.

The results demonstrated that the smaller ionic radius favored the fixation of cations in the hexagonal holes. This interaction grows in the following order  $\text{Li}^+ \text{-A3}$ ,  $\text{Na}^+ \text{-A3}$  and  $\text{K}^+ \text{-A3}$ , directly related to the formation energy of surface. The unique situation of  $\text{Na}^+$ , strongly connected with the lower layer but also with the charge transference from the upper layer is one more explanation to its role as a possible probe to investigate the smectites structure from  $^{23}\text{Na}$  NMR spectra.

#### Acknowledgments

The authors would like to thank the Brazilian agencies CAPES (fellowship for CGF and GSGC), CNPq (research grant for AAL, RD and FW and process 477706/2013-4), FINEP (FW) and FAPEMIG (CEX PPM-00262/13 and CEX PPM-00749/15) and for the financial support. We thank also the computational center CENAPAD-SP for the use of its facilities.

#### Appendix A. Supplementary data

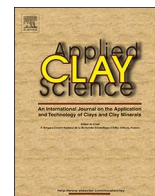
Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.001>.

#### References

- Alvim, R.S., Miranda, C.R., 2015. First principles characterization of silicate sites in clay surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 4952–4960.
- Bérend, I., Cases, J.-M., François, M., Uriot, J.-P., Michot, L., Maslon, A., Thomas, F., 1995. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$ -exchanged forms. *Clay Clay Miner.* 43 (3), 324–336.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science*. first ed. Developments in Clay Science. Elsevier Ltd.
- Berghout, A., Tunega, D., Zaoui, A., 2010. Density functional theory (DFT) study of the hydration steps of  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ -exchanged montmorillonites. *Clay Clay Miner.* 58 (2), 174–187.
- Blöchl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50 (24), 17953–17979.
- Boulet, P., Greenwell, H.C., Stackhouse, S., Coveney, P., 2006. Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 762, 33–48.
- Cadars, S., Guégan, R., Garaga, M.N., Bourrat, X., Forestier, L.L., Fayon, F., Huynh, T.V., Allier, T., Nour, Z., Massiot, D., 2012. New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays. *Chem. Mater.* 24, 4376–4389.
- Charpentier, T., Ispas, S., Profeta, M., Mauri, F., Pickard, C.J., 2004. First-principles calculation of  $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR spectra of sodium silicate crystals and glasses. *J. Phys. Chem. B* 108, 4147–4161.
- Chatterjee, A., Iwasaki, T., Hayashi, H., Ebina, T., Torii, K., 1998. Electronic and structural properties of montmorillonite – a quantum chemical study. *J. Mol. Catal. A Chem.* 136, 195–202.
- Delevoe, L., Robert, J.-L., Grandjean, 2003.  $^{23}\text{Na}$  2D 3QMAS NMR and  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR investigation of laponite and synthetic saponites of variable interlayer charge. *Clay Miner.* 38, 63–69.
- Ferreira, A.R., Küçükbenli, E., Leitão, A.A., Gironcoli, S., 2011. Ab initio  $^{27}\text{Al}$  NMR chemical shifts and quadrupolar parameters for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases and their precursors. *Phys. Rev. B* 84 235119–1–9.
- Ferreira, A.R., Küçükbenli, E., de Gironcoli, S., Souza, W.F., Chiaro, S.S.X., Konstantinova, E., Leitão, A.A., 2013. Structural models of activated  $\gamma$ -alumina surfaces revisited: thermodynamics, NMR and IR spectroscopies from ab initio calculations. *Chem. Phys.* 423, 62–72.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A.D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougousis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P., Wentzcovitch, R.M., 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter* 21, 395502–395521.
- Gournis, D., Lappas, A., Karakassides, M.A., Többsen, D., Moukarika, A., 2008. A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites. *Phys. Chem. Miner.* 35, 49–58.
- Hernández-Laguna, A., Escamilla-Roa, E., Timón, V., Dove, M.T., Sainz-Díaz, C.I., 2006. DFT study of the cation arrangements in the octahedral and tetrahedral sheets of dioctahedral 2:1 phyllosilicates. *Phys. Chem. Miner.* 33, 655–666.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136, B864–B871.
- Kemp, T.F., Smith, M.E., 2009. QuadFit—a new cross-platform computer program for simulation of NMR line shapes from solids with distributions of interaction parameters. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 35 (4), 243–252.
- Kirkpatrick, R.J., Kalinichev, A.G., Bowers, G.M., Özgür Yazaydin, A., Krishnan, M., Saharay, M., Morrow, C.P., 2015. NMR and computational molecular modeling studies of mineral surfaces and interlayer galleries: a review. *Am. Mineral.* 100, 1341–1354.
- Kloprogge, J.T., Jansen, J., Ben H., S., R.D., Geus, J.W., 1992. The interlayer collapse during dehydration of synthetic  $\text{Na}_{0.7}$ -beidellite: a  $^{23}\text{Na}$  solid-state magic-angle spinning NMR study. *Clay Clay Miner.* 40 (5), 561–566.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138.
- Liu, X., Meijer, E.J., Lu, X., Wang, R., 2010. Ab initio molecular dynamics study of Fe-containing smectites. *Clay Clay Miner.* 58 (1), 89–96.
- MacKenzie, K., Meinhold, R., 1994. Mg nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals and related inorganics: a survey study of  $^{25}\text{Mg}$ . *Am. Mineral.* 79, 250–260.
- MacKenzie, K., Temuujin, J., Okada, K., 1999. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. *Thermochim. Acta* 327, 103–108.
- Makov, G., Payne, M.C., 1995. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *J. Phys. Chem. B* 51, 4014–4022.
- Mignon, P., Ugliengo, P., Sodupe, M., Hernandez, E.R., 2010. Ab initio molecular dynamics study of the hydration of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  in a montmorillonite model. Influence of isomorphous substitution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 688–697.
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 13, 5188–5192.
- Nangoi, I.M., Vaiss, V.S., Souza, W.F., Chiaro, S.S.X., Leitão, A.A., 2015. Theoretical studies of the interaction of terephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 107, 131–137.
- Ohkubo, T., Saito, K., Kanehashi, K., Ikeda, Y., 2004. A study on hydration behaviors of interlayer cations in montmorillonite by solid state NMR. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 5, 693–696.
- Pallister, P.J., Moudrakovski, I.L., Ripmeester, J.A., 2009. Mg ultra-high field solid state NMR spectroscopy and first principles calculations of magnesium compounds  $^{25}\text{Mg}$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 11487–11500.
- Perdew, J.P., Wang, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 45, 13244–13249.
- Pickard, C.J., Mauri, F., 2001. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Phys. Rev. B* 63, 245101.
- Salles, F., Douillard, J.-M., Denoyel, R., Bildstein, O., Jullien, M., Beurroies, I., Damme, H.V., 2009. Hydration sequence of swelling clays: evolutions of specific surface area and hydration energy. *J. Colloid Interface Sci.* 33, 510–522.
- Sanz, J., Sobrados, I., Robert, J.-L., 2015. Influence of hydration on  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectra of sodium saponites and sodium micas. *Am. Mineral.* 100, 1076–1083.
- Sato, T., Watanabe, T., Otsuka, R., 1992. Effects of layer charge, charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clay Clay Miner.* 40 (1), 103–113.
- Shi, J., Liu, H., Lou, Z., Zhang, Y., Meng, Y., Zeng, Q., Yang, M., 2013. Effect of interlayer counterions on the structures of dry montmorillonites with  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  substitution. *Comput. Mater. Sci.* 69, 95–99.
- Stackhouse, S., Coveney, P.V., 2002. Study of thermally treated lithium montmorillonite by ab initio methods. *J. Phys. Chem. B* 106, 12470–12477.
- Tsipursky, S.I., Drits, V.A., 1984. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Miner.* 19, 177–193.
- Tunega, D., Goodman, B.A., Haberhauer, G., Reichenauer, T.G., Gerzabek, M.H., Lischka, H., 2007. Ab initio calculations of relative stabilities of different structural arrangements in dioctahedral phyllosilicates. *Clay Clay Miner.* 55 (2), 220–232.
- Unalan, I.U., Cerri, G., Marcuzzo, E., Cozzolino, C.A., Farris, S., 2014. Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current applications and future opportunities in the food packaging sector. *RCC Adv.* 4, 29393–29428.



- Viani, A., Gualtieri, A.F., Artioli, G., 2002. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *Am. Mineral.* 87, 966–975.
- Wang, T.-H., Liu, T.-Y., Wu, D.-C., Li, M.-H., Chen, J.-R., Teng, S.-P., 2010. Performance of phosphoric acid activated montmorillonite as buffer materials for radioactive waste repository. *J. Hazard. Mater.* 173, 335–342.
- Yates, J.R., Pickard, C.J., Mauri, F., 2007. Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B* 76, 024401.
- Zatta, L., Ramos, L.P., Wypych, F., 2012. Acid activated montmorillonite as catalysts in methyl esterification reactions of lauric acid. *J. Oleo Sci.* 61 (9), 497–504.
- Zatta, L., Ramos, L.P., Wypych, F., 2013. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid with methanol. *Appl. Clay Sci.* 80–81, 236–244.
- Zheng, Y., Zaoui, A., 2011. How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite. *Solid State Ionics* 203, 80–85.



# Structural and thermodynamic investigation of the hydration-dehydration process of Na<sup>+</sup>-Montmorillonite using DFT calculations



Carla G. Fonseca<sup>a</sup>, Viviane S. Vaiss<sup>a</sup>, Fernando Wypych<sup>b</sup>, Renata Diniz<sup>c</sup>, Alexandre A. Leitão<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG CEP-36033-330, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, P.O. Box 19032, Curitiba CEP-81531-980, PR, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG CEP-31270-901, Brazil

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Clay minerals  
Montmorillonite  
Density functional theory  
Solid state NMR  
Thermodynamic  
Dehydration

## ABSTRACT

This work is mainly focused on investigating the atomic structure of the interlayer water molecules inside Na<sup>+</sup>-Montmorillonite, their key interactions in the structure and the thermodynamics of the dehydration process. A theoretical study of the different degrees of hydration was performed using calculations based on DFT with several exchange-correlation functionals. The weak layer–water molecules interactions suggested the need of dispersion corrections to simulate correctly the basal spacing and the thermodynamic potentials for the dehydration process. The existence of the structures with sodium cation in planar geometry, representative of the one-water layer model and in octahedral geometry in a two-water layer model was confirmed. The stages of the dehydration of Na<sup>+</sup>-Mt were evaluated by thermodynamics calculations leading to a good description of the results from TGA/DTG studies. The thermodynamic data suggest also that the one-water layer structure as an intermediate with a metastable configuration.

## 1. Introduction

Smectites are layered aluminosilicates present in mineral fractions of soils and sedimentary rocks. Montmorillonite is a main member in the smectite family and its structure comprises a stacking of TOT layers, one alumina octahedral sheet (O) sandwiched between two silica tetrahedral sheets (T). Isomorphic substitutions of Al<sup>3+</sup> by Mg<sup>2+</sup> generally occur in octahedral sheet and result in an excess of negative charge which it is compensated by interlayer cations usually hydrated (Cadars et al., 2012; Bergaya et al., 2013).

The swelling of 2:1 layer silicates is induced by hydrating the counterions in the interlayer space and this property is desirable for retaining water and contaminants (Landais, 2006; Tambah et al., 2006). Especially in nuclear management context, clay minerals are considered as good option for waste containment barriers, because of their high plasticity, low permeability and adsorption properties (Bartelt-Hunt et al., 2005; Gailhanou et al., 2012). Their high ability to hydrate and dehydrate and the fact of the entry of water into the dehydrated clay be strongly exothermic, make these materials also useful in the thermal energy storage (Sadek and Mekhemer, 2001).

Experimental works and many simulations by means of empirical force field methods have studied swelling behavior of clay minerals and

concluded that the swelling occurs stepwise, formation of one-, two- and three water layers in the interlayer space. The process shows hysteresis between the hydration and dehydration of intercalated cations (Sato et al., 1992; Bérend et al., 1995; Skipper et al., 1995a; Boek and Sprik, 2003; Whitley and Smith, 2004; Ferrage et al., 2005; Tambah et al., 2006; Zheng et al., 2011; Tajeddine et al., 2015). Other works suggested that layered hydrates are phases and the swelling of smectites are phase transitions causing hysteresis (Tamura et al., 2000; da Silva et al., 2003; Tambah et al., 2006). The quantity of water in the interlayer space depends on several factors, including the nature of cations and consequently their hydration energies, the layer charge, the chemical potential and the relative humidity. The way of quantifying the swelling is to measure the basal spacing and the water content as a function of relative humidity, temperature, external pressure and salt concentration (Cases et al., 1992; Ferrage et al., 2005; Bergaya et al., 2013; Tajeddine et al., 2015).

To understand the swelling behavior detailed knowledge of the hydration of the counterions in the interlayer space is crucial. Unlike empirical force field methods, (Skipper et al., 1995a; Skipper et al., 1995b; Marry et al., 2002; Tambah et al., 2004; Tambah et al., 2006; Zheng and Zaoui, 2011; Zheng et al., 2011) only a few first-principles simulations have been devoted to hydrated stages of smectites, (Boek

\* Corresponding author at: Universidade Federal de Juiz de Fora, Departamento de Química, Rua José Lourenço Kelmer, s/n - Campus Universitário, Juiz de Fora 36036900, MG, Brazil.

E-mail address: [alexandre.leitao@ufjf.edu.br](mailto:alexandre.leitao@ufjf.edu.br) (A.A. Leitão).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.025>

Received 6 December 2016; Received in revised form 17 March 2017; Accepted 18 March 2017

0169-1317/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

and Sprik, 2003; Chatterjee et al., 2004; Berghout et al., 2010) furthermore, Monte Carlo (MC) and classical molecular-dynamics methods have generally dedicated to the study of thermodynamic properties of montmorillonite swelling (Whitley and Smith, 2004; Odriozola and Aguilar, 2005).

The thermal dehydration of smectites have been investigated using thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) or differential scanning calorimetry (DSC). The TGA curves provide insights about the mass loss of a sample as a function of the temperature or time and DTA gives information about the energy involved in each process (DSC can be considered a quantitative DTA). Thus, TGA/DTA/DSC is a valuable tool in solving geologic problems such as the role of water in reactions involving clays or how these compounds act and interact as environmental conditions change (Cases et al., 1992; Bérend et al., 1995; Ferrage et al., 2005; Kharroubi et al., 2009). The TGA/DTA curves show four main mass loss regions in which the first thermal reaction resulted in a mass loss of 18.28% corresponding to an endothermic peak between 100 and 134 °C (Földvári, 2011; Costa et al., 2013; Tajeddine et al., 2015). This event is related to the loss of water molecules with different bonding strengths to the structure, that is the dehydration process of the external surface and of the interlayer space.

Theoretical works of TGA dehydration curves indicate that the inflection in TGA curves is due to the presence of distinct energetics types of water corroborating with the experimental works (Bish and Carey, 2001). There are many studies in the literature involving adsorption-desorption isotherms, however the knowledge of hydration-dehydration mechanism of smectites or more specifically the structural and thermodynamic characteristics as function of hydration it is still insufficient.

In this work static structural models were used as representative to the first stages of the reversible hydration process of the Na<sup>+</sup>-Montmorillonites. Density functional theory (DFT) calculations were used to optimize their geometries, to simulate the thermodynamics of the dehydration process and the solid state nuclear magnetic resonance (NMR) parameters. The key interactions in the structures were also evaluated in order to better understand the loss of water molecules.

## 2. Computational details

### 2.1. Montmorillonite simulation models

The structural models used in this work for Montmorillonite (Mt) were derived from the cell parameters reported by Viani et al. (2002) for Ca<sup>2+</sup>-Mt,  $a = 5.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.98 \text{ \AA}$ ,  $c = 15 \text{ \AA}$  and all angles equal 90°. The present computational models use simplified composition only with one Al<sup>3+</sup>/Mg<sup>2+</sup> substitution in the octahedral sheet, the negative layer charge produced was  $-1e$  per O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> unit cell or  $-0.5e$  per O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> half unit cell and the resulting molecular formula is Na<sub>m</sub>H<sub>2</sub>O [Si<sub>8</sub>][Al<sub>3</sub>Mg]O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> where “m” is the number of water molecules hydrating the intercalated cation.

The hydration of Na<sup>+</sup> cation was studied using three hydration models: (1)  $m = 0$ , named Na<sup>+</sup>(0H<sub>2</sub>O)-0L-Mt, corresponds to the dehydrated Mt; (2)  $m = 4$ , named Na<sup>+</sup>(4H<sub>2</sub>O)-1L-Mt, corresponds to a one-water-layer model with four water molecules coordinated to the cation in the interlayer space; (3) with  $m = 12$ , named Na<sup>+</sup>(12H<sub>2</sub>O)-2L-Mt, the two water-layer model with six water molecules octahedrally coordinating the cation and more six water molecules interacting with the other water molecules. Similar Mt models have also been used by Berghout et al. (2010), Cadars et al. (2012) and Fonseca et al. (2016). The unit cells of the structures including atomic positions are written in the supplementary material.

### 2.2. Methodology

All calculations were performed using the Quantum ESPRESSO

package (Giannozzi et al., 2009) which is based on DFT (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965) with periodic boundary conditions (Makov and Payne, 1995). The effect of exchange-correlation (XC) potential was explored by comparing the results of different descriptions for this term: Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) generalized gradient approximation (Perdew et al., 1996). The PBE functional was used in the calculations without and where dispersion corrections were included according to the DFT-D2 scheme (Grimme et al., 2010). Furthermore, it was also considered a van der Waals-aware density functional (vdW-DF) (Dion et al., 2004; Thonhauser et al., 2007). The set of GGA functionals was complemented by a functional specially developed for solids, PBEsol (Perdew et al., 2008). Interaction of valence electrons with nuclei and core electrons were treated by the projector augmented-wave (PAW) method (Blöchl, 1994).

Kohn-Sham orbitals were expanded in a plane wave basis set up to a kinetic energy cutoff of 65 Ry and with a cutoff of 520 Ry for the charge density. Integration in the Brillouin zone were determined by the Monkhorst-Pack (Monkhorst and Pack, 1976) procedure. In the processes of geometry optimization, the full relaxation of atomic positions and cell parameters was performed. The free water molecule was optimized using a cubic supercell of 15 Å × 15 Å × 15 Å with just this molecule.

The simulation of solid state NMR parameters were performed with the gauge including projector augmented wave (GIPAW) approach (Pickard and Mauri, 2001; Yates et al., 2007). The GIPAW calculations yield the absolute NMR shielding, the quadrupolar coupling constant ( $C_Q$ ) and asymmetry parameter ( $\eta_Q$ ) in solids for each nucleus. Isotropic chemical shielding ( $\sigma$ ) are compared to the experimental isotropic chemical shifts ( $\delta$ ) by using the standard expression:  $\delta_{iso} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso}$ . Systematic errors in the NMR parameters calculations can be compensated by calculating chemical shifts on the basis of series of computations performed on model crystalline systems of known structures (Charpentier et al., 2004; Pallister et al., 2009; Fonseca et al., 2016). The calculated and experimental NMR parameters for reference systems applied to the calibration of <sup>23</sup>Na nucleus can be viewed in a previous work (Fonseca et al., 2016) and the best linear regression led to a following relationship for <sup>23</sup>Na nucleus:  $\delta_{iso} = 507.733 - 0.920 \times \sigma_{iso}$ .

The vibrational modes were obtained from phonon calculations, which were based on the harmonic approximation by density functional perturbation theory (DFPT) (Baroni et al., 1987, 2001) at the  $\Gamma$  q-point. The vibrational data were also used to calculate both the contribution of the lattice thermal vibration and the zero point energy (ZPE). The Gibbs free energy ( $G^\circ$ ) can be calculated using the following equation:  $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ . The enthalpy  $H^\circ(T)$  and the entropy  $S^\circ(T)$  were calculated for the systems in the solid state by the following approximation, as done in previous works (Vaiss et al., 2009; Vaiss et al., 2011; Costa et al., 2010; Costa et al., 2012; Alvim et al., 2011; Tavares et al., 2014; Moraes et al., 2016).

$$H_{solid}^\circ(T) = E_{ele} + ZPE + E_{vib}(T) \quad (1)$$

$$S_{solid}^\circ(T) = S_{vib}(T) \quad (2)$$

where  $E_{ele}$ ,  $ZPE$ ,  $E_{vib}(T)$  and  $S_{vib}(T)$  are, respectively, the total electronic energy at 0 K, the zero point energy and the vibrational contributions for the enthalpy and the entropy. For the water molecule in the gaseous state, the term  $pV$  and the contributions related to the translation and the rotation should be considered. Therefore the enthalpy and the entropy were treated according to Eqs. (3) and (4), respectively.

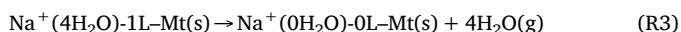
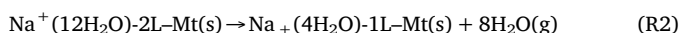
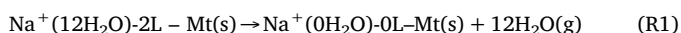
$$H_{gas}^\circ(T) = E_{ele} + ZPE + E_{vib}(T) + E_{trans}(T) + E_{rot}(T) + pV \quad (3)$$

$$S_{gas}^\circ(p, T) = S_{vib}(T) + S_{trans}(p, T) + S_{rot}(T) \quad (4)$$

where  $E_{trans}(T)$  and  $E_{rot}(T)$  are, respectively, the translational and the rotational contributions to the enthalpy.  $S_{trans}(T)$ ,  $S_{rot}(T)$  and  $S_{vib}(T)$  are, respectively, the translational, rotational and vibrational contributions to the entropy. For all the thermodynamic calculations, the total

pressure (p) equals to 1 atm was adopted.

The following reactions were considered for the full and stages dehydration process:



The Gibbs free energy variation was calculated for dehydration reaction by means of the equation  $\Delta G = G_p - G_R$ , in the temperature range from 0 to 200 °C in order to verify the influence of the temperature on this process.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Geometrical analysis

The interactions responsible for TOT layers cohesion of Mt are mainly electrostatic, polarization and dispersion interactions (Voora et al., 2011). The values of the basal spacing and other structural parameters of the optimized unit cell are reported in Table 1. For comparison, experimental results and lattice parameters from DFT studies of Chatterjee et al. (1998), and Berghout et al. (2010), are also included.

Hydrogen bonding and van der Waals interactions are expected to be the dominant contributions to the cohesion of materials with layered structure. In this case, exchange-correlation functionals that include long-range correction for dispersion are expected to improve the quality of the results with respect to pure DFT methods. Inclusion of dispersion interactions has little effect on the angles and *a*, *b* axes which are dominated mainly by strong polar covalent bonds. All methods describe very well the layer cell parameters (*a* and *b*) and the vdW-DF method showed the larger deviations in the parameters with errors of about 2.9% and 1.2%, respectively. The Mt lattice angles deviated slightly from 90° in all cases being greater for  $\beta$ , which have values of 94° in the

dehydrated models due to the distorted tetrahedral. These results are in good agreement with Voora et al. (2011) which analyzed the effect of inclusion of dispersion interactions on layers of pyrophyllite and dehydrated Mt with different interlayer cations, and with Tunega et al. (2012) which also performed the same analysis on talc, pyrophyllite, lizardite and kaolinite.

Standard DFT methods sometimes fail to describe interactions along the basal (layers stacking) direction, where the hydrogen bonds are formed, overestimating the lattice parameters along the basal direction (Voora et al., 2011). DFT-D2 and vdW-DF methods have been proposed for correcting DFT for dispersion and PBEsol was developed to describe better the cohesion on solids. Therefore, the  $d_{001}$  were computed using the PBE, PBEsol, vdW and DFT-D2 methods. Significant reduction of the length of the vector *c* was observed for calculations using DFT-D2 method. The *c*-axes obtained with PBE method are slightly larger than the experimental values for the  $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-}2\text{L-Mt}$  structure with an error of 0.8%. However as the experimental determination of  $d_{001}$  has limited accuracy because of the common coexistence of different hydration states which leads to the interstratification, (Sato et al., 1992) a good agreement between calculated and experimental values of basal spacing can be considered for all examined methods, although the DFT-D2 method have showed data slightly more accurate.

The results from calculations of Chatterjee et al. (1998) and Berghout et al. (2010) using Becke-Perdew (BP) and PW92 functionals respectively are similar to the present result. Comparing the calculations from Voora et al. (2011) using PBE and DFT-D2 methods for dehydrated  $\text{Na}^+\text{-Mt}$  to the results obtained in this work, it can be noted that the results from DFT-D2 method are in better agreement with the experimental  $d_{001}$  range. In the case of the weak hydrogen bonds, in which the bond length H...Acceptor are in the range of 2.2 and 3.2 Å (Steed et al., 2007), dispersion component should prevail. Due to this, the inclusion of dispersion corrections in DFT calculations for Mt leads to a decrease in the *c* parameter value. Fig. 1 shows the optimized structures with two-layers of water and octahedral coordination of the counterion and one-layer of water with sodium cation in planar geometry. For all methods approximately the same conformations were observed, there was only variations in the water-sodium ion distances

**Table 1**

Calculated and experimental structural parameters *a*, *b* and *c* in Å,  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  in degrees for Mt using the PBE, DFT-D2, vdW and PBEsol methods.

Mt models	Method	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$d_{001}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\text{Na}^+(0\text{H}_2\text{O})\text{-}0\text{L}$	PBE	5.26	9.06	10.01	10.00	90	93	90
	DFT-D2	5.23	8.99	9.52	9.51	90	94	90
	vdW-DF	5.30	9.10	9.80	9.80	90	94	90
	PBEsol	5.22	8.99	9.79	9.79	90	93	90
	PW92 <sup>a</sup>	5.24	9.08	10.36	10.24	89.6	98.7	90
	BP <sup>b</sup>	5.16	8.95	10.53	10.17	–	–	–
	PBE <sup>c</sup>	5.25	9.09	10.08	9.83	–	–	–
	DFT-D2 <sup>c,d</sup>	5.23	9.07	9.57	9.32; 9.44	–	–	–
	Exp <sup>e,f,g</sup>	5.18	8.97–9.01	–	9.55–10.02	90	90	90
	$\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})\text{-}1\text{L}$	PBE	5.29	9.05	12.58	12.58	90	93
DFT-D2		5.25	9.01	12.33	12.33	90	92	90
vdW-DF		5.33	9.09	12.62	12.62	90	93	90
PBEsol		5.23	9.03	12.39	12.39	90	93	90
PW92 <sup>a</sup>		5.23	9.08	12.55	12.43	90.1	97.8	90
BP <sup>b</sup>		–	–	–	12.51	–	–	–
Exp <sup>e,f,g</sup>		5.18	8.97–9.01	–	12.3–12.7	90	90	90
$\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-}2\text{L}$	PBE	5.28	9.08	15.94	15.94	91	91	90
	DFT-D2	5.24	9.03	15.51	15.51	91	92	90
	vdW-DF	5.30	9.18	15.91	15.91	90	91	90
	PBEsol	5.19	9.07	16.16	16.16	91	87	90
	Exp <sup>e,f,g</sup>	5.18	8.97–9.01	–	15.22–15.81	90	90	90

<sup>a</sup> Berghout et al. (2010).

<sup>b</sup> Chatterjee et al. (1998).

<sup>c</sup> Voora et al. (2011).

<sup>d</sup> Li et al. (2016).

<sup>e</sup> Viani et al. (2002).

<sup>f</sup> Bérend et al. (1995).

<sup>g</sup> Ferrage et al. (2005).

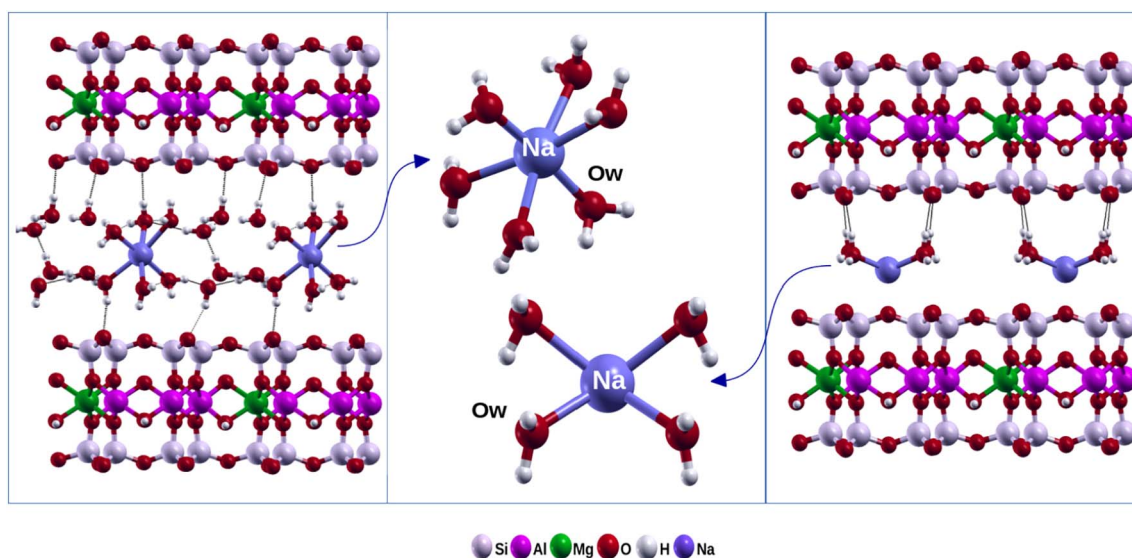


Fig. 1. View of the  $\text{Na}^+-(12\text{H}_2\text{O})-2\text{L-Mt}$ ,  $\text{Na}^+-(4\text{H}_2\text{O})-1\text{L-Mt}$  optimized structures along the  $c$  axes and the planar and octahedral coordination sphere of hydrated Na ions.

mainly in the  $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})-2\text{L}$  Mt models.

Table 2 summarizes the average bond lengths, except the hydrogen bonds, obtained by all methods. The distances were collected between central cations (Si, Al and Mg) and oxygen atoms, apical- $\text{O}_a$  which represents the oxygen of the  $\text{SiO}_4$  in T-sheet, basal- $\text{O}_b$  represents an oxygen in octahedral sheet and  $\text{O}_h$  represents an oxygen from OH groups. The distances between Na atoms and the oxygen atoms from the water molecules ( $\text{O}_w$ ) have also computed according to Fig. 1. The showed values are averages over all bonds of the particular type. For comparison, other DFT simulations and experimental results were included.

The distances between the  $\text{Na}^+$  cation and the oxygen atoms from the water molecules are slightly different in the  $\text{Na}^+-(12\text{H}_2\text{O})-2\text{L}$  compound. PBEsol method shows good parameters for  $\text{Na}^+-(\text{OH}_2\text{O})-0\text{L}$  and  $\text{Na}^+-(4\text{H}_2\text{O})-1\text{L}$  Mt models but for  $\text{Na}^+-(12\text{H}_2\text{O})-2\text{L-Mt}$  it fails to describe the basal spacing. The  $\text{Na}-\text{O}_w$  distances are also very different from the distances calculated with the other methods and the environment of  $\text{Na}^+$  cation is not the same. In general the agreement with the experimental values is very good for all evaluated methods and as expected, dispersion corrections have only minor effect on the bond lengths within the layers.

Hydrogen bond can be divided into three broad categories: strong hydrogen bonds, moderate-strength hydrogen bonds and weak hydrogen bonds. The hydrogen bond lengths ( $\text{H}\cdots\text{O}$ ) in the three cases are in

range of 1.2–1.5 Å, 1.5–2.2 Å and 2.2–3.2 Å respectively (Steed et al., 2007). Table 3 shows the hydrogen bonds formed between the interlayer species and the layers, and between the interlayer water molecules with each other.

The  $\text{H}_w\cdots\text{OSi}^U$  and  $\text{H}_w\cdots\text{OSi}^L$  correspond to the interactions between the hydrogen of the water molecules ( $\text{H}_w$ ) and the oxygen atoms in the internal surfaces of silica, the upper (U) and the lower (L) silica surfaces respectively.  $\text{H}_w\cdots\text{O}_w$  represents to the hydrogen bonds between the water molecules hexacoordinated to sodium and the other water molecules present in the interlayer space. The water/water molecules interactions are compatible with a moderate interaction and are mainly electrostatic, already the water molecules–silica layers interactions have a moderate to weak character. The DFT-D2 method presents the smallest intervals of hydrogen bond distances which are responsible for the contraction of the parameter  $c$ . The hydrogen bond lengths computed for  $\text{H}_w\cdots\text{OSi}$  are between 1.99 and 2.51 Å for PBE while for DFT-D2 the distances are in range of 1.91 to 2.29 Å, as this method use dispersion corrections it can describe long-range dispersion interactions accurately.

The charge density difference plot was made for Mt in order to study the intermolecular interactions between the layers, the interlayer cation and the hydration water molecules within the layers. The  $\Delta\rho$  is the charge density difference on the interface of the intercalated ions, water molecules and the inner surfaces. The charge density difference

Table 2

Average bond lengths in (Å) of  $\text{Na}^+-(\text{OH}_2\text{O})-0\text{L}$ ,  $\text{Na}^+-(4\text{H}_2\text{O})-1\text{L}$  or  $\text{Na}^+-(12\text{H}_2\text{O})-2\text{L}$  Mt models calculated from various theoretical methods. For comparison data from experimental studies and other simulations were presented.

Bond type	PBE	DFTD-D2	vdW-DF	PBEsol	PBE	DFT-D2	vdW-DF	PBEsol	PBE	DFT-D2	vdW-DF	PBEsol	Exp	Sim
	$\text{Na}^+-(\text{OH}_2\text{O})-0\text{L}$				$\text{Na}^+-(4\text{H}_2\text{O})-1\text{L}$				$\text{Na}^+-(12\text{H}_2\text{O})-2\text{L}$					
Si- $\text{O}_b$	1.63	1.63	1.63	1.62	1.63	1.62	1.63	1.62	1.63	1.62	1.63	1.62	1.61 <sup>a,b</sup>	1.63 <sup>c</sup>
Si- $\text{O}_a$	1.64	1.63	1.64	1.63	1.64	1.63	1.65	1.63	1.64	1.63	1.65	1.62	1.63 <sup>b</sup>	1.65 <sup>c</sup>
Mg- $\text{O}_a$	2.09	2.08	2.12	2.08	2.09	2.08	2.12	2.07	2.09	2.08	2.12	2.08		
Al- $\text{O}_a$	1.96	1.95	1.97	1.94	1.96	1.95	1.97	1.94	1.96	1.95	1.98	1.94	1.92 <sup>b</sup>	1.94 <sup>c</sup>
Mg- $\text{O}_h$	2.07	2.06	2.10	2.05	2.07	2.07	2.10	2.06	2.08	2.07	2.11	2.07		
Al- $\text{O}_h$	1.93	1.93	1.95	1.92	1.92	1.92	1.94	1.91	1.92	1.92	1.94	1.91		1.96 <sup>d</sup>
AlO-H	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97 <sup>b</sup>	0.97 <sup>c,e</sup>
MgO-H	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97		
Na- $\text{O}_w$	–	–	–	–	2.45	2.45	2.43	2.42	2.49	2.48	2.45	3.00		

<sup>a</sup> Sanz et al. (2015).

<sup>b</sup> Lee and Guggenheim (1981).

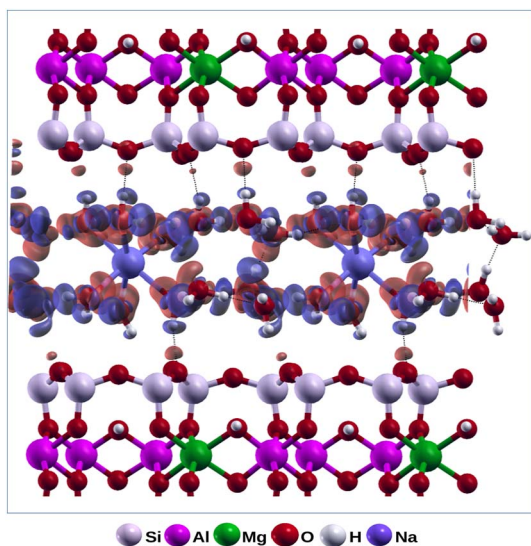
<sup>c</sup> Tunega et al. (2007).

<sup>d</sup> Chatterjee et al. (1998).

<sup>e</sup> Voora et al. (2011).

**Table 3**  
Hydrogen bond lengths (Å) of Na<sup>+</sup>-(4H<sub>2</sub>O)-1L and Na<sup>+</sup>-(12H<sub>2</sub>O)-2L Mt models calculated from different theoretical methods.

Bond type	Na <sup>+</sup> -(4H <sub>2</sub> O)-1L				Na <sup>+</sup> -(12H <sub>2</sub> O)-2L			
	PBE	DFT-D2	vdW-DF	PBEsol	PBE	DFT-D2	vdW-DF	PBEsol
H <sub>W</sub> ⋯OSi <sup>IV</sup>	1.92–2.03	1.87–1.95	1.96–2.08	1.84–1.92	1.99–2.28	1.92–2.08	2.11–2.43	1.90–2.47
H <sub>W</sub> ⋯OSi <sup>IV</sup>	2.54–2.71	2.40–2.55	2.50–2.69	2.47–2.64	2.04–2.51	1.91–2.29	1.99–2.39	1.77–2.02
H <sub>W</sub> ⋯O <sub>W</sub>	1.75–1.77	1.73–1.75	1.79–1.81	1.71–1.73	1.61–2.00	1.55–1.96	1.75–2.06	1.60–2.08



**Fig. 2.** Charge density difference of the Na<sup>+</sup>(12H<sub>2</sub>O)-2L-Mt. The red regions indicate an increase in charge density, and the blue regions indicate a decrease of charge density. The contour spacing value is 0.0030 electrons/Bohr<sup>3</sup>. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

calculations was made using Eq. (5) in which  $\rho_{[\text{Na}^+-(12\text{H}_2\text{O})-\text{Mt}]}(\mathbf{r})$  is hydrated Mt charge density,  $\rho_{[\text{Layer}]}(\mathbf{r})$  is the layer charge density,  $\rho_{[\text{Na}^+] }(\mathbf{r})$  is the counterion charge density and  $\sum_{i=1}^{12} \rho_{[\text{H}_2\text{O}]_i}(\mathbf{r})$  is the sum of each water molecule charge density. In Fig. 2, the red regions indicate accumulation of electronic charge density while the blue regions represent the depletion of the electronic charge density in which  $\Delta\rho$  assumes values of  $-0.0030$  and  $0.0030$  electron/Bohr<sup>3</sup>, respectively.

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{[\text{Na}^+-(12\text{H}_2\text{O})-\text{Mt}]}(\mathbf{r}) - \rho_{[\text{Layer}]}(\mathbf{r}) - \rho_{[\text{Na}^+] }(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^{12} \rho_{[\text{H}_2\text{O}]_i}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

The cation–water molecules and water–water molecules interactions are stronger than the layer–water molecules interactions. In the first coordination shell, Na<sup>+</sup> counterion has six water molecules in octahedral geometry that interacts strongly with the cation, the other six water molecules interact with the coordinated water molecules via hydrogen bonds. The bond length between H<sub>W</sub>⋯O<sub>W</sub> of the water molecules in the interlayer space are in the range of 1.55 and 1.96 Å, the interactions are considered moderate with character mainly electrostatic (Steed et al., 2007). On the other hand a low charge transfer from the two layers of water to silicon layers was observed in the Mt structure, which is a indicative of weak hydrogen bonds. The water molecules shows a strong preference for forming a intermolecular hydrogen-bonded network, while the hydrogen bonds to the aluminosilicates surface are weak and short-lived. Thus the weak layers–water molecules interactions suggest the need of dispersion corrections to simulate the thermodynamic potentials in the dehydration process.

### 3.2. Solid state NMR

The absence of water molecules simply leads to a significant contraction in the direction of the *c* axis and to a different placement of the counterions. As widely discussed in a previous work, (Fonseca

**Table 4**  
Simulated and experimental <sup>23</sup>Na solid state NMR of the Mt models.

Mt models	Method	$\delta_{\text{iso}}$ /ppm	C <sub>Q</sub>	$\eta$
Na <sup>+</sup> -(0H <sub>2</sub> O)-0L	PBE	−30.80	2.74	0.218
	DFT-D2	−22.49	3.23	0.316
	Exp <sup>a</sup>	−14 to −22	1.5	–
Na <sup>+</sup> (4H <sub>2</sub> O)-1L	PBE	−5.8	3.05	0.430
	DFT-D2	−2.37	2.97	0.215
	Exp <sup>a</sup>	−4.3	3.5	–
Na <sup>+</sup> -(12H <sub>2</sub> O)-2L	PBE	−0.93	2.26	0.257
	DFT-D2	2.81	1.98	0.669
	Exp <sup>a</sup>	−1.8	0.8	–

<sup>a</sup> Ohkubo et al. (2004).

et al., 2016) the Na<sup>+</sup> ions in dry Mt occupy sites with structure different those hydrated Na<sup>+</sup> ions, they are closer to the lower surface of silica and interact more strongly with the oxygen atoms of the six-oxygening (SOR). The large difference in chemical shifts of the hydrated and anhydrous sodium ions, can be seen in Table 4 and these values reflect the difference in location of the Na<sup>+</sup> ions in the interlayer space.

Sodium chemical environment of the hydrated structures becomes more symmetrical as the degree of hydration increases, resulting in chemical shifts near zero, normally found for reference structures in NMR, which in the case of <sup>23</sup>Na nucleus is the aqueous NaCl. Koller et al. (1992) calculated the C<sub>Q</sub> values by using point charge model for coordination structure of Na<sup>+</sup> linked to oxygen atoms, they show much larger C<sub>Q</sub> values for planar structures with four or six oxygens around Na<sup>+</sup> and zero for regular tetrahedral or octahedral coordinations. The <sup>23</sup>Na 3Q MAS NMR results obtained by Ohkubo et al. (2004) for Mt presented the same trend as Koller et al. (1992) for the C<sub>Q</sub> values. The simulation demonstrates that the NMR parameters obtained for the square-planar structure with four water molecules surrounding the sodium ion and the structure with sodium in octahedral coordination are in good agreement with both works of Koller et al. (1992) and Ohkubo et al. (2004) and suggests the existence of both structures.

In the anhydrous material the cation is submitted to a direct influence of the charge generated by isomorphous substitution in the layer, consequently <sup>23</sup>Na chemical shift values more negative are observed. In general, as the number of water molecules increases a tendency for less negative values of  $\delta_{\text{iso}}$  is observed. This trend is also observed experimentally (Ohkubo et al., 2004), and good agreement between the absolute values of  $\delta_{\text{iso}}$  is reached for all water content.

### 3.3. Thermodynamic study of the dehydration process

This part of the work was done to validate the hypothesis of discrete water layers in the Na<sup>+</sup>-Mt with the help of thermodynamics calculations. In this sense the Gibbs free energy can be correlated with the temperature. Fig. 3 shows the computed  $\Delta G^\circ$  for the dehydration process as a function of temperature from 0 to 200 °C at 1 atm. From this analysis, the temperature in which the reaction becomes thermodynamically favorable can be identified. The thermodynamic study was done from the R1 reaction.

Considering the partial pressure of water equals to 1, when the temperature reaches above 20 °C in PBE method and 99 °C in DFT-D2 method the process becomes spontaneous. The experimental results

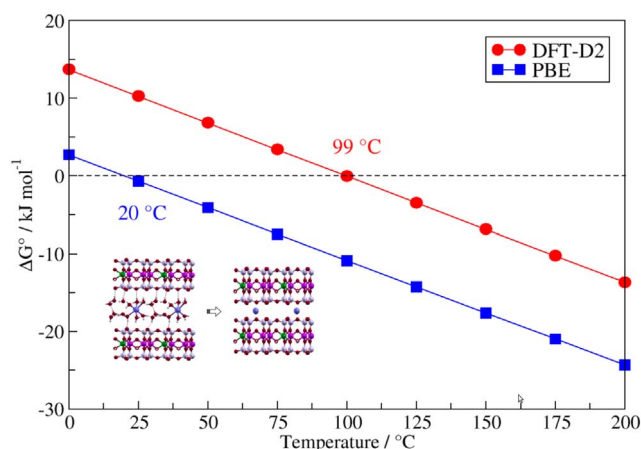


Fig. 3. Gibbs free energy variation of the  $\text{Na}^+$ -Mt dehydration process as a function of temperature. The  $\Delta G^\circ$  was normalized per water molecule.

Table 5

Thermodynamic properties obtained by PBE and DFT-D2 methods for the dehydration reaction of the  $\text{Na}^+(12\text{H}_2\text{O})\text{-2L-Mt}$ . The energy and entropy variations are in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , respectively. The values were normalized per water molecule.

T/°C	Method	$\Delta E_{\text{ele}}$	$\Delta U^\circ$	$\Delta H^\circ$	$\Delta ZPE$	$\Delta E_{\text{vib}}$	$\Delta S^\circ$	$-\Delta T\Delta S^\circ$
25	DFT-D2	58.4	49.1	51.3	-10.9	3.9	0.138	-41.1
	PBE	47.2	37.7	39.9	-10.9	3.7	0.136	-40.5
	$\Delta$	11.2	11.4	11.4	0	0.2	0.02	0.6
150	DFT-D2	58.4	47.2	50.7	-10.9	3.3	0.136	-57.5
	PBE	47.2	35.8	39.2	-10.9	3.1	0.135	-57.1
	$\Delta$	11.2	11.4	11.5	0	0.2	0.01	0.4

from TGA and DTG showed that the Mt saturated with  $\text{Na}^+$  cations present an endothermic peak centered between 100 and 134 °C (Földvári, 2011; Costa et al., 2013; Tajeddine et al., 2015). The result obtained with DFT-D2 method is in excellent agreement with the experimental results, on the other hand the PBE method showed a temperature value distant from the experimental value. Pure-DFT methods fail to describe long-range interactions what can explain the smaller dehydration temperature to PBE compared with those obtained with DFT-D2. In order to better evaluate these differences, in Table 5 are summarized the thermodynamic potentials for both methods.

The results present in Table 5 demonstrate that the main difference between the thermodynamic potentials for the two methods is clearly in the electronic energy, DFT-D2 method computed the dispersion interactions which contribute for a major electronic energy variation. Thus, the electronic energy influences directly the enthalpy as shown in Eq. (1) and consequently in the Gibbs free energy, which explain the differences in the dehydration temperature values of the  $\text{Na}^+$ -Mt. As aforementioned the weak to moderate character of the hydrogen bonds is mainly responsible for the cohesion of the clay layers and they are accurately described for DFT-D2 method, therefore the difference in the electronic energy variation as shown in Table 5, and consequently the smaller dehydration temperature to PBE compared with those of DFT-D2 can be better understood.

DFT-D2 method can predict the thermodynamic data better, thus the Mt dehydration stages was investigated using this method. Firstly, the transformation of the structure with two-water layers to one-water layer (R2) and after the formation of the structure fully dehydrated from the structure with one-water layer (R3). Fig. 4 shows the  $\Delta G^\circ$  as a function of the temperature for both transformations from 0 to 200 °C at 1 atm.

From this analysis, the steps of the water loss process and the temperatures in which the reactions become thermodynamically favorable can be identified. For the first reaction, which represents just the first stage of Mt dehydration, it was observed that when the water

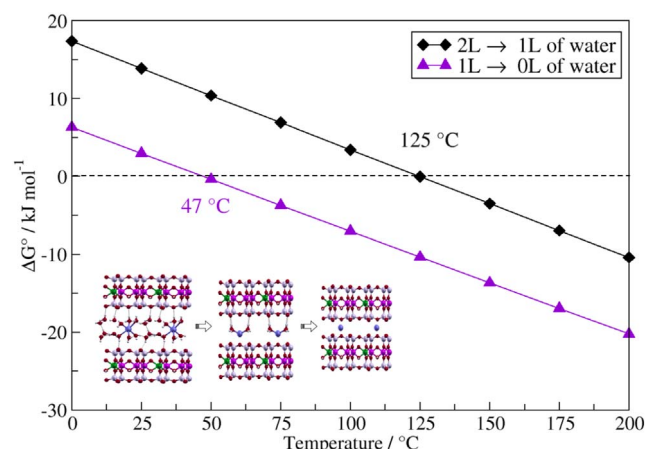


Fig. 4. Gibbs free energy variation for the dehydration stages as a function of temperature. The  $\Delta G^\circ$  was normalized per water molecule.

molecules are removed forming the  $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})\text{-1L-Mt}$  compound, the basal spacing was decreased from 15.51 to 12.33 Å. The computed  $\Delta G^\circ$  shows that the transformation from Mt structure with two-water layers to one-water layer is difficult. This result suggests  $\text{Na}^+(4\text{H}_2\text{O})\text{-1L-Mt}$  structure is an unstable intermediate formed during the process. The thermodynamic analysis is in good agreement with the experimental data whereas the TGA shows that the  $\text{Na}^+$ -Mt presents dehydration temperatures in the range of 100 and 134 °C, and the structure totally anhydrous is only obtained under vacuum condition (Földvári, 2011; Tajeddine et al., 2015).

On the other hand, the process becomes spontaneous above 47 °C for the R3 dehydration reaction. This result demonstrates that the transition between the structure with one water layer to fully dehydrated Mt is easier than the previous transition. The computed enthalpy variations for both processes confirm this affirmation since the value found for two- to one-layer hydrate transformation is more endothermic than the one- to zero-layer hydrate transformation, 55.5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and 42.9  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectively. Kharroubi et al. (2009) from the fit of the experimental data with the application of the Van't Hoff's law obtained the dehydration enthalpy for  $\text{Na}^+$ -Mt equals to 65  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Tajeddine et al. (2015) from the peak area in DTA curves determined the enthalpy variation involved in the dehydration reaction. The  $\Delta H$  obtained for the reaction  $\text{Mt}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (expanded) to  $\text{Mt}$ -(contracted) plus  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  is 40.6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in  $\text{p}/\text{p}^\circ$  equals to 0.906.

Tajeddine et al. (2015) noted a higher dehydration temperature for the desorption peaks than for the adsorption peaks, which they assigned to the stronger interactions between water molecules and clay resulting in a more organized water loss. The transition from two-water layers to one-water layer of hydration is accompanied by changes in the hydrogen bonding network and in the coordination of  $\text{Na}^+$  ion which it was octahedrally coordinated and assumed a square flat coordination parallel to the layers, less stable as already suggested by Földvári (2011) and Tajeddine et al. (2015). Therefore, a greater energy is necessary to remove the first coordinated water molecules in octahedral conformation. In addition the planar structure shows only water-surface interactions via mainly weak hydrogen bonds ( $d_{\text{HW}\cdots\text{OSi}}$ ) in the range of 1.87–2.55 Å, these informations can justify the enthalpy values and the temperatures for dehydration reaction steps obtained in these calculations.

To investigate the stability of the dehydration reaction at various working temperatures and pressures, a pressure-temperature phase diagram of the Gibbs free energy ( $\Delta G(T, \text{pH}_2\text{O}/\text{p}^\circ) = 0$ ) was calculated. Such a diagram separates the areas of the dehydrated and the hydrated Mt and it can be viewed in supplementary material (Figure S1). The phase diagram demonstrates that the partial pressure of  $\text{H}_2\text{O}$  has little influence on water loss temperature. In high partial pressure of

water, only in the temperature around 100 °C the dehydrated material is observed. Emmerich et al. (2015) showed by means of phases diagram (partial pressure of water  $\times$  T) that the highest temperatures were obtained for the transformation from one-layer hydration to dry state.

#### 4. Conclusions

Density functional theory calculations were performed to investigate the Mt structure with different hydration degrees and its dehydration process. The calculations reveal that a very good agreement between the simulated and the experimental geometric parameters was obtained for all evaluated methods, however DFT-D2 method showed the best fit of the basal spacing values with the experimental data.

The simulated  $^{23}\text{Na}$  chemical shifts tend to less negative values as water content increase, the same trend is observed experimentally. Thus, the  $^{23}\text{Na}$  NMR parameters reproduce accurately the experimental data and the existence of the structures with sodium cation in planar geometry surrounded by four water molecules and in octahedral geometry with six water molecules in its first coordination sphere was confirmed.

The use of the PBE functional integrating the DFT-D2 correction is valuable to describe the structures and the dehydration of the  $\text{Na}^+$ -Mt compound. Pure-DFT methods usually fail to describe long-range interactions, especially along the stacking direction for such materials, which can explain the smaller dehydration temperature to PBE compared with those obtained with DFT-D2, that it is in excellent agreement with TGA/DTG results. Thus, dispersion-corrected DFT calculations are important in provide information needed for understanding the swelling property of these materials.

The transition from two- to one-layer hydrate was accompanied by a decrease of the basal spacing and the rearrange of the counterion and the water molecules, besides the formation of hydrogen bonds predominantly weak, the distances are in the range of 1.87 to 2.55 Å. The thermodynamic analysis of the Mt dehydration stages shows that the transition between the structure with one water layer to fully dehydrated Mt is easier than the transition from two- to one-layer hydrate, the temperatures calculated for these process are 47 and 125 °C respectively. The theoretical thermodynamic data are in excellent agreement with the experimental results as well as the geometric analysis. The results obtained in this work can be used to predict the hydration and dehydration stages under specific conditions.

#### Acknowledgments

This work has been supported by CAPES (fellowship for CGF), CNPq (research grant for AAL, RD and FW and process 477706/2013-4), FAPEMIG (CEX PPM-00749/15), FINEP (FW) Brazilian agencies and the enterprise PETROBRAS S/A – CENPES (VSV and AAL). We also acknowledge the CENAPAD-SP computational center for the use of its facilities by performed calculations.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.025>.

#### References

Alvim, R.S.R.S., Borges, I.L., Costa, D.G.D.G., Leitão, A.A.A.A., 2011. Density-functional theory simulation of the dissociative chemisorption of water molecules on the MgO (001) surface. *J. Phys. Chem. C* 116, 738–744.

Baroni, S.S., Giannozzi, P.P., Testa, A.A., 1987. Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.* 58, 1861–1864.

Baroni, S.S., Gironcoli, S.S., Dal Corso, A.A., Giannozzi, P.P., 2001. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.* 73,

515–562.

Bartelt-Hunt, S.L.S.L., Smith, J.A.J.A., Burns, S.E.S.E., Rabideau, A.J.A.J., 2005. Evaluation of granular activated carbon, shale, and two organoclays for use as sorptive amendments in clay landfill liners. *J. Geotech. Geoenviron.* 131, 848–856.

Bérend, I.L., Cases, J.-M.J.-M., François, M.M., Uriot, J.-P.J.-P., Michot, L.L., Maslon, A.A., Thomas, F.F., 1995. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  and  $\text{Cs}^+$ -exchanged forms. *Clay Clay Miner.* 43 (3), 324–336.

Handbook of Clay Science. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science*, 2nd edition. Elsevier Ltd, Amsterdam.

Berghout, A.A., Tunega, D.D., Zaoui, A.A., 2010. Density functional theory (DFT) study of the hydration steps of hydration steps of  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ -exchanged montmorillonites. *Clays Clay Miner.* 58 (2), 174–187.

Thermal behavior of natural zeolites. In: Bish, D.L., Carey, J.W. (Eds.), vol. 45 *Mineralogical Society of American*, Virginia.

Blöchl, P.E.P.E., 1994. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50 (24), 17953–17979.

Boek, E.S.E.S., Sprik, M.M., 2003. Ab initio molecular dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay. *J. Phys. Chem. B* 107, 3251–3256.

Cadars, S.S., Guégan, R.R., Garaga, M.N.M.N., Bourrat, X.X., Forestier, L.L.L.L., Fayon, F.F., Huynh, T.V.T.V., Allier, T.T., Nour, Z.Z., Massiot, D.D., 2012. New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays. *Chem. Mater.* 24, 4376–4389.

Cases, J.M.J.M., Bérend, I.L., Besson, G.G., François, M.M., Uriot, J.P.J.P., Thomas, F.F., Poirier, J.E.J.E., 1992. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. The sodium-exchanged form. *Langmuir* 8, 2730–2739.

Charpentier, T.T., Ispas, S.S., Profeta, M.M., Mauri, F.F., Pickard, C.J.C.J., 2004. First-principles calculation of  $^{17}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{23}\text{Na}$  NMR spectra of sodium silicate crystals and glasses. *J. Phys. Chem. B* 108, 4147–4161.

Chatterjee, A.A., Ebina, T.T., Onodera, Y.Y., Misukami, F.F., 2004. Effect of exchangeable cation on the swelling property of 2:1 dioctahedral smectite - a periodic first principle study. *J. Chem. Phys.* 120, 3414–3424.

Chatterjee, A.A., Iwasaki, T.T., Hayashi, H.H., Ebina, T.T., Torii, K.K., 1998. Electronic and structural properties of montmorillonite-a quantum chemical study. *J. Mol. Catal. A Chem.* 136, 195–202.

Costa, D.G.D.G., Rocha, A.B.A.B., Diniz, R.R., Souza, W.F.W.F., Chiaro, S.S.X.S.S.X., Leitão, A.A.A.A., 2010. Structural model proposition and thermodynamic and vibrational analysis of hydroxalite-like compounds by DFT calculations. *J. Phys. Chem. C* 114, 14133–14140.

Costa, D.G.D.G., Rocha, A.B.A.B., Souza, W.F.W.F., Chiaro, S.S.X.S.S.X., Leitão, A.A.A.A., 2012. Ab initio study of reaction pathways related to initial steps of thermal decomposition of the layered double hydroxide compounds. *J. Phys. Chem. C* 116, 13679–13687.

Costa, T.C.C.T.C.C., Melo, J.D.D.J.D.D., Paskocimas, C.A.C.A., 2013. Thermal and chemical treatments of montmorillonite clay. *Ceram. Int.* 39, 5063–5067.

da Silva, G.J.G.J., Fossom, J.O.J.O., DiMassi, E.E., Måloj, K.J.K.J., 2003. Hydration transitions in a nanolayered synthetic silicate: a synchrotron X-ray scattering study. *Phys. Rev. B* 67 094114.

Dion, M.M., Rydberg, H.H., Schröder, E.E., Langreth, D.C.D.C., Lundqvist, B.I.B.I., 2004. Van der Waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.* 92 246401.

Emmerich, K.K., Koeniger, F.F., Kaden, H.H., Thissen, P.P., 2015. Microscopic structure and properties of discrete water layer in Na-exchanged montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 448, 24–31.

Ferrage, E.E., Lanson, B.B., Sakharov, B.A.B.A., Drits, V.A.V.A., 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: part I. Montmorillonite hydration properties. *Am. Mineral.* 90, 1358–1374.

Földvári, M.M. (Ed.), 2011. *Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice*, 1st edition. Geological Institute of Hungary, Budapest.

Fonseca, C.G.C.G., de Carvalho, G.S.G.S., Wypych, F.F., Diniz, R.R., Leitão, A.A.A.A., 2016.  $\text{Na}^+$  as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT. *Appl. Clay Sci.* 126, 132–140.

Gailhanou, H.H., Blanc, P.P., Rogez, J.J., Mikaelian, G.G., Kawaji, H.H., Olives, J.J., Amouric, M.M., Denoyel, R.R., Bourrelly, S.S., Montouillout, V.V., Vieillard, P.P., Fialips, C.C., Michau, N.N., Gaucher, E.E., 2012. Thermodynamic properties of illite, smectite and beidellite by calorimetric methods: enthalpies of formation, heat capacities, entropies and Gibbs free energies of formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 89, 279–301.

Giannozzi, P.P., Baroni, S.S., Bonini, N.N., Calandra, M.M., Car, R.R., Cavazzoni, C.C., Ceresoli, D.D., Chiarotti, G.L.G.L., Cococcioni, M.M., Dabo, I.I., Corso, A.D.A.D., de Gironcoli, S.S., Fabris, S.S., Fratesi, G.G., Gebauer, R.R., Gerstmann, U.U., Gougousis, C.C., Kokalj, A.A., Lazzeri, M.M., Martin-Samos, L.L., Marzari, N.N., Mauri, F.F., Mazzarello, R.R., Paolini, S.S., Pasquarello, A.A., Paulatto, L.L., Sbraccia, C.C., Scandolo, S.S., Sclauzero, G.G., Seitsonen, A.P.A.P., Smogunov, A.A., 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 395502–395521.

Grimme, S.S., Antony, J.J., Ehrlich, S.S., Krieg, H.H., 2010. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 132 154104.

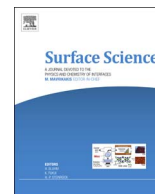
Hohenberg, P.P., Kohn, W.W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* 136, B864–B871.

Kharroubi, M.M., Balme, S.S., Henn, F.F., Giuntini, J.J., Belarbi, H.H., Haouzi, A.A., 2009. Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 329, 339–345.

Kohn, W.W., Sham, L.J.L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140, A1133–A1138.



- Koller, H.H., Engelhardt, G.G., Kentgens, A.A., Sauer, J.J., 1992.  $^{23}\text{Na}$  NMR spectroscopy of solids: interpretation of quadrupole interaction parameters and chemical shifts. *J. Phys. Chem.* 98, 1544–1551.
- Landais, P.P., 2006. Advances in geochemical research for the underground disposal of high-level, long-lived radioactive waste in a clay formation. *Am. Mineral.* 88, 32–36.
- Lee, L.H.L.H., Guggenheim, S.S., 1981. Single-crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *Am. Mineral.* 66, 350–357.
- Li, H.H., Kang, T.T., Zhang, B.B., Zhang, J.J., Ren, J.J., 2016. Influence of interlayer cations on structural properties of montmorillonites: a dispersion-corrected density functional theory study. *Commun. Math. Sci.* 117, 33–39.
- Makov, G.G., Payne, M.C.M.C., 1995. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *J. Phys. Chem. B* 51, 4014–4022.
- Marry, V.V., Turq, P.P., Cartailleur, T.T., Levesque, D.D., 2002. Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in monohydrated montmorillonite. *J. Chem. Phys.* 117, 3454–3463.
- Monkhorst, H.J.H.J., Pack, J.D.J.D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 13, 5188–5192.
- Moraes, P.I.R.P.I.R., Tavares, S.R.S.R., Vaiss, V.S.V.S., Leitão, A.A.A.A., 2016. Ab initio study of layered double hydroxides containing iron and its potential use as fertilizer. *J. Phys. Chem. C* 120, 9965–9974.
- Odrozola, G.G., Aguilar, J.F.J.F., 2005. Stability of Ca-montmorillonite hydrates: a computer simulation study. *J. Chem. Phys.* 123 174708–1–7.
- Ohkubo, T.T., Saito, K.K., Kanehashi, K.K., Ikeda, Y.Y., 2004. A study on hydration of interlayer cations in montmorillonite by solid state NMR. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 5, 693–696.
- Pallister, P.J.P.J., Moudrakovski, I.L.L.L., Ripmeester, J.A.J.A., 2009. Mg ultra-high field solid state NMR spectroscopy and first principles calculations of magnesium compounds  $^{25}\text{Mg}$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 11487–11500.
- Perdew, J.P.J.P., Burke, K.K., Ernzerhof, M.M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865–3868.
- Perdew, J.P.J.P., Ruzsinszky, A.A., Csonka, G.I.G.I., Vydrov, O.A.O.A., Scuseria, G.E.G.E., Constantin, L.A.L.A., Zhou, X.X., Burke, K.K., 2008. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100 136406.
- Pickard, C.J.C.J., Mauri, F.F., 2001. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Phys. Rev. B* 3, 245101.
- Sadek, O.M.O.M., Mekheimer, W.K.W.K., 2001. Na-montmorillonite clay as thermal energy storage material. *Thermochimica Acta* 370, 57–63.
- Sanz, J.J., Sobrados, I.I., Robert, J.-L.J.-L., 2015. Influence of hydration on  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR spectra of sodium saponites and sodium micas. *Am. Mineral.* 100, 1076–1083.
- Sato, T.T., Watanabe, T.T., Otsuka, R.R., 1992. Effects of layer charge, charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clay Clay Miner.* 40 (1), 103–113.
- Skipper, N.T.N.T., Chang, F.R.C.F.R.C., Sposito, G.G., 1995a. Monte Carlo simulation on interlayer molecular structure in swelling clay minerals: 1, methodology. *Clay Clay Miner.* 43, 285–293.
- Skipper, N.T.N.T., Chang, F.R.C.F.R.C., Sposito, G.G., 1995b. Monte Carlo simulation on interlayer molecular structure in swelling clay minerals: 2, Monolayer hydrates. *Clay Clay Miner.* 43, 294–303.
- Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. In: Steed, J.W.J.W., Turner, D.R.D.R., Wallace, K.J.K.J. (Eds.), 1st edition. John Wiley & Sons Ltd, England.
- Tajeddine, L.L., Gailhanou, H.H., Blanc, P.P., Lassin, A.A., Gaboreau, S.S., Vieillard, P.P., 2015. Hydration-dehydration behavior and thermodynamics of MX80 montmorillonite studied using thermal analysis. *Thermochim. Acta* 604, 83–93.
- Tambach, T.J.T.J., Bolhuis, P.G.P.G., Hensen, E.J.M.E.J.M., Smit, B.B., 2006. Hysteresis in clay swelling induced by hydrogen bonding: accurate prediction of swelling states. *Langmuir* 22, 1223–1234.
- Tambach, T.J.T.J., Hensen, E.J.M.E.J.M., Smit, B.B., 2004. Molecular simulations of swelling clay minerals. *J. Phys. Chem. B* 108, 7586–7596.
- Tamura, K.K., Yamada, H.H., Nakazawa, H.H., 2000. Stepwise hydration of high-quality synthetic with various cations. *Clay Clay Miner.* 48 (3), 400–404.
- Tavares, S.R.S.R., Vaiss, V.S.V.S., Wypych, F.F., Leitão, A.A.A.A., 2014. Similarities between zinc hydroxide chloride monohydrate and its dehydrated form: a theoretical study of their structures and anionic exchange properties. *J. Phys. Chem. C* 118, 19106–19113.
- Thonhauser, T.T., Cooper, V.R.V.R., Li, S.S., Puzder, A.A., Hyldgaard, P.P., Langreth, D.C.D.C., 2007. Van der Waals density functional: self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. *Phys. Rev. B* 76 125112–1–11.
- Tunega, D.D., Buko, T.T., Zaoui, A.A., 2012. Assessment of ten DFT methods in predicting structures of sheet silicates: importance of dispersion corrections. *J. Chem. Phys.* 137 114105–1–9.
- Tunega, D.D., Goodman, B.A.B.A., Haberhauer, G.G., Reichenauer, T.G.T.G., Gerzabek, M.H.M.H., Lischka, H.H., 2007. *Ab initio* calculations of relative stabilities of different structural arrangements in dioctahedral phyllosilicates. *Clay Clay Miner.* 55 (2), 220–232.
- Vaiss, V.S.V.S., Berg, R.A.R.A., Ferreira Jr.A.R., A.R., Borges, I.I., Leitão, A.A.A.A., 2009. Theoretical study of the reaction between HF molecules and hydroxyl layers of Mg(OH)<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A* 113, 6494–6499.
- Vaiss Jr.V.S., V.S., Borges, I.I., Leitão, A.A.A.A., 2011. Sarin degradation using brucite. *J. Phys. Chem. C* 115, 24937–24944.
- Viani, A.A., Gualtieri, A.F.A.F., Artioli, G.G., 2002. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. *Am. Mineral.* 87, 966–975.
- Voora, V.K.V.K., Al-Saidi, W.A.W.A., Jordan, K.D.K.D., 2011. Density functional theory study of pyrophyllite and M-montmorillonites (M = Li, Na, K, Mg, and Ca): role of dispersion interactions. *J. Phys. Chem. A* 115, 9695–9703.
- Whitley, H.D.H.D., Smith, D.E.D.E., 2004. Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na- and Sr-montmorillonite clays. *J. Chem. Phys.* 120, 5387–5395.
- Yates, J.R.J.R., Pickard, C.J.C.J., Mauri, F.F., 2007. Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B* 76 024401.
- Zheng, Y.Y., Zaoui, A.A., 2011. How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite. *Solid State Ionics* 203, 80–85.
- Zheng, Y.Y., Zaoui, A.A., Shahrour, I.I., 2011. A theoretical study of swelling and shrinking of hydrated Wyoming montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 51, 177–181.



# The role of Zn<sup>2+</sup> dopants in the acid-basic catalysis on MgO(001) surface: *Ab initio* simulations of the dissociative chemisorption of R-O-R' and R-S-R' (R, R' = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

Carla G. Fonseca<sup>a,\*</sup>, Sérgio R. Tavares<sup>a</sup>, Carla V. Soares<sup>a</sup>, Bruno G. daFonseca<sup>a</sup>, Fábio J.F.S. Henrique<sup>b</sup>, Viviane S. Vaiss<sup>a</sup>, Wladimir F. Souza<sup>c</sup>, Sandra S.X. Chiaro<sup>c</sup>, Renata Diniz<sup>a</sup>, Alexandre A. Leitão<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21941-614, Brazil

<sup>c</sup> PETROBRAS-CENPES, Rio de Janeiro, RJ 21941-915, Brazil

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Mixed oxides

Zn-doped MgO(001)

Heterogeneous catalysis

## ABSTRACT

*Ab initio* calculations were performed to study the effect of the Zn<sup>2+</sup> dopant on the reactivity and the catalytic activity of the MgO(001) surface toward molecular adsorption and dissociation reactions of the H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecules. The electronic analysis showed that Zn<sup>2+</sup> cation increased the reactivity of the surface locally. All molecules dissociate on both surfaces except for water and ethanol which only dissociate on the MgO:Zn(001) surface, confirming the increased reactivity in this surface. The Δ*G*<sup>o</sup> for the dissociation reactions of the CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecules on pure MgO(001) surface is positive in the entire temperature range. On the other hand, the Δ*G*<sup>o</sup> for H<sub>2</sub>S molecule is negative until 148.7 °C. In the case of the MgO:Zn(001) surface, the CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH molecule dissociates in the entire temperature range and, for H<sub>2</sub>S molecule, the dissociation is spontaneous until 349.7 °C. The rate constants obtained for the dissociation reactions were very large because the reaction barriers are very low in both surfaces for all the studied molecules, except for CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecule. The Zn-doped MgO(001) surface, besides being more reactive, presented a better catalytic activity than the MgO(001) surface for the dissociation of this molecule.

## 1. Introduction

During the last decades, strong incentives have been done for the development of more efficient acid-basic catalysts. Systems which drew much attention are the metal oxides, zeolites, mixed oxides obtained by thermal decomposition of layer double hydroxides or hydroxy double salts [1,2]. Metal oxides such as the magnesium oxide (MgO) played an important role serving as components as well as supports and active catalytic agents for many processes, such as methanol and ethanol decomposition, oxidative coupling of methane, water-gas shift reactions and hydrodesulfurization of petroleum [3,4].

MgO easily cleaves along the direction [001], which is the most stable surface [5]. This surface presents the same number of cations and anions, both pentacoordinated, and these surface sites, even with extremely low reactivity, are very important for various reactions in the catalysis field [6,7]. The presence of impurities or defects is common on these surfaces and substantially increases the reactivity of the oxides.

Surface defects like, corners, or even vacancies or dopant atoms, are the ones where the most reactions occur [8,9]. These sites are able to present acid/basic behavior different from the regular surface sites and they are directly related to the activity and the selectivity of the surface towards the specific reaction pathway [10].

MgO was already used as the base for the reactional design of new catalysts or supports by inserting metal dopants in order to improve the acid-basic characteristics. These catalytic species modify the cation shift in the Mg<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup> system, thus generating a charge redistribution on the surface [3,11,12]. The strong electrostatic interaction between the point defects on the oxide surface and the adsorbed molecules is essential to the heterolytic dissociation of covalent bonds.

MgO is an insulator whereas ZnO is a semiconductor. When both phases coexist, the mixed phase collectively exhibits useful properties of both oxides [13]. The increase of the reactivity of various oxides was observed upon doping and it also attracted interest in different respects. It was found that the antibacterial activity increased with

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [carla.grijo@ice.ufjf.br](mailto:carla.grijo@ice.ufjf.br) (C.G. Fonseca), [alexandre.leitao@ufjf.edu.br](mailto:alexandre.leitao@ufjf.edu.br) (A.A. Leitão).

the increase of the Zn content in MgO [14]. Metal-doped MgO as  $Zn_xMg_{1-x}O(100)$  and  $Cr_xMg_{1-x}O(100)$  was used as catalysts with a high efficiency for the destruction of NOx compounds [3]. Doped metal oxides (Zn-doped MgO, Cs-promoted MgO) were also used as catalysts for the transesterification of vegetable oil for biodiesel production [12,15] and for the activation of methane [10]. The C and N-doped MgO(001) surfaces were investigated towards the molecular and the atomic adsorption using the CO molecule and atomic O [16]. Many industrial operations in which oxides are used as sorbents for the removal or destruction of sulfur-containing molecules. In this context, the adsorption and the dissociation processes of  $H_2S$  on Ni-doped MgO(100) have been studied [17].

The mixed oxides are considered promising catalysts due to the preparation facility, the high specific area and the pore volume [18,2,19]. Moreover the variety of compositions that can be achieved modifies the distribution and the strength of the sites in the material, and this can significantly alter the catalytic properties of the derived mixed oxides [20]. These properties make it useful as a support for the hydrotreating process [4]. Since the mixed oxides present low crystallinity and, consequently, their structure was not yet refined and reported in the literature, an alternative for the model design of mixed oxides using computational simulations can be done by the insertion of metallic dopants on MgO(001) surface as reported by Alvim et al. [7].

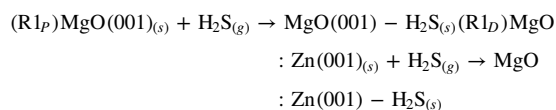
To understand the effect of the insertion of the Zn dopant metal in the reactivity and catalytic activity of the MgO(001) surface in some important processes cited above such as hydrodesulfurization and transesterification, we chose the following molecules  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CH_3CH_2OH$ ,  $CH_3CH_2SH$  and  $CH_3SCH_3$  to investigate the adsorption and possible intermediates formed by dissociation of these molecules in reactions in which they are involved. Adsorbed or dissociated water molecules in the metal oxide surfaces affect the surface chemistry of these metal oxides and are also very important in the kinetics of hydrolysis reactions. For example, the water molecule can poison some catalysts especially in transesterification reactions and the fatty acid methyl esters (FAME) obtained by these processes cannot present a significant amount of impurities including water. Some authors suggest that the research of intelligent catalysts, which catalyze the reaction and remove the water formed as byproduct, may circumvent this problem [21,22]. Furthermore, the circumvention of the water removal would also cheapen the biodiesel production, since it requires a somewhat pure feedstock. The ethanol is also an important molecule for the transesterification (ethanolysis) of triglycerides. Yan et al. [23] reports that, differently from the esterification reactions, the ethanol molecules are adsorbed on the surface and their protons interact with the basic sites thus facilitating the formation of an alkoxide. In oil feedstocks, the sulfur is present as thiols, sulfides, disulfides and thiophenes and the hydrodesulfurization process consists of the removal of sulfur atoms from these compounds by a reduction treatment. Therefore, in this work, we performed *ab initio* calculations to study the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces. The changes in the electronic and acid-basic properties were investigated by Bader charge analysis, density of states calculations (DOS) and projected density of states (PDOS), and the reactivity and catalytic activity of the surfaces were verified through the adsorption and dissociation reactions of the  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CH_3CH_2OH$ ,  $CH_3CH_2SH$  and  $CH_3SCH_3$  molecules on the MgO(001) and MgO:Zn(001) surfaces. We computed the Gibbs free energy variation, activation energies and rate constants of the reactions. For the sake of simplicity, MgO:Zn(001) surface was also named as Zn-doped MgO(001) surface.

## 2. Proposed mechanisms

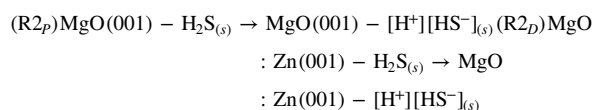
To investigate the adsorption and the dissociation reactions of the  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CH_3CH_2OH$ ,  $CH_3CH_2SH$  and  $CH_3SCH_3$  molecules on the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces and to verify the effect of the Zn dopant metal on the electronic properties, reactivity and

catalytic activity of the MgO(001) surface, we proposed a mechanism consisting of two steps. In the first step, we examined the adsorption reaction of these molecules on both surfaces, and in the second one, the dissociation reaction. The reactions R1 and R2 correspond to the adsorption and the dissociation reactions, respectively. In order to complement this nomenclature, we used the letter P for the reactions on the pure MgO(001) surface and D for the reactions on the Zn-doped MgO(001) surface. For instance, the reactions for  $H_2S$  are represented below.

### Step 1



### Step 2



The products of the  $(R1_P)$  and  $(R1_D)$  reactions are the systems formed by the adsorbed molecules on the surfaces, represented above by  $MgO(001)-H_2S_{(s)}$  and  $MgO:Zn(001)-H_2S_{(s)}$ , respectively. The adsorbed molecules react with the surfaces and dissociate, then the products are formed in  $(R2_P)$  and  $(R2_D)$ , represented above by the systems  $MgO(001)-[H^+][HS^-]_{(s)}$  and  $MgO:Zn(001)-[H^+][HS^-]_{(s)}$ , respectively.

## 3. Theoretical methodology

All *ab initio* calculations were performed using the Quantum ESPRESSO package [24] which is based on the density-functional theory (DFT) [25,26] with periodic boundary conditions [27]. The exchange-correlation potential was described by the PW91 Generalized Gradient Approximation (GGA) [28], and the core electrons were treated with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials [29]. Kohn-Sham orbitals were expanded in a plane wave basis set up to a kinetic energy cutoff of 60 Ry and with a cutoff of 480 Ry for the charge density. The electron density was obtained at the  $\Gamma$  point in the first Brillouin-Zone of the supercells.

The MgO structure has cubic symmetry,  $a=b=c=4.21 \text{ \AA}$  and  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , belongs to  $Fm3m$  spatial group. In order to construct the slab model of MgO, the bulk was first optimized. The calculated lattice constant was  $4.26 \text{ \AA}$ , which is in good agreement with the experimental data, with a relative error around 1.2% [30]. The slab model of the Mg(001) surface was also constructed using periodic boundary conditions. In this approximation, the original cell was replicated in the directions  $ab$  and a vacuum layer of  $15 \text{ \AA}$  was added along the axis  $c$ . This vacuum was placed on the top of the surface to ensure that there are no interactions between the periodic images perpendicular to the surface. Our slab model presents a three-layer-thick slab with 18 atoms on the surface, consisting of 9 cations and 9 anions. In the case of the MgO:Zn (001) surface, one Mg atom was exchanged by one Zn atom in the first layer, called Zn-doped center, then giving the total dopant concentration of 11% with respect to the total Mg atoms on this same monolayer. We verified that the second monolayer was not affected by the dopant in the case of the doped surface model. Therefore, in our model surfaces, only the first layer and the molecules were allowed to relax during the geometric optimization. The other atoms of MgO(001) and MgO:Zn(001) models were held at their theoretical bulk positions. The structures were allowed to relax until all residual force components were less than  $10^{-3} \text{ Ry Bohr}^{-1}$  and the total energy difference was less than  $10^{-4} \text{ Ry}$ . The free molecules were optimized using a cubic supercell of  $15 \text{ \AA}$ .

A Bader charge analysis was conducted using a grid-based algo-

rithm [31]. The charge in atoms was defined as the difference between the valence charge and the Bader charge [32,31]. Interactions between the surface and the molecules were investigated by charge density difference plots. The charge density difference for a single molecular adsorption on the MgO(001) and the MgO:Zn(001) surface was calculated according to the Eq. (1).

$$\Delta\rho = \rho_{[\text{surface}(001)\text{molecule}]} - \rho_{[\text{molecule}]} - \rho_{[\text{surface}(001)]} \quad (1)$$

where  $\rho_{[\text{surface}(001)\text{molecule}]}$  is the charge density of the adsorbed molecule on the respective surface;  $\rho_{[\text{molecule}]}$  is the charge density of the isolated molecule and  $\rho_{[\text{surface}(001)]}$  is the charge density of the MgO(001) surface. The  $\Delta\rho$  is the charge density difference on the interface of the adsorbed molecule and the surface.

We carried out vibrational calculations to characterize optimized structures as either minimal or maximal. The vibrational modes were obtained from phonon calculations, which were based on the harmonic approximation by density functional perturbation theory (DFPT) [33,34] at the  $\Gamma$  q point. The transition state was confirmed by the computation of one imaginary frequency and the real minimum by the absence of imaginary frequencies. The vibrational data were also used to calculate both the contribution of the lattice thermal vibration and the zero point energy (ZPE). The Gibbs free energy ( $G$ ) can be calculated using the following equation:  $G=H-TS$ . The enthalpy  $H(T)$  and the entropy  $S(T)$  were calculated for the systems in the solid state by the following approximation, as done in our previous works [35–38].

$$H_{\text{solid}}(T) = E_{\text{electronic}} + ZPE + E_{\text{vib}}(T) \quad (2)$$

$$S_{\text{solid}}(T) = S_{\text{vib}}(T) \quad (3)$$

where  $E_{\text{electronic}}$ ,  $ZPE$ ,  $E_{\text{vib}}(T)$  and  $S_{\text{vib}}(T)$  are, respectively, the total electronic energy at 0 K, the zero point energy and the vibrational contributions for the enthalpy and the entropy. For the molecule gas phases, the term  $pV$  and the contributions related to the translation and the rotation should be considered. Therefore the enthalpy and the entropy were treated according to the Eqs. (4) and (5), respectively.

$$H_{\text{gas}}(T) = E_{\text{electronic}} + ZPE + E_{\text{vib}}(T) + E_{\text{trans}}(T) + E_{\text{rot}}(T) + pV \quad (4)$$

$$S_{\text{solid}}(T) = S_{\text{vib}}(T) + S_{\text{trans}}(T) + S_{\text{rot}}(T) \quad (5)$$

where  $E_{\text{electronic}}$ ,  $ZPE$ ,  $E_{\text{vib}}(T)$ ,  $E_{\text{trans}}(T)$  and  $E_{\text{rot}}(T)$  are, respectively, the total electronic energy at 0 K, the zero point energy, the vibrational, the translational and the rotational contributions to the enthalpy.  $S_{\text{trans}}(T)$ ,  $S_{\text{rot}}(T)$  and  $S_{\text{vib}}(T)$  are, respectively, the translational, rotational and vibrational contributions to the entropy.

The Gibbs free energy variation was calculated for the adsorption and dissociation reactions of the molecules on both surfaces by means of the equation  $\Delta G=G_P-G_R$  where  $G_P$  and  $G_R$  are the Gibbs free energy of the products and the reactants, respectively. The Gibbs free energy variation was investigated in the temperature range from –200 to 200 °C for the adsorption reactions and 25 to 500 °C for dissociation reactions, at a pressure ( $P$ ) of 1 atmosphere, in order to verify the influence of the temperature on these processes.

We used the climbing-image nudged elastic band (CI-NEB) method [39,40] to calculate the minimum energy path (MEP), to find out the transition state and to estimate the reaction barriers of the dissociation reactions. In the NEB method, a sequence of images of the system is created and each of them is connected to their neighbors by a virtual spring of constant  $k$  used to represent the path from reagent to product. The path representation created by the images and the springs reproduces an elastic band. In the first step of the method, the images are generated along a straight line by linear interpolation. Afterwards, an optimization algorithm is applied to relax the images so the elastic band converges to the MEP.

The rate constants ( $k$ ) of the dissociation reactions were calculated according to the Eyring model [41]:

$$k(T) = \mathbf{k} \frac{k_B T}{h} K^\# \quad (6)$$

where  $k(T)$  is the rate constant,  $\mathbf{k}$  is the transmission coefficient (assumed as unity),  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $h$  is the Planck's constant, and  $K^\#$  is the equilibrium constant between the reactants and the transition states. The equilibrium constant  $K^\#$  was calculated by using the Eq. (7):

$$K^\# = \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right) \quad (7)$$

in which  $\Delta G^\#$  is the activation Gibbs energy, it was obtained as the difference between Gibbs free energy of the transition and initial states, and it was calculated according to the procedure described above [42–46].

The activation Gibbs energy can be divided in activation entropy  $\Delta S^\#$  and activation enthalpy  $\Delta H^\#$ , and can be written using the Eq. (8):

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad (8)$$

Therefore  $k(T)$  can be written as:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\#}{RT}\right) \quad (9)$$

in which  $\mathbf{k}$  is absorbed into the entropy term.

This equation can be expressed in the Arrhenius form and the temperature dependence of the activation energy of a Arrhenius-like reaction is:

$$E_a(T) = RT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} \quad (10)$$

Thus the activation energy were calculated according to the Eq. (11) [47].

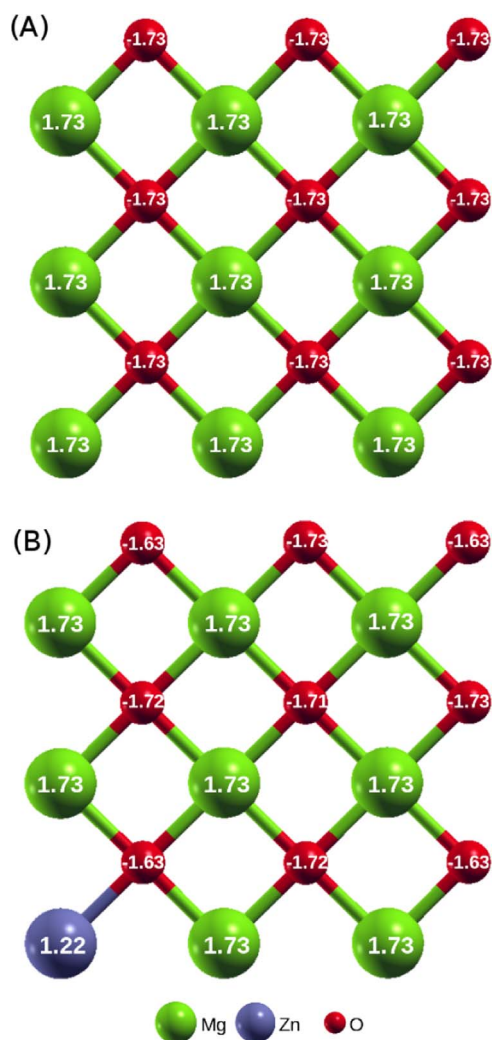
$$E_a(T) = \Delta H^\# + RT \quad (11)$$

## 4. Results and discussion

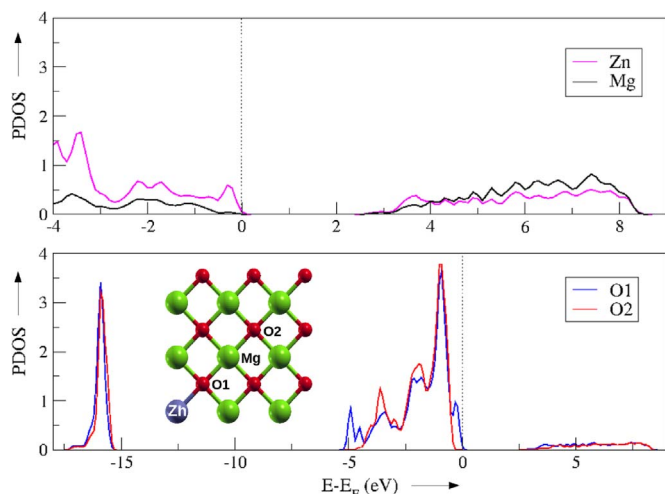
### 4.1. Comparison between the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces

The insertion of dopants in the structure of the oxides directly changes the acid-basic properties and the charge redistribution in the sites of these materials, consequently altering the reactivity of the surface. The charge redistribution caused by the presence of the dopant can be verified by means of the Bader charge analysis. From the Bader charge analysis of the MgO(001) surface, we noticed that all Mg atoms present on the surface have the same charge. The same can be noticed for the oxygen atoms. On the other hand, on the Zn-doped MgO(001) surface, we observed a decrease of the Bader charge of the first neighbor oxygen atoms (–1.63  $e$ ) of the Zn dopant atom on the surface regarding the value of –1.73  $e$  verified for the O atom on the MgO(001) surface, Fig. 1. This result indicated that there was an electron transfer to the Zn dopant atom from neighbor oxygen atoms. This feature presented for the Bader charges of the oxygen atoms neighboring the zinc atom also shows that the doping caused a local electrostatic effect. This local effect can also be noticed by a small geometric distortion due to the presence of the Zn atom. The Mg–O distances in the superficial monolayer are 2.13 Å as observed in the internal monolayers. On the other hand, the Zn–O distances are slightly larger, 2.15 Å.

We conducted density of states calculations and projected density of states to analyze the changes that occurred in the acid-basic properties of the MgO(001) surface with the introduction of the dopant. The DOS calculations demonstrated that the gap between the top of the valence band and the bottom of the conduction band for the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces were 3.33 and 2.91 eV, respectively. The values of the gaps indicate that the introduction of the Zn dopant



**Fig. 1.** Representation of the Bader charges of the atoms of the surface. (A) MgO(001) surface and (B) Zn-doped MgO(001) surface.



**Fig. 2.** PDOS analysis of the two pentacoordinated Lewis acid sites on the surface Zn-doped MgO(001),  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions. Two types of pentacoordinated oxygen sites  $\text{O}^{2-}$  were also analyzed, one connected directly to Zn (O1) and the other (O2) is representative of the MgO(001) surface.

increases the acidity of the material. We also analyzed the  $\text{Mg}_V^{2+}$  and  $\text{Zn}_V^{2+}$  Lewis acid sites of the Zn-doped MgO(001) surface and the ( $\text{O}_V^{2-}$ ) sites of both surfaces (the subscript V indicates that the surface

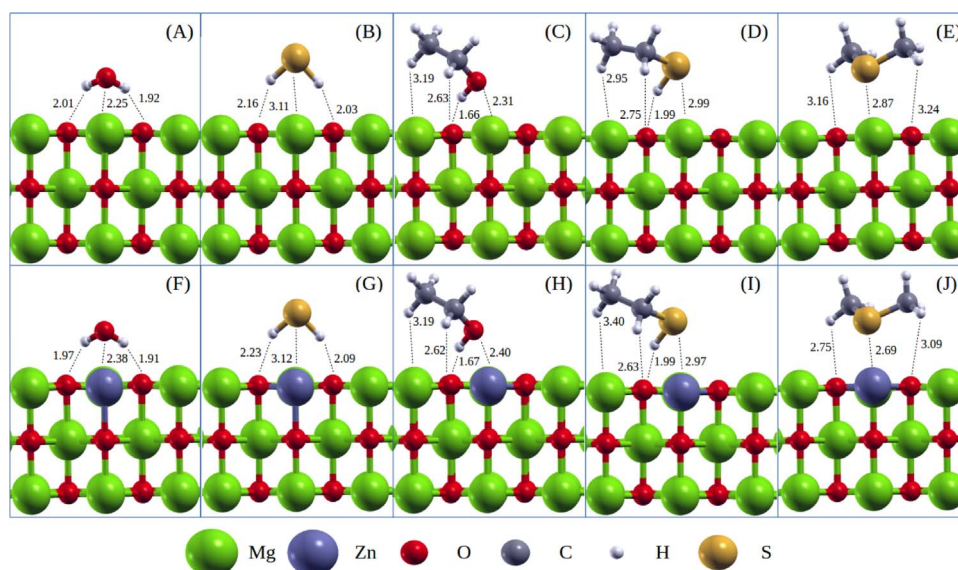
sites are pentacoordinated). These results are shown in Fig. 2. All PDOS plots were aligned at the Fermi level which corresponds to the top of the valence band for the studied systems and the Fermi level was equal to 0 eV. The PDOS analysis of the  $\text{Mg}_V^{2+}$  and  $\text{Zn}_V^{2+}$  pentacoordinated sites, associated with the values shown for the gaps and Bader charge, indicate that the  $\text{Zn}_V^{2+}$  sites have a stronger acidity than the  $\text{Mg}_V^{2+}$  site. PDOS analysis also shows that the oxygen atom connected directly to the Zn atom are slightly more basic than the oxygen atom of the MgO(001) surface.

Since the adsorption and the dissociation processes involve the exchange of electrons between the surface and the adsorbates, the Zn dopant atom acts as a better electron donor than the Mg atom in the interaction of the molecules with the surfaces, which occurs between S or O atom of the molecule and Zn or Mg atom of the surface. The same analysis can be done for the neighbor oxygen atoms to dopant. These are better electron acceptors than the other oxygen atoms in the interaction that occurs between H atom of the molecule and O atom of the surface. Thus, the insertion of the Zn dopant increases the reactivity of the MgO(001) surface.

#### 4.2. Adsorption of ROR' and RSR' ( $R, R' = \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{H}$ ) molecules on the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces

The first step of the proposed mechanism is the adsorption reaction of the molecules on the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces ( $\text{R1}_P$  and  $\text{R1}_D$ ). The optimized structures and the main distances are shown in Fig. 3. The distance between the chalcogen atoms of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  and  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  molecules and the surface cations is not very much affected by the presence of the zinc cation. The highest variation was for the adsorption of the methylthiomethane molecule with 2.87 Å and 2.69 Å for MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces, respectively. The direct comparison of the interatomic distances of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{S}$  informs that the water molecule is closer to the surfaces than  $\text{H}_2\text{S}$ . This feature can be noticed not only by the distances between the chalcogen atoms and the surface cation but also by the distances between the hydrogen atoms and the surface oxygens. These distance values also indicate that these molecules are inclined on the surface with their hydrogen atoms oriented to the surface oxygens. The  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  molecules also behave in this same fashion. The distances of the oxygen and sulphur atoms to the surface cations show that the ethanol molecule is closer to the surface than the ethanethiol molecule. However it can also be noticed that the distances between the methylic and methylenic hydrogen atoms and the surface are lower for the adsorption of ethanol. This indicates that the  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  molecule is less inclined in relation to the surface than the  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ . The adsorption of the  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  in both surfaces presented notorious differences with respect to the zinc doping. The distances Cation-S and O-H are higher for the adsorption on MgO(001) than on Zn-doped MgO(001). The structural analysis shows that the oxygen containing molecules tend to be more attracted to the surface than the sulfur containing molecules.

Fig. 4 shows the charge difference plots for the molecule adsorptions on the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces. The plots presented for the water molecule adsorption for both surfaces show that the charge density transfer shape is very similar for the systems. There is a charge transfer between the water hydrogen atoms and the surface oxygen atoms. In the case of the adsorption of the  $\text{H}_2\text{S}$  molecule, there is also a charge transfer between the surface oxygens and the molecule's hydrogen atoms. In fact, the distances between the hydrogens and these oxygens are not very much affected by the surfaces. The hydrogen atoms of  $\text{H}_2\text{S}$  are a little closer to the surface for MgO- $\text{H}_2\text{S}$  than for MgO:Zn- $\text{H}_2\text{S}$ , whereas the distances between the sulphur atom and the surface cation remained almost unaltered. As can be observed in Fig. 4, there is a much higher charge transfer between the ethanol molecule and the surfaces than between the ethanethiol molecule and MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces. This feature corroborates the structural analysis conducted previously. The



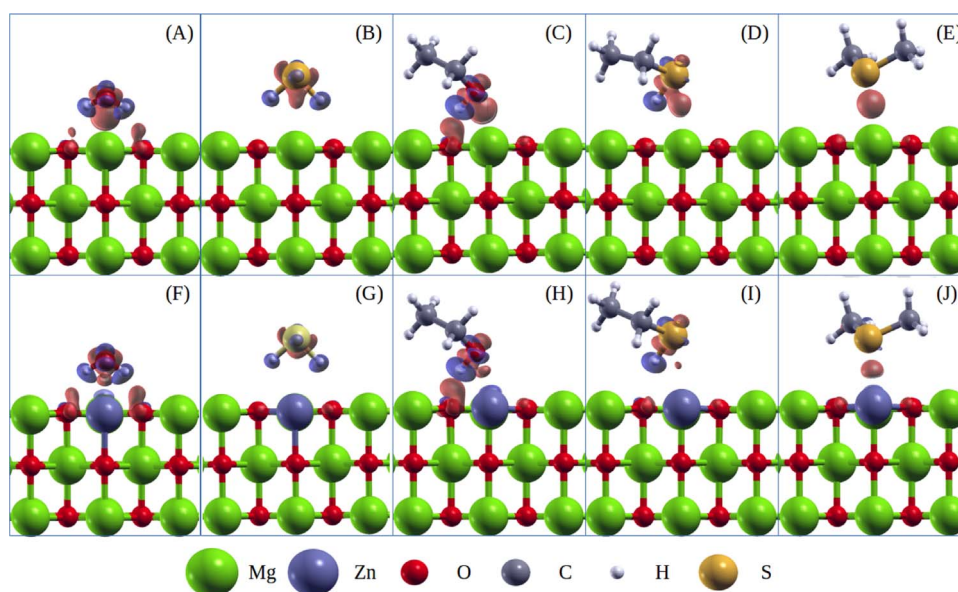
**Fig. 3.** Adsorbed molecules on the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces. (A) MgO(001)-H<sub>2</sub>O, (B) MgO(001)-H<sub>2</sub>S, (C) MgO(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, (D) MgO(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH, (E) MgO(001)-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, (F) MgO(001):Zn-H<sub>2</sub>O, (G) MgO:Zn(001)-H<sub>2</sub>S, (H) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, (I) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH and (J) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>.

charge density difference plots of MgO-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH and MgO:Zn-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH show a charge density surplus between the sulphur atom and the surface cations. All in all, the charge density plots of water, hydrogen sulfide, ethanol and ethanethiol adopted a dipole-shape interaction with the surface, which indicates a better stabilization for these molecules than for the methylthiomethane.

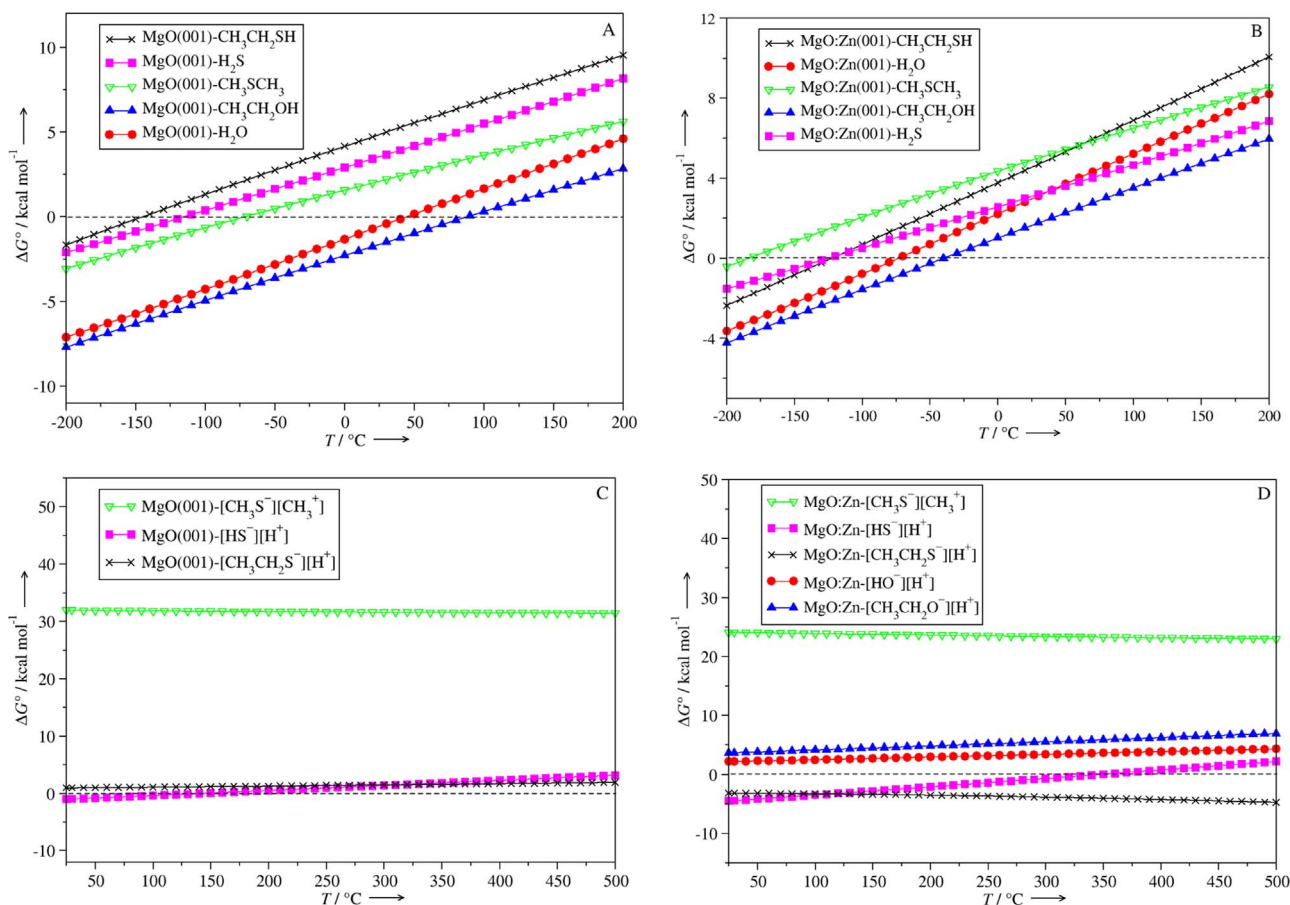
Fig. 5 presents the dependence between the Gibbs free energy variation with the temperature (from -200 to 200 °C) for the studied adsorptions. Both curves shown for the adsorption on the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces indicate that the Gibbs free energy variation increases with the temperature for all the molecules. However, as both Table 1 and Fig. 5 show, the equilibrium temperatures ( $\Delta G^0=0$ ) of the adsorbed molecules are different from each other. The adsorption of the CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH molecule presents the highest equilibrium temperature for both surfaces (88 °C and -39 °C for MgO(001) and Zn-doped MgO(001)). The adsorption of the CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH molecule presents the lowest equi-

ilibrium temperature for MgO (-146 °C), whereas the lowest temperature value for Zn-doped MgO(001) is obtained for the CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecule (-183 °C). The following orders of the desorption facility CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH > H<sub>2</sub>S > CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>O > CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>S

> CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH > H<sub>2</sub>O > CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH can be estimated for MgO(001) and for Zn-doped MgO(001) surfaces, respectively. The total electronic energies also indicate that the zinc doping does not favor the adsorptions of the water, hydrogen sulfide, ethanol and methylthiomethane molecules. On the other hand, the zinc doping increases the equilibrium temperature of the adsorption of ethanethiol due to the negative value of the variation of ZPE. As can be observed in Table 1, the variation of ZPE does not differ very much in relation to the studied surface, except for the adsorption of ethanethiol on both surfaces. Therefore, in the case of the adsorptions of the H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, ethanol and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecules, the qualitative comparison of the equilibrium temperatures can be directly inferred by the electronic



**Fig. 4.** Charge density difference plots for the adsorbed molecules on the surfaces. (A) MgO(001)-H<sub>2</sub>O, (B) MgO(001)-H<sub>2</sub>S, (C) MgO(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, (D) MgO(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH, (E) MgO(001)-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, (F) MgO:Zn(001)-H<sub>2</sub>O, (G) MgO:Zn(001)-H<sub>2</sub>S, (H) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, (I) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH and (J) MgO:Zn(001)-CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>. The contour spacing is 0.003 e/Bohr<sup>3</sup>. The red and blue lobes correspond to the charge density surplus and charge density deficit, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 5.** The dependence of the calculated Gibbs free energy variation with the temperature for the adsorption and dissociation reactions of the  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  and  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  molecules. (A) and (B) Adsorption reactions on the  $\text{MgO}(001)$  and  $\text{Zn}$ -doped  $\text{MgO}(001)$  surfaces, respectively. (D) and (C) Dissociation reactions on the  $\text{MgO}(001)$  and  $\text{Zn}$ -doped  $\text{MgO}(001)$  surfaces, respectively.

**Table 1**

Equilibrium temperatures (in  $^\circ\text{C}$ ), variation of the total electronic energy ( $\Delta E_{\text{electronic}}$ ),  $\Delta ZPE$  and variation of enthalpy ( $\Delta H$ ) in  $\text{kcal mol}^{-1}$  for the adsorptions of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  and  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  on the  $\text{MgO}(001)$  and  $\text{Zn}$ -doped  $\text{MgO}(001)$  surfaces. The enthalpy values correspond to the respective equilibrium temperatures.

Adsorption system	T	$\Delta E_{\text{electronic}}$	$\Delta ZPE$	$\Delta H$
$\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{O}$	44	-11.35	3.20	-9.47
$\text{MgO:Zn}(001)\text{-H}_2\text{O}$	-71	-7.77	2.53	-6.16
$\text{MgO}(001)\text{-H}_2\text{S}$	-114	-4.87	1.26	-4.04
$\text{MgO:Zn}(001)\text{-H}_2\text{S}$	-124	-3.92	1.10	-3.13
$\text{MgO}(001)\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	88	-10.45	0.85	-11.50
$\text{MgO:Zn}(001)\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-39	-6.93	0.82	-6.59
$\text{MgO}(001)\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	-146	-4.43	0.67	-3.84
$\text{MgO:Zn}(001)\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	-123	-3.58	-0.89	-2.45
$\text{MgO}(001)\text{-CH}_3\text{SCH}_3$	-71	-5.75	0.85	-4.54
$\text{MgO:Zn}(001)\text{-CH}_3\text{SCH}_3$	-183	-3.21	0.94	-2.33

energies. The variation of the enthalpies at the equilibrium temperatures also shows that the processes are exothermic.

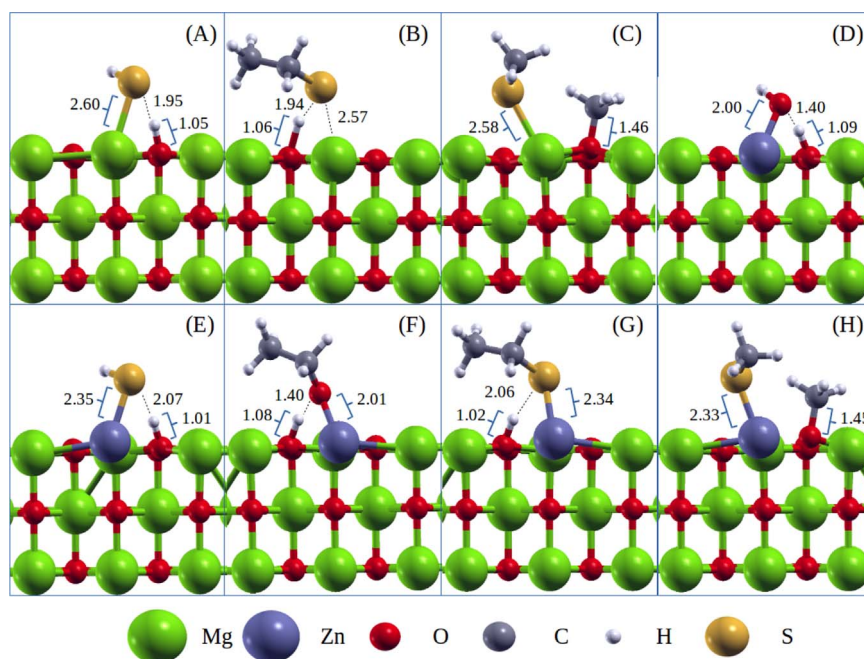
#### 4.3. Dissociation of ROR' and RSR' (R, R' = $\text{CH}_3\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ , H) molecules on the $\text{MgO}(001)$ and $\text{Zn}$ -doped $\text{MgO}(001)$ surfaces

In the R2 and D2 reactions, the adsorbed molecules dissociate on the  $\text{MgO}(001)$  and  $\text{Zn}$ -doped  $\text{MgO}(001)$  surfaces, except for the water and ethanol molecules which do not on the  $\text{MgO}(001)$  surface. The insertion of the  $\text{Zn}$  dopant atom increases the reactivity of the surface, as shown in the electronic analysis, causing the dissociation of the water and ethanol molecules. During the dissociation, the S-H bond of the  $\text{H}_2\text{S}$  and the  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  is broken and new S-Mg/ $\text{Zn}$  and H-O bonds are formed with the surfaces. In the case of the  $\text{H}_2\text{O}$  and

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  molecules, the O-H bond is also broken and new O-Zn and H-O bonds are formed with the atoms of the surfaces. Differently from other molecules, the dissociation process of the  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  molecule occurs with the breaking of the S- $\text{CH}_3$  bond and the formation of the  $\text{CH}_3\text{S-Mg/Zn}$  and  $\text{CH}_3\text{-O}$  bonds on the surfaces. The structures of the formed compounds and the distances of the new formed bonds are shown in Fig. 6.

According to Fig. 6, the distances of the bonds between the fragments of the molecules, resulting from the dissociation process, with the  $\text{Zn}$ -doped  $\text{MgO}(001)$  surface are shorter than the  $\text{MgO}(001)$  surface, suggesting that these bonds are stronger. The distances O-Zn and H-O for the adsorbed water and ethanol molecules on the  $\text{Zn}$ -doped  $\text{MgO}(001)$  surface were 2.38 Å and 1.91 Å, and 2.40 Å and 1.67 Å, respectively. With the dissociation, these distances became 2.00 Å and 1.09 Å, and 2.01 Å and 1.08 Å, respectively (Figs. 3 and 6). The distances S-Mg and H/ $\text{H}_3\text{C-S}$  for the adsorbed hydrogen sulfide, ethanethiol and methylthiomethane molecules on the  $\text{MgO}(001)$  surface were 3.11 Å and 2.03 Å, 2.99 Å and 1.99 Å, 2.87 Å and 3.55, respectively. When the dissociation occurred, these distances became 2.60 Å and 1.05 Å, 2.57 Å and 1.06 Å, 2.58 Å and 1.46 Å, while, for the  $\text{Zn}$ -doped  $\text{MgO}(001)$  surface, the distances S-Zn and H/ $\text{H}_3\text{C-S}$  for the adsorbed hydrogen sulfide, ethanethiol and methylthiomethane molecules were 3.12 Å and 2.09 Å, 2.97 Å and 1.99 Å, 2.69 Å and 3.46, respectively. The dissociation changed these distances and the new values are 2.35 Å and 1.01 Å, 2.34 Å and 1.02 Å, 2.33 Å and 1.45 Å, respectively.

The Fig. 5 shows that the calculated Gibbs free energy variation values for the  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  and  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  molecules on the  $\text{MgO}(001)$  surface are positive in all investigated temperature range (25–500  $^\circ\text{C}$ ),



**Fig. 6.** Dissociated species on the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces. (A) MgO(001)-[H<sup>+</sup>][HS<sup>-</sup>], (B) MgO(001)-[H<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S<sup>-</sup>], (C) MgO(001)-[CH<sub>3</sub><sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>], (D) MgO:Zn-[H<sup>+</sup>][HO<sup>-</sup>], (E) MgO:Zn-[H<sup>+</sup>][HS<sup>-</sup>], (F) MgO:Zn-[H<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>], (G) MgO:Zn-[H<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S<sup>-</sup>] (H) MgO:Zn-[CH<sub>3</sub><sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>S<sup>-</sup>].

thus the dissociation process of these molecules on the MgO(001) surface is not spontaneous. However, the calculated Gibbs free energy variation values for the H<sub>2</sub>S molecule on the MgO(001) surface are negative until 148.7 °C, i.e., the dissociation process of this molecule on the MgO(001) surface is spontaneous until this temperature. In the case of the Zn-doped MgO(001) surface, the dissociation reaction of the CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH molecule is spontaneous in all the examined temperature range, as well as the dissociation reaction of the H<sub>2</sub>S molecule until 349.7 °C. Though, the values of  $\Delta G^\circ$  of the dissociation processes of the H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecules on the Zn-doped MgO(001) surface are not spontaneous in all the investigated temperature range. The values of  $\Delta G^\circ$  of the dissociation reaction at room temperature (25 °C) for the CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH, H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecules on the MgO(001) surface are 0.96 kcal mol<sup>-1</sup>, -1.02 kcal mol<sup>-1</sup> and 31.96 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively. In the Zn-doped MgO(001) surface, the values are -3.19 kcal mol<sup>-1</sup>, -4.54 kcal mol<sup>-1</sup>, 24.10 kcal mol<sup>-1</sup>, 2.16 kcal mol<sup>-1</sup> and 3.61 kcal mol<sup>-1</sup> for the CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH, H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH molecules, respectively. The Fig. 5 also shows that the intermediates formed on the Zn-doped MgO(001) surface are more stable than the ones formed on the MgO(001) surface in all the examined temperature range.

The minimum energy paths for the dissociation reactions were calculated and are depicted in Fig. 7. The activation energy of the dissociation processes were obtained as the energy difference between the transition state structures and the adsorbed molecules structures on the surfaces. The figure shows the electronic activation energy obtained in the CI-NEB calculation for the direct and reverse reactions. We also calculated the activation energy in the room temperature, according to the Eq. (11). The computed values for the direct reactions, in the room temperature, on the MgO(001) surface were 0.41 kcal mol<sup>-1</sup> for the hydrogen sulfide molecule, 1.46 kcal mol<sup>-1</sup> for the ethanethiol molecule and 70.46 kcal mol<sup>-1</sup> for the methylthiomethane molecule. For the dissociation reactions on the Zn-doped MgO(001) surface, the calculated activation energy for the water, hydrogen sulfide, ethanethiol, ethanol and methylthiomethane molecules were 0.50 kcal mol<sup>-1</sup>, 0.73 kcal mol<sup>-1</sup>, 0.97 kcal mol<sup>-1</sup>, 1.13 kcal mol<sup>-1</sup> and 67.17 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively, (Table 2).

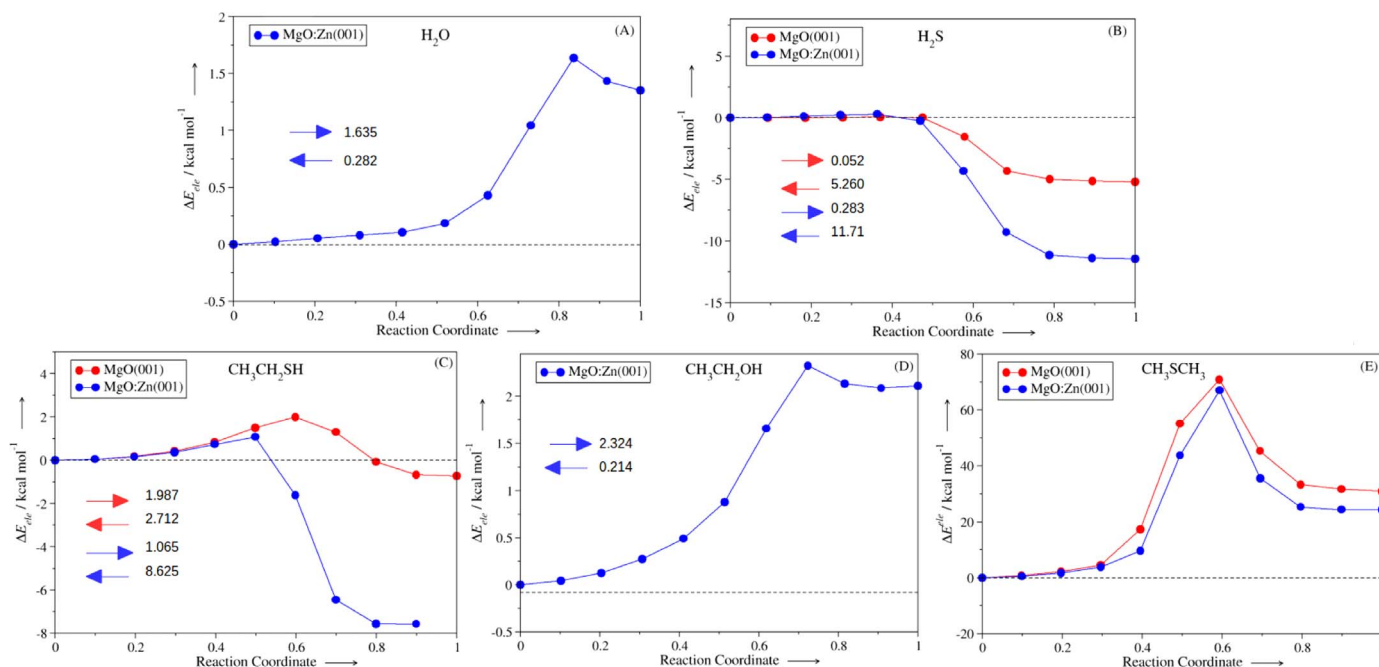
We also calculated the rate constants for the dissociation reactions

at room temperature. The rate constant for the dissociation process of the CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecule is much higher than the rate constant for the dissociation process of the other molecules. This happens because of its high reaction barrier compared to the reaction barrier of the other molecules. The rate constant for the dissociation process of H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH on both surfaces and H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH in the Zn-doped MgO(001) surface are very large because the reaction barriers are too low, the highest barrier is 1.46 kcal mol<sup>-1</sup>. The calculated rate constants are shown in Table 2. Since the calculated barriers for the H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH molecules are within the error of the method, we cannot say quantitatively whether the Zn-doped MgO(001) surface presents a much better catalytic activity than the MgO(001) surface for dissociation of these molecules. However, the results for the CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecule demonstrates that the Zn-doped MgO(001) surface has a slightly better catalytic activity than the MgO(001) surface for the dissociation of this molecule.

The calculated imaginary frequency for the transition states found in the dissociation processes of the H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecules in the MgO(001) surface has a wavenumber of 197.31i cm<sup>-1</sup>, 647.83i cm<sup>-1</sup> and 415.12i cm<sup>-1</sup>, respectively. The imaginary frequency of the transition states for the H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH molecules correspond to the nucleus movement of S and H atoms in order to break the S–H bond. In the case of the CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH molecule, in the transition states, the S–CH<sub>3</sub> bond is already broken and then there is an imaginary frequency corresponding to the nucleus movement of S and C atoms in order to form the CH<sub>3</sub>S–Mg and CH<sub>3</sub>–O bonds.

For the dissociation process of the molecules in the Zn-doped MgO(001) surface, the calculated imaginary frequency for the transition states has a wavenumber of 407.68i cm<sup>-1</sup>, 199.19i cm<sup>-1</sup>, 453.99i cm<sup>-1</sup>, 363.54i cm<sup>-1</sup> and 446.36i cm<sup>-1</sup> for the H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> molecules, respectively. In this case, the imaginary frequency of the transition states for the H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH molecules also correspond to the nucleus movement S and H atoms in order to break the S–H bond as well as the H<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH molecules, and, for the CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH molecule, this frequency corresponds to the nucleus movement S and C atoms in order to form the CH<sub>3</sub>S–Zn and CH<sub>3</sub>–O bonds.





**Fig. 7.** Calculated minimum energy path (MEP) for the dissociation reactions. (A) water molecule, (B) hydrogen sulfide molecule, (C) ethanethiol molecule, (D) ethanol molecule and (E) methylthiomethane molecule. The relative energy corresponds to the energy difference between the image-step and the reactants (in each elementary reaction the energy of the reactants was considered zero). The electronic activation energies are in  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

**Table 2**

Activation energies,  $E_a(T)$ , ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) and calculated rate constants,  $k(T)$ , ( $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) for the dissociation reactions at room temperature.

Molecule	MgO(001)		Zn-doped MgO(001)	
	$E_a(T)$	$k(T)$	$E_a(T)$	$k(T)$
$\text{H}_2\text{O}$	–	–	0.50	$3.4 \times 10^{36}$
$\text{H}_2\text{S}$	0.41	$1.4 \times 10^{36}$	0.73	$2.4 \times 10^{35}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	–	–	1.13	$1.8 \times 10^{36}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	1.46	$5.8 \times 10^{36}$	0.97	$3.2 \times 10^{36}$
$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	70.46	$4.7 \times 10^{-15}$	67.17	$7.7 \times 10^{-12}$

## 5. Conclusions

Density functional theory calculations were performed to investigate the effect of the insertion of the Zn dopant metal on the reactivity and catalytic activity of the MgO(001) surface towards the molecular adsorption and the dissociation reactions of the following molecules:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  and  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ .

The electronic analysis showed that Zn atoms altered the reactivity of the surface locally, which is mainly restricted to its first coordination shell. The structural analysis of the products of the adsorption reaction showed that the oxygen containing molecules tend to be more attracted to the surface than sulfur containing molecules. In the second step, the adsorbed molecules dissociate on both surfaces, except for the water and ethanol molecules which do not dissociate on the MgO(001) surface. The insertion of the Zn dopant atom increases the reactivity of the surface causing the dissociation of both molecules.

The adsorption of the ethanol molecule presented the highest equilibrium temperature for both surfaces and the adsorption of the  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  molecules presented the lowest equilibrium temperature values for MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces, respectively. The orders of the desorption facility  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_3\text{SCH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{SCH}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  can be estimated for the MgO(001) and Zn-doped MgO(001) surfaces, respectively. The Gibbs free energy variation of the dissociation process of the  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  and  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  molecules on the pure MgO surface were positive in all

temperature range. On the other hand, the dissociation reaction of the  $\text{H}_2\text{S}$  molecule was spontaneous until 148.7 °C. In the case of the Zn-doped MgO(001) surface, the dissociation reaction of the  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  molecule was spontaneous in all the examined temperature range, as well as the dissociation reaction of the  $\text{H}_2\text{S}$  molecule until 349.7 °C, for other molecules the process was not spontaneous in all temperature range.

The rate constant for the dissociation process, at room temperature, of the  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  molecule is much higher than the rate constant for other molecules in both surfaces, this occurs because of its high reaction barriers. Therefore, the Zn-doped MgO(001) surface has a better catalytic activity than the MgO(001) surface for the dissociation of this molecule. For the others molecules, the rate constants of the dissociation reaction are very large because the reaction barriers are low. Since the calculated barriers for the  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  molecules are within the error of the method, we cannot say quantitatively whether the Zn-doped MgO(001) surface presents a better catalytic activity than the MgO(001) surface for dissociation of these molecules. Moreover, the intermediates formed on the Zn-doped MgO(001) surface are more stable than the ones formed on the MgO(001) surface.

## Acknowledgements

This work has been supported by CAPES (fellowship for CGF, SRT, CVS, BGF, FJFSH), CNPq (research grant for AAL and RD) (477706/2013-4), FAPEMIG (CEX PPM-00749/15), Brazilian agencies and the enterprise PETROBRAS S/A (CENPES) (SAP 4600486277). We also acknowledge the CENAPAD-SP computational center for the use of its facilities by performed calculations.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2017.03.006>.

## References

- [1] D.G. Costa, A.B. Rocha, W.F. Souza, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitão, Structural and

- energetic analysis of  $Mg_xM_{1-x}(OH)_2$  ( $M=Zn, Cu$  or  $Ca$ ) brucite-like compounds by DFT calculations, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10681–10687.
- [2] O.D. Pavel, D. Tichit, I.-C. Marcu, Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides, *Appl. Clay Sci.* 61 (2012) 52–58.
- [3] J.A. Rodriguez, M. Peréz, T. Jirsak, L. González, A. Maiti, J.Z. Larese, Deno, reactions on MgO(001),  $Zn_xMg_{1-x}O(001)$ ,  $Cr_xMg_{1-x}O(001)$  and  $Cr_2O_3(0001)$ : correlation between electronic and chemical properties of mixed-metal oxides, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5497–5505. <http://dx.doi.org/10.1021/jp010633f>.
- [4] M. Zdražil, MgO-supported Mo, CoMo and NiMo sulfidehydrotreating catalysts, *Catal. Today* 86 (2003) 151–171.
- [5] A. Wander, L.J. Bush, N.M. Harrison, Stability of rocksalt polar surfaces: an *ab initio* study of MgO(111) and NiO(111), *Phys. Rev. B* 68 (2003) 2334051–2334053. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.233405>.
- [6] R.S. Alvim, J. Itamar Borges, D.G. Costa, A.A. Leitão, Density-functional theory simulation of the dissociative chemisorption of water molecules on the MgO(001) surface, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 738–744.
- [7] R.S. Alvim, V.S. Vaiss, A.A. Leitão, J. Itamar Borges, Hydrolysis of a VX-like organophosphorus compound through dissociative chemisorption on the MgO(001) surface, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 20791–20801.
- [8] A.M. Ferrari, G. Pacchioni, Electronic structure of F and V centers on the MgO surface, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 17010–17018.
- [9] S. Siculo, J. Sauer, Interaction of CO with electron-rich defects on MgO(100), *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 8365–8373. <http://dx.doi.org/10.1021/jp402546k>.
- [10] F. Stavale, X. Shao, N. Nilius, H.-J. Freund, S. Prada, L. Giordano, G. Pacchioni, Donor characteristics of transition-metal-doped oxides: Cr-doped MgO versus Mo-doped CaO, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 11380–11383.
- [11] N. Sarmadian, R. Saniz, D. Lamoen, B. Partoens, Influence of Al concentration on the optoelectronic properties of Al-doped MgO, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 205129. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.205129>.
- [12] H. Lee, Y. Taufiq-Yap, M. Hussein, R. Yunus, Transesterification of jatropha oil methanol over Mg-Zn mixed metal oxides catalysts, *Energy* 49 (2013) 12–18.
- [13] U. Sharma, P. Jeevanandam, Synthesis of  $Zn^{2+}$ -doped MgO nanoparticles using substituted brucite precursors and studies on their optical properties, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 75 (2015) 635–648. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-015-3734-0>.
- [14] T. Ohira, M. Kawamura, M. Fukuda, K. Alvarez, B. Özkal, O. Yamamoto, Extension of the optical absorption range in Zn-Doped MgO powders and its effect on antibacterial activity, *JMEPEG* 19 (2010) 374–379.
- [15] J.J. Woodford, C.M. Parlett, J.-P. Daquinha, G. Cibir, A. Dent, J. Montero, K. Wilson, A.F. Lee, Identifying the active phase in Cs-promoted MgO nanocatalysts for triglyceride transesterification, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 73–80.
- [16] I.A. Pašiti, N.V. Skorodumova, Structural, electronic, magnetic and chemical properties of B-, C- and N-doped MgO(001) surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 426–435. <http://dx.doi.org/10.1039/c5cp05831g>.
- [17] J.A. Rodriguez, A. Maiti, Adsorption and decomposition of  $H_2S$  on MgO(100), NiMgO(100), and ZnO(0001) surfaces: a first-principles density functional study, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3630–3638. <http://dx.doi.org/10.1021/jp000011e>.
- [18] X. Zhao, F. Zhang, S. Xu, D.G. Evans, X. Duan, From layered double hydroxides to zno-based mixed metal oxides by thermal decomposition: transformation mechanism and UV-blocking properties of the product, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3933–3942. <http://dx.doi.org/10.1021/cm100383d>.
- [19] D.L. Carvalho, R.R. de Avillez, M.T. Rodrigues, L.E. Borges, L.G. Appel, Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol, *Appl. Catal. A: Gen.* 415–416 (2012) 96–100.
- [20] J. Shen, M. Tu, C. Hu, Structural and surface acid/base properties of hydrotalcite-derived MgAlO oxides calcined at varying temperatures, *J. Solid State Chem.* 137 (1998) 295–301.
- [21] P. Yin, L. Chen, Z. Wang, R. Qu, S.R. Xiguang Liu, Production of biodiesel by esterification of oleic acid with ethanol over organophosphonic acid-functionalized silica, *Bioresour. Technol.* 110 (2012) 258–263.
- [22] A. Javidialesaadi, S. Raeissi, Production of biodiesel by esterification of oleic acid with ethanol over organophosphonic acid-functionalized silica, *APCBEE Procedia* 5 (2013) 474–478.
- [23] S. Yan, S.O. Salley, K.S. Ng, Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 353 (2009) 203–212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.053>.
- [24] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 395502–395521. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [25] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871.
- [26] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138.
- [27] G. Makov, M.C. Payne, Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations, *J. Phys. Chem. B* 51 (1995) 4014–4022.
- [28] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244–13249.
- [29] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 24937–24944.
- [30] R.M. Hazen, Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase, *Am. Mineral.* 61 (1976) 266–271.
- [31] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, *Comput. Mater. Sci.* 36 (2006) 354–360. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.04.010>.
- [32] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Oxford University Press, USA, 1990.
- [33] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Greens-function approach to linear response in solids, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 1861–1864.
- [34] S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515–562.
- [35] V.S. Vaiss, R.A. Berg, A.R. Ferreira, J. Itamar Borges, A.A.L. Leitão, Theoretical study of the reaction between HF molecules and hydroxyl layers of Mg(OH)<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 6494–6499. <http://dx.doi.org/10.1021/jp810047d>.
- [36] D.G. Costa, R. Diniz, W.F. Souza, S.S.X. Chiaro, A.A. Leitão, Structural model proposition and thermodynamic and vibrational analysis of hydrotalcite-like compounds by DFT calculations, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14133–14140.
- [37] S.R. Tavares, V.S. Vaiss, F. Wypych, A.A. Leitão, Similarities between zinc hydroxide chloride monohydrate and its dehydrated form: a theoretical study of their structures and anionic exchange properties, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 19106–19113. <http://dx.doi.org/10.1021/jp504051z>.
- [38] P.I.R. Moraes, S.R. Tavares, V.S. Vaiss, A.A. Leitão, *Ab initio* study of layered double hydroxides containing iron and its potential use as fertilizer, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 9965–9974. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01893>.
- [39] G. Henkelman, H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* 113 (22) (2000) 9978–9985.
- [40] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 113 (22) (2000) 9901–9904.
- [41] H. Eyring, The activated complex in chemical reactions, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 107–115. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1749604>.
- [42] A. Pimentel, W.A. Payne, F.L. Nesbitt, R.J. Cody, L.J. Stief, Rate constant for the reaction  $H+C_2H_5$  at  $T=150-295$  K, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 7204–7210. <http://dx.doi.org/10.1021/jp040204s>.
- [43] M.C.L. Scalfaferrri, A.S. Pimentel, Theoretical study of the reaction of hydrogen sulfide with nitrate radical, *Chem. Phys. Lett.* 470 (2009) 203–209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2009.01.070>.
- [44] K.J. Devi, A.K. Chandra, Kinetics and thermochemistry of the gas-phase reactions of 4-ethylpyridine with OH radical: a DFT study, *Comput. Theor. Chem.* 965 (2011) 268–274. <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2010.12.015>.
- [45] Y. Liu, S.P. Sander, Rate constant for the OH+CO reaction at low temperatures, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 10060–10066. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b07220>.
- [46] M.A. Saqlain, A. Hussain, D.M. Siddiq, O. Leenaerts, A.A. Leitão, DFT study of synergistic catalysis of the water-gas-shift reaction on Cu-Au bimetallic surfaces, *ChemCatChem* 8 (2016) 1–11. <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201501312>.
- [47] P.W. Atkins (Ed.) *Physical Chemistry* 5th Edition, Oxford University Press, Tokio, 1994.