

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

Márcio Francisco dos Santos

Estabilização e migração de elementos metálicos suportados em magadiita

Juiz de Fora

2022

Márcio Francisco dos Santos

Estabilização e migração de elementos metálicos suportados em magadiita

Dissertação apresentada ao Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora

2022

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Márcio Francisco dos.

Estabilização e migração de elementos metálicos suportados em magadiita  
/ Márcio Francisco dos Santos. – 2022.

52 f. : il.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto  
de Ciências Exatas. Pós-graduação em Química, 2022.

1. DFT. 2. Catálise Heterogênea. 3. Silicatos lamelares. 4. Átomo  
único. I. Leitão, Alexandre Amaral. II Título.

Márcio Francisco dos Santos

**Estabilização e migração de elementos metálicos suportados em magadiita**

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

Aprovada em 31 de maio de 2022.

BANCA EXAMINADORA

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

Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Heitor Avelino de Abreu**

Universidade Federal de Minas Gerais

**Prof. Dr. Hélio Ferreira dos Santos**

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 23/05/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Helio Ferreira dos Santos, Professor(a)**, em 31/05/2022, às 16:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Usuário Externo**, em 31/05/2022, às 16:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Amaral Leitao, Professor(a)**, em 31/05/2022, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Uffj ([www2.uffj.br/SEI](http://www2.uffj.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0798448** e o código CRC **4AE2D85D**.

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao meu pai, Francisco, e à minha mãe, Nirene, por terem me dado a vida.

À Letícia S. F. Lopes, uma grande amiga, por sempre me incentivar e por me mostrar que essa busca infinita pelo conhecimento, a qual chamamos estudar, vale a pena.

Ao Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão por me receber no seu grupo de pesquisa, pela confiança, pela oportunidade, pelo profissionalismo e por seu trabalho como orientador.

Aos membros do Grupo de Físico-química de Sólidos e Interfaces, pelas inúmeras contribuições, tanto no campo científico quanto fora dele. Em especial à Bruna, pelas incontáveis horas de reunião no Google Meet, dezenas (talvez centenas) de mensagens e e-mails trocados, sempre buscando a melhor forma de me ajudar.

A todos os professores que fizeram parte da minha trajetória acadêmica. Estejam certos de que parte desse trabalho devo à vocês. Em especial à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanessa e ao meu grande amigo Prof. Dr. Aquiles, os melhores professores de física que eu conheço. O profissionalismo, dedicação, comprometimento e competência de vocês me inspiram! Espero ser para os meus alunos, o exemplo que vocês são para mim.

Ao Prof. Dr. Ricardo e Prof. Dr. Leandro por aquela conversa no laboratório de combustão e propulsão do Instituto Nacional de pesquisas espaciais – LCP-INPE. Fez-me enveredar pela físico-química, e tenho certeza que trilhei o caminho certo.

Agradeço a todos os amigos e colegas do curso de química do Instituto Federal em Barbacena, pelo incentivo, confiança, por acreditarem na minha capacidade de fazer uma pós graduação e pelas cachaças.

Agradeço também à Universidade Federal de Juiz de Fora, pela oportunidade do mestrado. À CAPES pela bolsa de estudos e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais.

E por fim, agradeço a mim mesmo por não ter desistido dessa presepada de querer me dar bem na vida por meio dos estudos.

"A ciência está longe de ser um instrumento perfeito de conhecimento. É apenas o melhor que temos". (SAGAN, 2006, p. 45)

## RESUMO

O conceito de catálise por um único átomo (single-atom catalysts) origina-se com a nanociência, em que o refinamento das técnicas de síntese reduzem as dimensões das fases catalíticas e, portanto, seus sítios ativos, para um único átomo disperso na superfície do material suporte. Além disso, a atividade catalítica encontra-se criticamente relacionada às dimensões das fases, cuja ordem de grandeza é em escala nanométrica. O comportamento de muitos materiais nessa escala, é diferente daquele apresentado quando a estrutura se torna maior. Nesse contexto, a magadiita, um silicato lamelar amplamente empregado em processos de adsorção, troca iônica e catálise heterogênea, se torna interessante como um possível suporte em catalisadores de átomo único. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo simular modelos *single-atom* de metais nobres suportados em superfície de magadiitas ácidas, chamados aqui de M/H-Magadiita (M = Ag, Au, Pt, Pd), para avaliar sua capacidade de migração e estabilização em diferentes sítios e seus respectivos potenciais catalíticos. Foram realizados cálculos computacionais *ab initio* usando o pacote QUANTUM-ESPRESSO. Os cálculos foram baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), e utiliza um conjunto de bases dado por ondas planas e condições de contorno periódicas. O funcional de troca e correlação foi do tipo GGA-PBE, e pseudopotenciais do tipo Vanderbilt Ultrasoft. O vácuo, a energia cinética de corte e a amostragem de pontos-k foram 19 Å, 55 Ry e 2x2x1, respectivamente. Foram analisadas os elementos metálicos em diferentes sítios de deposição na H-Magadiita. Um levantamento energético identificou dois sítios para os sistemas Au/H-Magadiita e Ag/H-Magadiita: na superfície e na cavidade, com diferença energética de 36,08 e 38,54 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente. Por outro lado, três sítios (cavidade, superfície e borda) foram observados para a Pd/H-Magadiita e Pt/H-Magadiita, e variação de energia de 9,10 e 15,15 kcal mol<sup>-1</sup>. As barreiras energéticas de migração dos modelos Ag/H-Magadiita, Au/H-Magadiita e Pd/H-Magadiita foram inferiores a 5,00 kcal mol<sup>-1</sup>, dando indícios de que haveria sinterização dos metais após a dispersão na superfície. As estruturas Pt/H-magadiita da cavidade, no entanto, apresentaram uma barreira de migração de 51,00 kcal mol<sup>-1</sup>, se tornando o mais promissor dentre os modelos estudados.

Palavras-chave: DFT. Catálise Heterogênea. Silicatos lamelares. Átomo único.



## ABSTRACT

The concept of single-atom catalysts originated in nanoscience, where the refinement of the synthesis techniques of these devices reduce the dimensions of the active sites to a single atom dispersed on the surface of the support material. In addition, the catalytic activity is critically related to the dimensions of the sites, whose order of magnitude is on the nanometer scale. The behavior of many materials at this scale, is different from that presented when the structure becomes larger. In this context, magadiite, a lamellar silicate widely used in adsorption processes, ion exchange and heterogeneous catalysis, becomes interesting as a possible support in single atom catalysts. Therefore, this work aimed to simulate single-atom models of noble metals supported on acid magadiite surfaces, called here M/H-Magadiite (M = Ag, Au, Pt, Pd), to evaluate their migration and stabilization capacity in different sites and their respective catalytic potentials. Ab initio computational calculations were performed using the QUANTUM-ESPRESSO package. The calculations were based on density functional theory (DFT), and uses a basis set given by plane waves and periodic boundary conditions. The exchange and correlation functional was of the GGA-PBE type, and pseudopotentials of the Vanderbilt Ultrasoft type. The vacuum, the shear kinetic energy, and k-point sampling were 19 Å, 55 Ry, and 2x2x1, respectively. Metal elements were analyzed at different at the deposition sites in H-Magadiite. An energy survey identified two sites for the Au/H-Magadiite and Ag/H-Magadiite systems: on the surface and in the cavity, with energy difference of 36.08 and 38.54 kcal mol<sup>-1</sup> respectively. On the other hand, three sites (cavity, surface, and edge) were observed for Pd/H-Magadiite and Pt/H-Magadiite, and energy variation of 9.10 and 15.15 kcal mol<sup>-1</sup>. As for the reaction path calculation, the migration energy barrier of the Ag/H-Magadiite, Au/H-Magadiite, and Pd/H-Magadiite models were less than 5.00 kcal mol<sup>-1</sup>, giving indications of metal sintering. The Pt/H-magadiite cavity structures, however, showed a migration barrier of 51.00 kcal mol<sup>-1</sup>, becoming the most promising among the models studied.

Keywords: DFT. Heterogeneous catalysis. Lamellar silicates. Single atom.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação de um modelo <i>single-atom</i> . . . . .	13
Figura 2 – Relação entre a atividade catalítica e o tamanho do sítio ativo . . . . .	14
Figura 3 – Comparação entre uma nanopartícula, um <i>cluster</i> e um <i>single-atom</i> . . . . .	15
Figura 4 – Representação estrutural de um sólido lamelar . . . . .	15
Figura 5 – Esquema da H-magadiita à esquerda e da Na-magadiita à direita. . . . .	16
Figura 6 – Estrutura da Na-magadiita . . . . .	18
Figura 7 – Rede de Bravais . . . . .	25
Figura 8 – Periodicidade do potencial $U(r)$ em uma rede de Bravais . . . . .	26
Figura 9 – Representação da superfície de fluxo zero (a) e divisa entre átomos de Bader (b) . . . . .	28
Figura 10 – Esquema do método NEB . . . . .	30
Figura 11 – Zona de Brillouin da rede monoclinica centrada . . . . .	31
Figura 12 – Construção da superfície . . . . .	33
Figura 13 – Operação de simetria na estrutura da H-magadiita . . . . .	34
Figura 14 – Identificação dos sítios testados . . . . .	34
Figura 15 – Identificação das regiões de estabilização do metal . . . . .	35
Figura 16 – Distribuição de energias e caracterização dos sítios mais estáveis para os sistemas M/H-magadiita. . . . .	36
Figura 17 – Distribuição de energias e caracterização dos sítios mais estáveis para os sistemas M/H-magadiita . . . . .	38
Figura 18 – Estruturas de bandas da H-magadiita . . . . .	41
Figura 19 – Estruturas de bandas dos sistemas Ag e Au/H-magadiita . . . . .	41
Figura 20 – Estruturas de bandas dos sistemas Pd e Pt/H-magadiita . . . . .	42
Figura 21 – Densidades de estados projetada para a H-magadiita . . . . .	43
Figura 22 – Densidades de estados projetada para Ag e Au/H-magadiita . . . . .	43
Figura 23 – Densidades de estados projetada para Pd e Pt/H-magadiita . . . . .	44
Figura 24 – Barreiras de migração entre imagens periódicas . . . . .	45
Figura 25 – Energias de inserção do metal na cavidade . . . . .	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais modelos propostos para a magadiita . . . . .	17
Tabela 2 – Parâmetros de rede da magadiita sódica . . . . .	19
Tabela 3 – Comprimento de ligação entre os metais e oxigênios . . . . .	39
Tabela 4 – Variação nas cargas de Bader . . . . .	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABO	Aproximação de Born-Oppenheimer
CI-NEB	climbing image - nudged elastic band
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DOS	Densidade de Estados
DQ-UFJF	Departamento de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora
DRX	Difração de Raios-X
FBZ	Primeira Zona de Brillouin
GFQSI	Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
GLP	Licença Pública Geral
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
HSL	Hidroxissais
LDA	Aproximação de Densidade Local
MEP	Caminho de Menor Energia
MMT	Montmorilonitas
NEB	Nudged Elastic Band
NP	Nanopartículas
PBE-GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado - Perdew-Burke-Ernzerhof
PDF	Função de Distribuição em Pares
pDOS	Densidade de Estados Projetada
PES	Superfície de Energia Potencial
PP	pseudopotencial
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAC's	Catalisadores de Átomo Único
TiP	Fosfato de Titânio
ZrP	Fosfato de Zircônio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>11</b>
1.1	CATÁLISE . . . . .	11
1.2	CATÁLISE HOMOGÊNEA . . . . .	12
1.3	CATÁLISE HETEROGÊNEA . . . . .	12
1.4	CATÁLISE POR ÁTOMO ÚNICO . . . . .	13
1.5	MATERIAIS LAMELARES . . . . .	15
1.6	MAGADIITA . . . . .	16
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> . . . . .	<b>20</b>
2.1	OBJETIVO GERAL . . . . .	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS . . . . .	20
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> . . . . .	<b>21</b>
3.1	MECÂNICA QUÂNTICA . . . . .	21
3.2	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER . . . . .	21
3.3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE . . . . .	22
<b>3.3.1</b>	<b>Cálculo com spin polarizado</b> . . . . .	<b>24</b>
3.4	TEOREMA DE BLOCH . . . . .	24
3.5	APROXIMAÇÃO DE PSEUDOPOTENCIAL . . . . .	26
3.6	CARGAS DE BADER . . . . .	27
3.7	DENSIDADE DE ESTADOS E ESTRUTURA DE BANDAS . . . . .	28
3.8	MÉTDODO CI-NEB . . . . .	29
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> . . . . .	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> . . . . .	<b>33</b>
5.1	CONSTRUÇÃO DOS MODELOS . . . . .	33
5.2	OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIAS . . . . .	35
5.3	DENSIDADE DE CARGAS . . . . .	37
5.4	CARGAS DE BADER . . . . .	39
5.5	ESTRUTURA DE BANDAS . . . . .	40
5.6	DENSIDADE DE ESTADOS . . . . .	42
5.7	BARREIRAS DE MIGRAÇÃO . . . . .	44
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	<b>47</b>
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios da química moderna consiste em maximizar a eficiência e minimizar custos nos processos de síntese. Nesse cenário, a catálise desempenha um papel importante, pois ela está presente em mais de 80% dos processos químicos industriais (DUPONT, 2002; GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017). Ela é uma área multidisciplinar, envolvendo cinética química, química de materiais, química de coordenação, química de sólidos e superfícies, modelagem, química teórica entre outras. Sua aplicação é bastante diversificada, sendo encontrada nos setores petroquímico, plásticos, controle ambiental, agroquímico, farmacêutico entre outros (SANTOS E. N.; LAGO, 2007).

O comércio global de catalisadores evidencia a magnitude dessa área para a indústria química. De acordo com Hu e Yip (2021) esse setor movimentou 33,9 bilhões de dólares em 2019, com projeção de crescimento anual por volta de 4,4% entre 2020 e 2027. A maioria dos catalisadores empregados são sólidos inorgânicos, constituídos por metais, óxidos de metais, estruturas suportadas, zeólitas, haletos metálicos, entre outros. Tal conjunto de materiais representa aproximadamente 75% desse mercado (CARREÑO et al., 2002; GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017).

Nesse contexto, a modelagem computacional aliada à nanociência pode assumir um protagonismo no desenvolvimento de materiais com propriedades catalíticas específicas. Dentre as várias ferramentas de química computacional, a Teoria do Funcional da Densidade – DFT (do inglês, Density Functional Theory) tem sido amplamente empregada no estudo de materiais no estado sólido. Ela demonstra razoável precisão à um custo computacional acessível, permitindo antever resultados experimentais (GAGGIOLI et al., 2019). Por outro lado, o desenvolvimento da nanociência viabiliza a síntese de materiais em escalas nanométricas.

### 1.1 CATÁLISE

A catálise é um processo relacionado à cinética de uma reação, onde a adição de uma substância química influencia na diminuição da energia de ativação, menor energia capaz de gerar uma colisão efetiva, tornando possível um novo mecanismo. O mecanismo pode ser entendido como uma série de etapas individuais que ocorrem durante a reação, as quais são denominadas processos elementares (RUSSEL, 1994).

Dentre as teorias que visam explicar os processos elementares destacam-se duas, a teoria das colisões e a teoria do estado de transição. Na primeira uma reação bimolecular ocorre durante as colisões entre os reagentes. Ela depende de três fatores básicos: taxa de colisões, percentual de moléculas com energia igual ou maior a energia de ativação e por último, do número de colisões com orientação geométrica favorável à formação de produtos (ATKINS; JONES, 2014; RUSSEL, 1994).

A teoria do estado de transição, também chamada de teoria do complexo ativado, concentra-se na maneira pela qual os átomos se rearranjam e na sequência das variações de energia potencial durante o processo. A medida que as distâncias interatômicas e ângulos de ligação se modificam, a energia potencial cresce até atingir um valor máximo. Essa configuração de átomos próxima da região de máxima energia é conhecida como complexo ativado. O arranjo de átomos que se encontra exatamente no pico da energia potencial é definido como estado de transição. Quando duas moléculas atingem essa situação, qualquer distorção nas distâncias e ângulos, pode levar à formação de produtos (ATKINS; DE PAULA, 2018; RUSSEL, 1994).

Uma das vantagens da utilização de catalisadores é o fato deles permitirem que as reações sejam realizadas em temperaturas relativamente mais baixas e em menor tempo. A consequência disso é a redução nos custos de produção (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012). De modo geral os processos catalíticos se subdividem em duas categorias: catálise homogênea e catálise heterogênea. As características de cada uma delas é descrita a seguir.

## 1.2 CATÁLISE HOMOGÊNEA

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase, possibilitando uma interação mais eficiente entre eles. Uma consequência direta dessa condição é o maior rendimento da reação. Além disso, o meio reacional ocorre em condições mais brandas, viabilizando o controle do processo. No entanto, a catálise homogênea é bastante limitada em razão das dificuldades em separar o catalisador dos produtos (RUSSEL, 1994; ATKINS; JONES, 2014).

## 1.3 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Na catálise heterogênea os reagentes e produtos se encontram em fase distinta do catalisador. Esse tipo de processo apresenta algumas vantagens como a facilidade em separar o produto do meio reacional, a possibilidade de reuso do catalisador, redução da corrosão de equipamentos e geração de resíduos (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012).

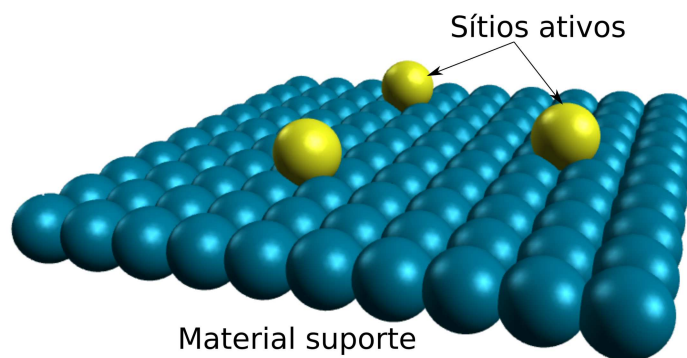
O catalisador heterogêneo dispõe de uma superfície sólida na qual as espécies químicas (átomos, moléculas ou íons) se adsorvem. Basicamente existem dois tipos de adsorção, uma relativamente fraca, denominada adsorção física ou de van der Waals, e outra mais forte, chamada de adsorção química ou quimissorção. Elas podem ser diferenciadas uma da outra pelos valores da entalpia de adsorção,  $\Delta H_{ads}$ , na física ele se encontra na faixa de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , enquanto que, na adsorção química, esse valor é da ordem de  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ATKINS; DE PAULA, 2018). Numa reação que ocorre com auxílio de um catalisador heterogêneo, é comum o processo de quimissorção. Ele acontece preferencialmente em certas regiões da superfície, as quais são denominadas sítios ativos (ATKINS; JONES, 2014; RUSSEL, 1994).

No desenvolvimento de um catalisador é desejável que ele apresente determinadas características como: elevada atividade e seletividade, reprodutibilidade, estabilidade, economia de energia, rotas sintéticas mais curtas e fácil regeneração. Nos últimos anos têm crescido o interesse por catalisadores capazes de unificar essas características, e que ao mesmo tempo estejam em consonância com os princípios da Química Verde. Nesse contexto destacam-se as pesquisas voltadas para a catálise por átomos únicos, os chamados SAC's (do inglês, single-atom catalysts) (RIO; MALHERBE, 2019; GAGGIOLI et al., 2019; HU; YIP, 2021).

#### 1.4 CATÁLISE POR ÁTOMO ÚNICO

Um catalisador de átomo único é definido como aquele em que os sítios ativos são átomos isolados, altamente dispersos sobre o material suporte, como é mostrado na Figura 1. Esse campo de pesquisa é alicerçado na nanociência, em que a evolução dos métodos experimentais permite desenvolver materiais nessa escala de grandeza (HUANG et al., 2018; WANG et al., 2019).

Figura 1 – Representação de um modelo *single-atom*



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Os SACs se distinguem dos *clusters* (pequeno aglomerado de átomos) e nanopartículas (NP) por não haver ligações metal-metal. Além disso, o tamanho das partículas metálicas é um dos fatores que determinam o desempenho catalítico (CHENG et al., 2019). Como a atividade catalítica encontra-se criticamente relacionada às dimensões dos sítios, relação mostrada na Figura 2, e o comportamento de muitos materiais é diferente conforme o tamanho da estrutura se altera, estudos nessa área têm despertado muito interesse na literatura científica (ZHANG et al., 2018).

Qiao et al. (2011) relataram a síntese de um catalisador de átomo único constituído por platina suportada na superfície de óxido de ferro. Esses autores reportaram ainda uma alta estabilidade, seletividade e atividade para oxidação de CO (monóxido de carbono) e oxidação inicial de CO em H<sub>2</sub> (gás hidrogênio).



Outro exemplo descrito na literatura é o ouro, que encontra-se entre os metais mais nobres e por isso muito pouco reativo. Ele apresenta pouca ou nenhuma atividade sob a forma metálica, mas quando é utilizado na forma *single-atom* demonstra atividade catalítica apreciável. A explicação para esse comportamento se deve a diversas propriedades físico-químicas, como a energia de superfície e surgimento de novos estados eletrônicos, que se modificam à medida que o tamanho das partículas é reduzido (FERREIRA; RANGEL, 2009; QIAO et al., 2011).

Figura 2 – Relação entre a atividade catalítica e o tamanho do sítio ativo



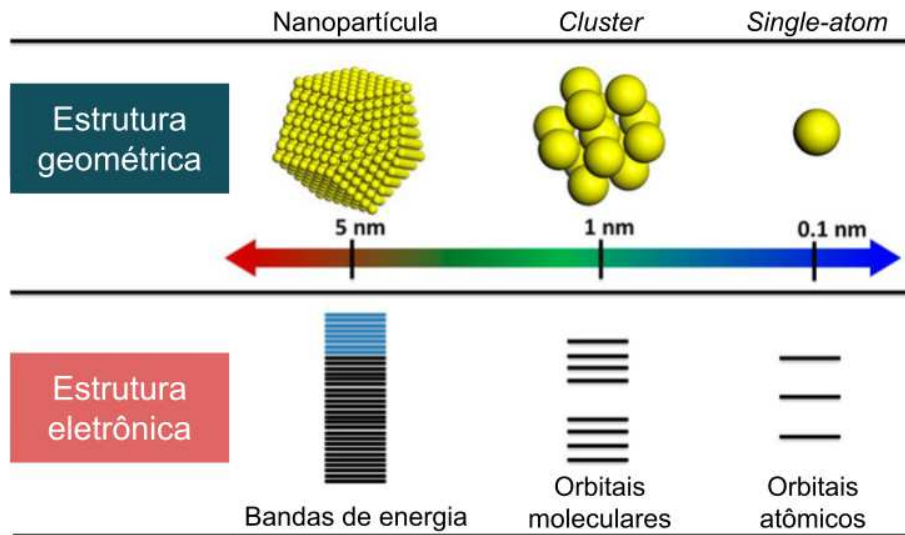
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Uma comparação entre as estruturas geométricas e eletrônicas de uma nanopartícula, um *cluster* e um *single-atom* pode ser vista na Figura 3. Nela pode ser observado que a estrutura eletrônica se modifica consideravelmente a medida que há uma diminuição no tamanho do sítio ativo. Em um *single-atom* as propriedades são originadas nos orbitais atômicos, em um *cluster* tem origem em orbitais moleculares, e por fim, em uma nanopartícula ou estruturas maiores, as propriedades derivam da estrutura de bandas do material. Essas propriedades geométricas e eletrônicas únicas provocam alterações significativas nas interações entre os reagentes, intermediários e produtos, tendo por consequência uma maior atividade e/ou seletividade (LIU; CORMA, 2018; QIAO et al., 2011).

Um dos problemas que afeta a catálise heterogênea por metais dispersos é a sinterização, processo físico irreversível que provoca a redução da área catalítica efetiva. Essa redução é decorrente do crescimento de cristalitos metálicos em catalisadores suportados, ou pela diminuição da área em catalisadores mássicos (SILVA; ZOTIN et al., 2012). A sinterização pode ocasionar efeitos nefastos aos SAC's, visto que, como discutido nos

parágrafos anteriores, a atividade catalítica de alguns metais mudam drasticamente quando eles passam de uma situação de *single-atom* para um *cluster* ou nanopartícula.

Figura 3 – Comparação entre uma nanopartícula, um *cluster* e um *single-atom*

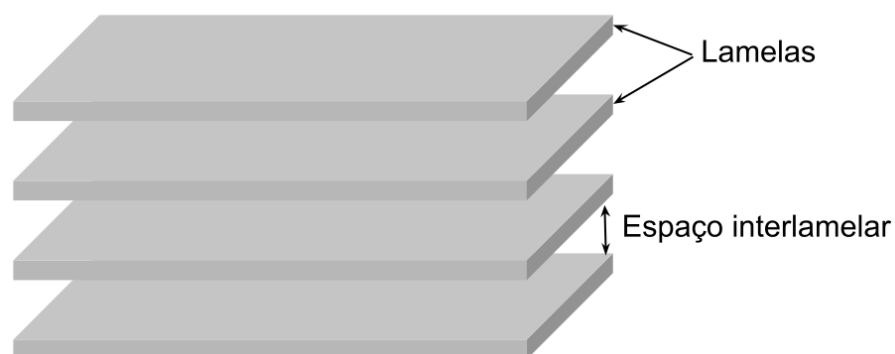


Fonte: Adaptado de (LIU; CORMA, 2018)

## 1.5 MATERIAIS LAMELARES

Os sólidos lamelares são estruturas cristalinas, cujo crescimento estrutural ocorre preferencialmente em duas direções espaciais, formando camadas bidimensionais (2D). Estes materiais se caracterizam por formarem arranjos tridimensionais (3D) através da sobreposição das lamelas (MOURA, 2008; PIRES, 2010). Na Figura 4 é mostrado uma representação de um sólido lamelar. Tais compostos podem ser encontrados livremente na natureza, bem como sintetizados em laboratório (SUPERTI et al., 2007).

Figura 4 – Representação estrutural de um sólido lamelar



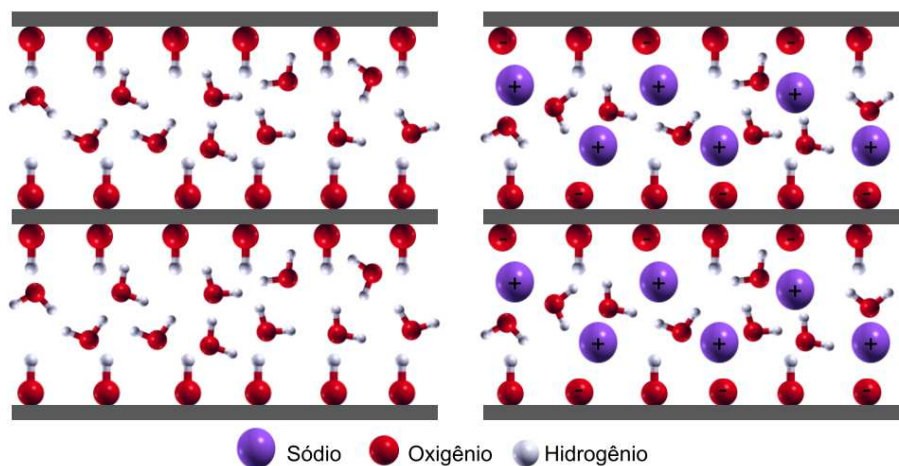
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

O grupo dos sólidos lamelares é bastante amplo, englobando diversos materiais como os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), os hidróxissais (HSL), as montmorilonitas (MMT), os fosfatos de zircônio e titânio (ZrP/TiP) e os silicatos. Os silicatos é um grupo de materiais promissores para aplicações em catálise heterogênea, por serem muito versáteis (BRENN; SCHWIEGER; WUTTIG, 1999; SUPERTI et al., 2007). A estrutura elementar dos silicatos é constituída por átomos de silício tetracoordenado com oxigênios  $[\text{SiO}_4]$ , formando conformações muito estáveis. A disposição geométrica destes tetraedros, no processo de polimerização, define o tipo de composto que será formado (FERNANDES, 2017). Fazem parte desse conjunto de materiais a kanemita, makatita, magadiita, RUB-18 e a keniaita (JOHNSON, 2005). O objeto de estudo deste trabalho é a magadiita, e ela será descrita mais detalhadamente na próxima subseção.

## 1.6 MAGADIITA

A magadiita foi descrita pela primeira vez em 1967 por Eugster, tendo sido encontrada no lago Magadi, Quênia, de onde deriva seu nome (EUGSTER, 1967). Este lago está localizado no vale da grande fenda africana, uma região de afastamento das placas tectônicas asiática e africana, tornando-o exposto a processos físico-químicos, possibilitando a formação deste mineral (SUPERTI et al., 2007). Ela pode ser encontrada na forma sódica (Na-magadiita), ou ácida (H-magadiita). Essas duas configurações estão representadas esquematicamente na Figura 5 onde, à direita temos uma ilustração da Na-magadiita, e à esquerda é mostrado a magadiita ácida.

Figura 5 – Esquema da H-magadiita à esquerda e da Na-magadiita à direita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Na forma sódica, ela constituída por camadas de silicatos com carga negativa, contrabalanceadas por íons sódio na região interlamelar, mostrado na figura (Figura 5)

como uma esfera de cor roxa com sinal de positivo (+) inscrito. A fórmula química proposta inicialmente para ela foi:  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Em meio ácido, temos a substituição dos íons sódio ( $\text{Na}^+$ ) por prótons ( $\text{H}^+$ ). Na figura 5 esses prótons se encontram ligados aos oxigênios da lamela (oxigênios com carga negativa na representação da Na-magadiita). Inicialmente ela foi reportada com a composição  $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{30} \cdot 4-12\text{H}_2\text{O}$  (BRINDLEY, 1969; LAGALY; BENEKE; WEISS, 1975).

Ao longo do tempo, diversos modelos foram propostos para tentar elucidar a estrutura da magadiita, e uma síntese contendo a evolução desses trabalhos é mostrada na Tabela 1. Nela é apresentada os principais autores, fórmula mínima, espaçamento basal ( $E_b$ ) e a relação entre grupos silanois ( $Q_3$ ) e siloxanos ( $Q_4$ ) que formam a lamela.

Tabela 1 – Principais modelos propostos para a magadiita

Autores	Fórmula	$E_b$ (Å)	Razão $Q_3:Q_4$
Rojo et. al.	$\text{H}_{5,2}\text{Si}_{14}\text{O}_{30,6} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	11,2	1:2
*Pinnavaia et. al.	$\text{X}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot (9-10)\text{H}_2\text{O}$	11,5	1:3
Brandt et. al.	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	15,6	1:2
Garcés et. al.	$8\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	15,6	1:2
Almond et. al.	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	15,6	1:3
Ide et. al.	$\text{H}_{1,7}\text{Si}_{10}\text{O}_{22} \cdot 1.44[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]$	15,0	1:1,6
Krysiak et. al.	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	13,5	1:2,5

Nota: \* Esses autores elaboraram dois modelos, um para a magadiita ácida ( $\text{X} = \text{H}$ ) e outro para sódica ( $\text{X} = \text{Na}$ )

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

O primeiro trabalho que tentou descrever a estrutura da magadiita foi reportado em 1986 por Rojo et al. (1986). Esses autores propuseram, utilizando-se de técnicas experimentais uma fórmula mínima  $\text{H}_{5,2}\text{Si}_{14}\text{O}_{30} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , com espaçamento basal de 11,2 Å e estrutura da lamela constituída por silicatos formando anéis de 4 e 6 membros.

Um segundo modelo foi publicado por Pinnavaia, Johnson e Lipsicas (1986) onde os autores utilizaram técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo de  $^{29}\text{Si}$ . Eles estabeleceram como fórmula mínima para H-magadiita e Na-magadiita  $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. O espaçamento basal para os materiais desidratados foram de 11,2 Å e 11,5 Å respectivamente, e o esquema de lamela semelhante ao proposto por Rojo.

Dois anos depois foram propostos mais dois modelos estruturais para a magadiita, um foi descrito por Brandt, Schwieger e Bergk (1988) no qual empregou-se técnicas de termogravimetria e difração de raios-x (DRX) obtendo como fórmula mínima para a magadiita ácida  $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  para a sódica. O espaçamento basal reportado variou entre 13,2 Å e 11,2 Å no caso da H-magadiita, e 15,6 Å a 11,5 Å para a Na-magadiita. Os autores sugeriram um esquema de lamela composto por folha

tripla de silicatos, formadas por anéis de 4 e 8 membros.

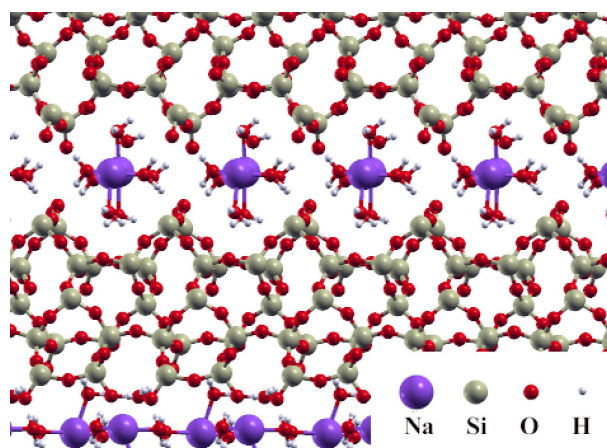
O outro modelo relatado em 1988 foi descrito por Garcés et al. (1988) onde aliou técnicas de RMN, DRX e espectroscopia no infravermelho para propor uma estrutura. Em suas análises, o autor concluiu que o esquema de lamela da magadiita é formado por anéis duplos pentílicos. Deste trabalho, originou-se um arquivo CIF (do inglês, Crystallographic Information File) cuja fórmula reduzida proposta foi  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ .

O quinto modelo proposto para a magadiita foi reportado por Almond, Harris e Graham (1994) Eles empregaram técnicas de RMN bidimensional dos núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{Si}$ . Nesse modelo foi sugerido que a presença de sódio na região interlamelar provoca uma forte interação entre a água e a lamela. Esses autores propuseram como fórmula mínima para a magadiita,  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , e espaçamento basal de 15,6 Å e a estrutura formada por lamela dobrada de octossilicato.

Em 2018 foi proposto outro modelo para a magadiita, desenvolvido por Ide et al. (2018). Os autores utilizaram função de distribuição de pares de raios-X (PDF), RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{29}\text{Si}$  e DRX e obtiveram para a Na-magadiita uma estrutura triclinica com grupo espacial *P1* cuja fórmula mínima reportada é  $\text{Na}_{1,44} \text{Si}_{10}\text{O}_{22} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e parâmetros de rede:  $a = 15,75 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,930 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,365 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96,382^\circ$ ,  $\beta = 95,92^\circ$ ,  $\gamma = 96,18^\circ$ .

Um modelo mais recente da Na-magadiita, mostrado na Figura 6, estabelece que sua fórmula mínima é  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , ele foi elaborado por pesquisadores do GFQSI (Grupo de Físico Química de Sólidos e interfaces do DQ-UFJF) e da Unicamp em associação com pesquisadores da Johannes Gutenberg-Universität Mainz e da Universidade Ruhr-Bochum (KRYSIK et al., 2021). Eles propuseram uma estrutura semelhante à das RUB's, um grupo de silicatos lamelares, apresentando modificações no corte e deslocamento da lamela. (BOROWSKI; WOLF; GIES, 2002; MARLER; GIES, 2012). Os dados cristalográficos desse modelo são mostrados na Tabela 2.

Figura 6 – Estrutura da Na-magadiita



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Tabela 2 – Parâmetros de rede da magadiita sódica

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Célula cristalográfica	10,542	10,130	62,068	90,00	90,00	90,00
Célula primitiva	7,309	7,310	37,860	107,99	60,40	92,14
Fórmula mínima	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$					
Grupo espacial	$F2dd$					

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

No âmbito das aplicações, diversos estudos têm demonstrado o interesse no uso da magadiita. Fujita, Kuroda e Ogawa (2003) investigaram a adsorção de grupos álcoois por este composto. França et al. (2019) avaliaram a eficiência da Na-magadiita e K-magadiita na remoção de ranitidina, um fármaco, em corpos aquáticos, a qual mostrou resultados satisfatórios. Mokhtar, Djelad, Adjdir et al. (2018) utilizaram uma combinação de Cu-magadiita e quitosana como agente bactericida. Mostrando-se satisfatórios quando aplicado aos grupos *E. Coli* e *S. aureus*. Em outro trabalho, esses autores relatam o uso da magadiita como adsorvente de ampicilina, um antibiótico muito comercializado. De acordo com o estudo, esse material pode ser empregado em um sistema de entrega de medicamento, aumentando a eficácia na administração de remédios (MOKHTAR; DJELAD; BENGUEDDACH et al., 2018).

Outro campo em que a magadiita tem ganhado espaço, é na catálise heterogênea. Wang et al. (2019) reportaram interesse nesses compostos, descrevendo alguns mecanismos de síntese, e possíveis aplicações, sob a ótica da catálise por átomo único. No entanto, eles destacam que ainda é um desafio preparar tais catalisadores, com uma localização precisa do metal sobre o material suporte. Com base nesses argumentos apresentados, torna-se interessante realizar estudos *ab initio* empregando a superfície da magadiita como suporte para modelos *single-atom*. Com isso, torna-se possível fornecer dados teóricos que alicerçam trabalhos experimentais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é estudar modelos de metais nobres suportados em superfície de H-magadiita, os quais foram aqui chamados de M/H-Magadiita (M = Ag, Au, Pt, Pd).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

i) Análise estrutural: Construção de modelos de diferentes sítios de suportagem dos metais a fim de obter as estruturas de menor energia total para os sistemas M/H-magadiita (M = Au, Ag, Pd, Pt).

ii) Análise de interações: Para superfície da H-magadiita e os elementos metálicos nos sítios de deposição mais estáveis foram calculadas diferenças de densidade de carga, análise de Bader, levantamento das densidades de estados projetadas nos átomos (pDOS).

iii) Análise cinética: Foram calculadas as barreiras de energia envolvidas na migração de átomos de metais nobres sobre a magadiita. As migrações foram definidas como reações e serão calculadas as barreiras de reação dos processos utilizando-se do método CI-NEB para isto.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 MECÂNICA QUÂNTICA

A mecânica quântica se desenvolveu usando a função de onda  $\Psi$ , descrita na equação de Schrodinger para descrever qualquer estado quântico fundamental. A forma matemática dessa equação independente do tempo é dada a seguir:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Onde  $\hat{H}$  e  $E$  são o operador Hamiltoniano e a energia do sistema obtido, respectivamente. Do ponto de vista teórico, a equação 3.1 é uma ferramenta perfeita para extrair qualquer informação quântica, porém os casos em que ela pode ser resolvida analiticamente é limitado devido à complexidade do hamiltoniano, o qual pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (3.2)$$

Onde  $\hat{T}_n$  e  $\hat{T}_e$  são respectivamente as energias cinéticas dos núcleos e elétrons,  $\hat{V}_{ne}$  é o potencial de atração elétron-núcleo,  $\hat{V}_{ee}$  representa o termo de repulsão elétron-elétron e por fim,  $\hat{V}_{nn}$  estabelece a energia de repulsão núcleo-núcleo.

O problema da equação de Schrodinger é que, quanto maior o sistema quântico, maior é o número de variáveis a serem consideradas nos operadores. Logo, em sistemas de muitos corpos, o hamiltoniano depende de um número muito grande de coordenadas, e mesmo empregando métodos numéricos para resolvê-lo o custo computacional é proibitivo. Sendo assim, é preciso recorrer ao uso de aproximações para facilitar a obtenção de autovalores. Uma das primeiras aproximações desenvolvidas nesse sentido foi a chamada aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), descrita a seguir.

#### 3.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Para resolver o hamiltoniano de um sistema de muitos corpos (equação 3.2), a ABO, parte do pressuposto que a razão entre as massas de núcleos e elétrons é grande o suficiente (cerca de 2000 vezes) para permitir que o movimento dos núcleos sejam desconsiderados. Em outras palavras, ela considera que os elétrons se adaptam instantaneamente a qualquer posição dos núcleos. Com isso, a aproximação de Bohr-Oppenheimer permite desacoplar o movimento dos núcleos e elétrons e resolvê-los separadamente (BORN; OPPENHEIMER, 1927).

Os elétrons são considerados os responsáveis pela energia cinética do sistema e estão sujeitos à energia potencial devido às interações elétron-elétron e a energia potencial externa, devido aos núcleos. Neste esquema a energia cinética dos núcleos,  $\hat{T}_n$ , pode ser desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos,  $\hat{V}_{nn}$ , é constante, logo o hamiltoniano



eletrônico será dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.3)$$

Com a consideração dada na equação 3.3, o problema de um sistema de núcleos e elétrons é reduzido ao estudo de um conjunto de elétrons interagentes que se movem sob o efeito de um potencial externo,  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ , devido à presença dos núcleos fixos. Cabe, então, resolver a seguinte equação:

$$\hat{H}_{el}\Psi(\vec{r}) = E_{el}\Psi(\vec{r}) \quad (3.4)$$

Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer separar as funções eletrônicas e nucleares, a equação 3.4 só é resolvida facilmente para sistemas monoelétrônicos, como átomos hidrogenóides. No caso polieletrônico, resolver a equação 3.4 requer acoplamento de coordenadas eletrônicas, o que torna o cálculo bastante complexo. Desta maneira, é necessário recorrer a metodologias que tornam viável a resolução de sistemas com elétrons interagentes (FIOLHAIS et al., 2003).

### 3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Dentre os métodos computacionais mais utilizados, a DFT tem se mostrado muito eficiente para cálculos de primeiros princípios de estrutura eletrônica de materiais no estado fundamental. Essa teoria se baseia na ideia de que a energia total de um sistema, é um funcional único da densidade eletrônica, em que o mínimo desse funcional é a energia do estado fundamental do referido sistema. O arcabouço teórico que fundamenta a DFT foi descrito em um artigo de 1964 por Pierre Hohenberg e Walter Kohn, sendo alicerçado em dois teoremas (HOHENBERG; KOHN, 1964):

**Teorema 1.** *O potencial externo  $\nu(r)$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(r)$ .*

Isso quer dizer que uma vez conhecida a densidade eletrônica  $\rho(r)$ , torna-se possível calcular o potencial externo bem como a função de onda de um sistema, e dessa maneira extrair propriedades desse sistemas.

**Teorema 2.** *A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para densidade  $\rho(r)$  exata.*

O teorema 2 define que, para qualquer  $\nu(r)$ , a energia do estado fundamental exata do sistema é um mínimo global deste funcional, e a densidade  $\rho(r)$  medida para esse potencial é a densidade do estado fundamental.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn permitem utilizar a densidade eletrônica como variável básica de um sistema, contudo, eles não fornecem meios para calcular as energias. A solução foi dada por Walter Kohn e Lu Jeu Sham. No esquema Kohn-Sham, para resolver o problema de muitos corpos interagentes, troca-se o problema original por um sistema auxiliar, e isso é feito de modo que reproduza a densidade exata do estado fundamental de

um sistema de elétrons que interagem. Dessa forma obtém-se um conjunto de equações de uma partícula e não mais uma única equação de várias partículas interagentes. Para isso, os elétrons do sistema de referência devem ser imersos no potencial efetivo de Kohn-Sham. Este sistema é similar à equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, cuja diferença é a substituição do potencial de interação eletrônica pelo potencial efetivo de Kohn-Sham, descrito como:

$$\nu_{ef}^{KS}(\vec{r}) = \nu_{ext}(\rho(\vec{r})) + \nu_H(\rho(\vec{r})) + \nu_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (3.5)$$

Onde  $\nu_{ext}(\rho(\vec{r}))$  é o potencial real ao qual a molécula ou sólido está submetido,  $\nu_H(\rho(\vec{r}))$  é o potencial que fornece a interação eletrostática entre os elétrons e  $\nu_{xc}(\rho(\vec{r}))$  é o potencial de correlação e troca, este é a parte crítica das equações de Kohn-Sham, visto que ainda não é conhecido um funcional de troca e correlação exato. Com o potencial efetivo devido a muitos elétrons, é possível calcular a energia do sistema resolvendo na equação abaixo, que tem o formato da equação para partículas independentes:

$$\epsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \Phi_i^{KS} \left( \frac{-\hbar \nabla^2}{2m} + V_{KS}(\vec{r}) \right) \quad (3.6)$$

Esta equação é conhecida como a equação de Kohn-Sham e é resolvida iterativamente. Para isso, inicia-se o cálculo com com uma densidade inicial e executa a diagonalização da matriz secular construída a partir das equações para obter os autovalores, até que uma nova densidade é encontrada e o cálculo procede-se em ciclos iterativos até atingir um critério de convergência de energia eletrônica pré-determinado (KOHN; SHAM, 1965).

Para que seja possível utilizar as equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação. Entre as aproximações mais utilizadas para este termo desconhecido estão a Aproximação da Densidade Local (LDA) e um aperfeiçoamento chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

Neste trabalho foi utilizada a aproximação GGA, a qual considera, além da densidade  $\rho(r)$  eletrônica no ponto  $r$ , o gradiente dessa densidade  $\nabla\rho(r)$  no ponto, em que a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Ela pode ser expressa de forma genérica por:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.7)$$

e a solução da equação 3.7 dará, com a presença do gradiente, um fator de intensificação,  $F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ . Esta função modificará, no seu resultado, a energia de acordo com a proximidade de densidade eletrônica ao ponto  $r$ . A aproximação do potencial troca e correlação empregado foi desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (1996), denominada PBE-GGA.

### 3.3.1 Cálculo com spin polarizado

Na seção anterior foi descrito como utilizar a DFT para cálculos em sistemas restritos para camada fechada, também chamados de cálculos com spin não polarizado. O cálculo leva esse nome pois, temos pares de elétrons ocupando o mesmo orbital de Kohn-Sham. Entretanto esse modelo não se adapta muito bem, a sólidos com elétrons desemparelhados.

No caso restrito, onde os spins up ( $u$ ) e down ( $d$ ) tem o mesmo orbital espacial  $\psi(r)$ , os spins podem ser descritos matematicamente da seguinte forma:

$$\chi^\uparrow(x) = \psi^\uparrow(r)u(\omega) \quad (3.8)$$

$$\chi^\downarrow(x) = \psi^\downarrow(r)d(\omega) \quad (3.9)$$

Em  $\chi^\uparrow$  e  $\chi^\downarrow$  são os spins orbitais up e down,  $\psi(r)$  é orbital espacial,  $u(\omega)$  e  $d(\omega)$  são as funções de spin. Já para o caso não restrito, os spins up e down são livres, podendo assumir diferentes orbitais espaciais, e por consequência terem diferentes energias. A energia total de um cálculo com spin polarizado é dada pela equação:

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_1^N \Phi^{\uparrow KS}(\vec{r}) \nabla^2 \phi^{\uparrow KS}(\vec{r}) d^3 \vec{r} + \sum_1^N \Phi^{\downarrow KS}(\vec{r}) \nabla^2 \phi^{\downarrow KS}(\vec{r}) d^3 \vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' + E_{xc}(\rho^\uparrow(\vec{r})) + E_{xc}(\rho^\downarrow(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d(\vec{r})^3 \quad (3.10)$$

Os potenciais de troca e correlação podem ser separados para cada spin, e isso é feito da seguinte forma:

$$\hat{H}_{KS}^\uparrow = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\vec{r})) + V_{coul}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho^\uparrow(\vec{r})) \quad (3.11)$$

$$\hat{H}_{KS}^\downarrow = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\vec{r})) + V_{coul}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho^\downarrow(\vec{r})) \quad (3.12)$$

Resolvendo os hamiltonianos iterativamente, obtemos os orbitais de Kohn-Sham para cada spin. Entretanto os Hamiltonianos são dependentes da densidade total através do operador de Coulomb, por isso eles são acoplados e precisam ser resolvidos simultaneamente empregando o método auto-consistente.

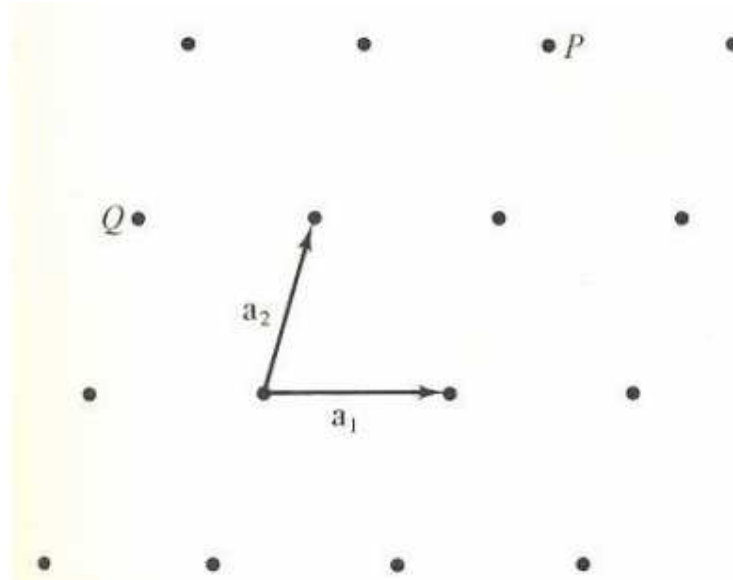
## 3.4 TEOREMA DE BLOCH

Um cristal pode ser definido como um sistema de infinitos pontos regularmente arranjados em todo o espaço, criando uma estrutura denominada rede de Bravais, mostrada na Figura 7. Qualquer ponto da rede de Bravais, como os pontos  $P$  e  $Q$  na figura, podem ser localizados no espaço por um vetor do tipo:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (3.13)$$

Onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são os vetores primitivos que geram o cristal a partir de célula unitária. Uma célula unitária é o conjunto mínimo de pontos da rede, cuja repetição periódica é capaz de gerar todo o sólido (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Figura 7 – Rede de Bravais



Fonte: (ASHCROFT; MERMIN, 2011, p. 71)

Os autoestados de um elétron movendo-se em um cristal são dados pela equação de Schoroedinger. Sendo  $U(r)$  o potencial gerado pelos íons da rede, atuando sobre elétron na posição  $r$ , e desconsiderando as interações elétron-elétron, a equação a ser resolvida é:

$$E\Psi = \Psi \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right) \quad (3.14)$$

Como os íons ocupam posições periódicas da rede, essa periodicidade é expandida para o potencial gerado por eles, ou seja, se  $R$  é um vetor da rede, logo o potencial  $U$  será:

$$U(r + R) = U(R) \quad (3.15)$$

De fato, como pode ser observado na Figura 8,  $R$  é um vetor da rede. Considerando que todos os pontos em uma rede de Bravais são equivalentes, e são as respectivas funções de onda de  $r$  e  $r + R$ . Essas funções de onda podem ser escritas como produto de duas funções, uma com a forma de uma onda plana e outra com a mesma periodicidade da rede, i.e:

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (3.16)$$

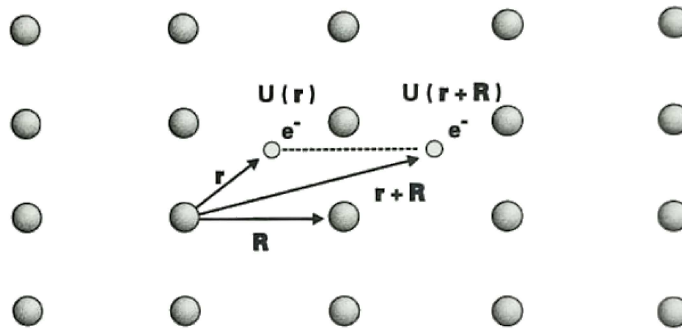
Onde  $r$  é um vetor posição no espaço real,  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  é uma onda plana com vetor de onda  $k$  que indica posição no espaço recíproco, eé a função de mesma periodicidade de rede,. Note

então que, ao transladarmos a função de onda por um vetor da rede  $R$ , obtemos a própria função de onda multiplicada por uma fase, isto é:

$$\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{R}) \quad (3.17)$$

Essa relação é conhecida como Teorema de Bloch (ASHCROFT; MERMIN, 2011; OLIVEIRA; JESUS, 2017).

Figura 8 – Periodicidade do potencial  $U(r)$  em uma rede de Bravais



Fonte: (OLIVEIRA; JESUS, 2017, p. 142)

A função que possui a mesma periodicidade da rede pode ser expandida usando um conjunto de ondas planas, em que os vetores de onda são vetores da rede recíproca do cristal. Assim, o vetor  $k$  que é uma combinação linear dos vetores da base do espaço recíproco e pode estar confinado à primeira zona de Brillouin – FBZ (do inglês, First Brillouin Zone), pois qualquer outro vetor  $k$  do espaço recíproco fora da FBZ pode ser escrito em termos de um vetor da rede recíproca  $G$ . Assim, as funções de onda eletrônicas do cristal podem ser escritas como um somatório de ondas planas:

$$\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\psi_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{R}) \quad (3.18)$$

No entanto, a cada estado eletrônico só é permitido conjuntos de pontos determinados pela condição de contorno aplicada para o interior do sólido. Assim, o teorema de Bloch troca o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas por um número infinito de pontos. Os autovalores da equação 3.18, 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  $\epsilon_n(\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k} + G)$ . A informação contida nestas funções pode ser reproduzida graficamente, sendo conhecida como estrutura de bandas do sólido (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

### 3.5 APROXIMAÇÃO DE PSEUDOPOTENCIAL

Um átomo pode ser entendido como sendo formado por um caroço interno, e pelos elétrons de valência. Ao expandir a função de onda eletrônica em um conjunto de

base de ondas planas há dificuldades em descrever estados muito localizados, como é o caso dos orbitais de caroço. O caroço constituído pelo núcleo e elétrons mais internos, esses elétrons estão sob influência de um forte potencial gerado pelo núcleo, e portanto, tem pouca participação nas ligações químicas. Os elétrons de valência, por sua vez, são fracamente ligados ao núcleo e por consequência são eles os responsáveis pela maior parte das propriedades físicas de um sólido ou molécula (PAYNE et al., 1992). Logo, este problema é simplificado pelo uso da aproximação do pseudopotencial (PP), no qual conta com os elétrons mais internos que estão fortemente ligados e não participam das ligações químicas.

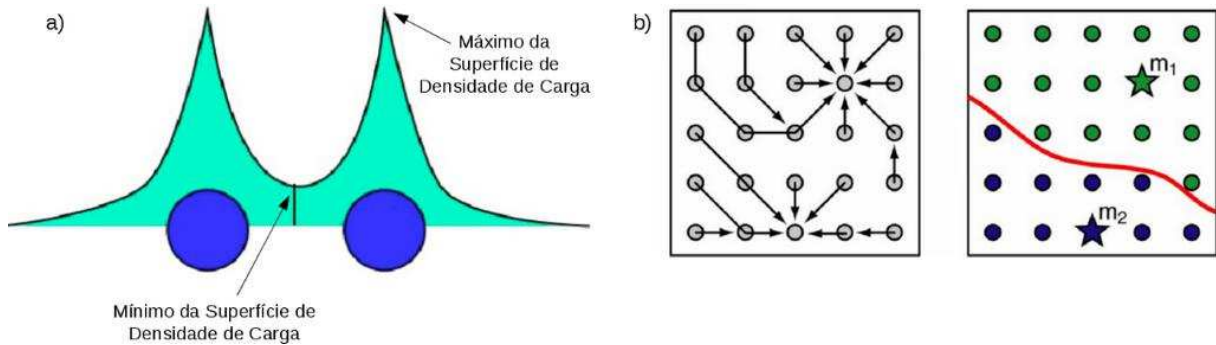
Matematicamente, as contribuições  $\nu_H\rho(\vec{r})$  e  $\nu_{xc}\rho(\vec{r})$  são calculados apenas pela densidade da valência  $\rho v(\vec{r})$  enquanto o potencial externo  $\nu_{ext}\rho(\vec{r})$  é trocado pelo pseudopotencial  $\nu_{ext}^{KS}\rho(\vec{r})$  no potencial efetivo de Kohn-Sham. Visto que 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 utilizando essa aproximação (PAYNE et al., 1992).

Diversos esquemas para construir pseudopotenciais tem sido desenvolvidos. Dentre eles, tem-se os pseudopotenciais de norma conservada e os de Vanderbilt ultrasoft (VANDERBILT, 1990). Esse tipo de aproximação pode ser considerada nas situações em que elétrons de caroço têm pouca influência nos resultados. Com essa aproximação, é possível substituir o potencial nuclear e as interações entre os elétrons de caroço e valência por um potencial atuante numa região definida ao redor do núcleo. O método do pseudopotencial permite reduzir a complexidade envolvida com o cálculo da estrutura eletrônica dos materiais (PAYNE et al., 1992).

### 3.6 CARGAS DE BADER

A análise de cargas de Bader consiste em um método desenvolvido por Richard Bader, para dividir moléculas em átomos. De acordo com ele, um átomo pode ser fundamentado na densidade de carga eletrônica (BADER F. W., 1990). Bader utiliza superfícies de fluxo zero para definir o limite de cada átomo em uma estrutura, como mostrado na Figura 9a. Nesse esquema, a densidade de carga é um mínimo perpendicular à superfície, e a separação dos átomos é feita onde a densidade atinge um valor mínimo entre eles (HENKELMAN; ARNALDSSON; JÓNSSON, 2006).

Figura 9 – Representação da superfície de fluxo zero (a) e divisa entre átomos de Bader (b)



Fonte: Adaptado de (HENKELMAN; ARNALDSSON; JÓNSSON, 2006a)

O algoritmo usado nesse processo é baseado na teoria de Bader, e foi implementado por Henkelman, Arnaldsson e Jónsson (2006) para calcular a carga eletrônica de átomos individuais em moléculas ou cristais. Esse método é útil para visualizar átomos em moléculas, visto que a carga contida no volume de Bader é uma aproximação razoável para a carga eletrônica total de um átomo. O algoritmo particiona o grid de densidade de carga, geradas pelo cálculo auto-consistente do pacote pwscf do Quantum Espresso, em volumes de Bader seguindo um caminho ascendente ao longo do gradiente da densidade de carga de um ponto do *grid* ao outro até um máximo da densidade de carga ser alcançado (Figura 9b).

### 3.7 DENSIDADE DE ESTADOS E ESTRUTURA DE BANDAS

A densidade de estados (DOS, do inglês density of states) é uma função da energia interna, que descreve o número de estados de cada nível de energia que estão disponíveis para serem ocupados (KITTEL, 2006). Ela é definida como o número de estados eletrônicos por unidade de volume, por unidade de energia, matematicamente a densidade de estados é escrita como:

$$g_{glm}(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - e_{i,k}) d\vec{k} \quad (3.19)$$

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

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

pela equação:

$$g_{glm}(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - e_{n,k}) d\vec{k} |\langle \psi_{ilm} | \psi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (3.20)$$

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

Os cálculos de densidade de estados permite analisar qualitativamente a basicidade e acidez de Lewis de um material. Quando se compara duas superfícies, o material mais básico é aquele que possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), pois isso aumenta a probabilidade do material doar elétrons. Por outro lado, o material mais ácido apresenta uma densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, evidenciando a facilidade do material em receber elétrons.

### 3.8 MÉTODODO CI-NEB

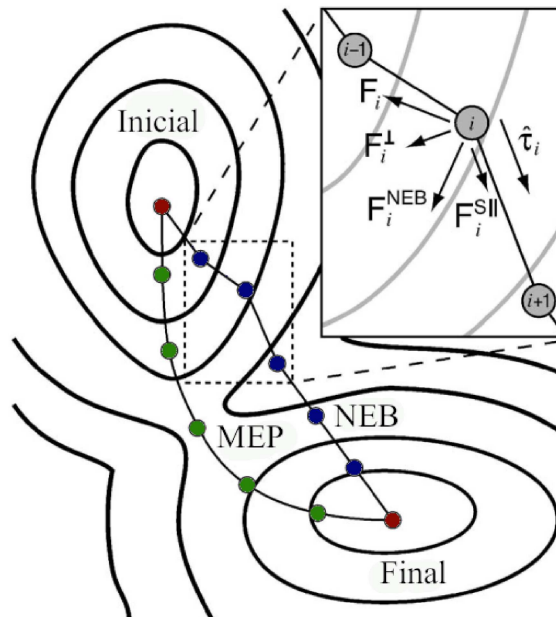
O rearranjo estrutural sofridos pelos átomos numa reação química pode ser descrito por uma trajetória na superfície de energia potencial, PES (do inglês, Potential Energy Surface), saindo do reagente e indo para o produto. O caminho de menor energia ao longo dessa superfície é denominado MEP (do inglês Minimum Energy Path) (CASPERSEN; CARTER, 2005). 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; UBERUAGA; JÓNSSON, 2000).

Uma das formas de encontrar MEP de uma reação química é através do método NEB (do inglês, Nudged Elastic Band), Neste método, uma sequência de imagens é criada e cada uma delas é conectada a sua vizinha por uma "mola", com uma constante elástica arbitrária, porém testada. A interação entre essas "molas" imitam uma fita elástica que, quando otimizada, minimiza a força das imagens, levando a representação discreta das imagens e construindo o caminho de menor energia. (CASPERSEN; CARTER, 2005; SHEPPARD et al., 2012). Uma representação deste método é ilustrada na Figura 10 na qual temos uma superfície de energia potencial, em que os pontos na cor vermelha representam o reagente e produto. Os pontos azuis são as imagens criadas por interpolação linear segundo a equação 3.21, pelo algoritmo do NEB. A linha de interpolação dos pontos verdes é o caminho de menor energia, MEP, computado.

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N}(R_i - R_0) \quad (3.21)$$



Figura 10 – Esquema do método NEB



Fonte: Adaptado de (SHEPPARD et al., 2012)

O cálculo é feito definindo um vetor unitário  $\tau_i$  tangente ao caminho e orientado na direção da imagem de maior energia. A força na imagem  $i$  contém duas componentes: a força real devido ao potencial do sistema e a força das bandas elásticas das imagens  $i$  e  $i - 1$ . Como o interesse é achar o caminho onde a força perpendicular a ele é zero, definimos a força NEB, sobre a imagem  $i$  como:

$$F_i^{NEB} = F_i^\perp + F_i^\parallel \quad (3.22)$$

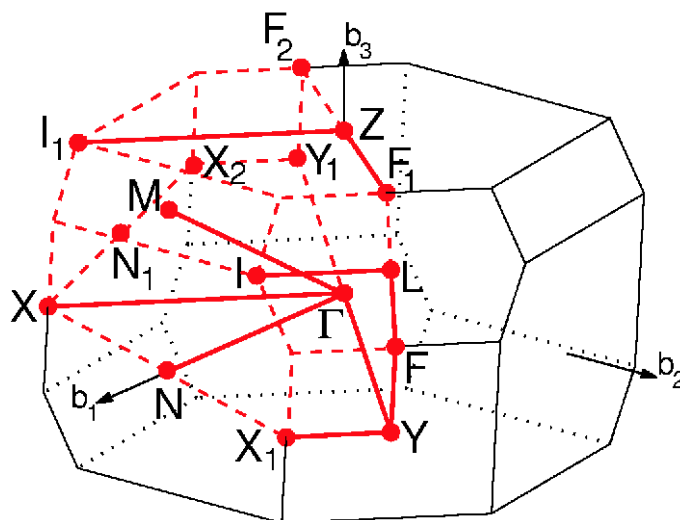
Onde  $F_i^\perp$  é a componente perpendicular da força devido ao potencial e  $F_i^\parallel$  é a força elástica paralela à banda, dada pela diferença entre as coordenadas das imagens  $i$ , com as imagens  $i - 1$  e  $i + 1$ . A força da banda elástica não interfere no processo de relaxação das imagens. Isto é, as imagens vão sendo relaxadas normalmente pelo algoritmo, até que a componente normal ao caminho seja zero, e assim interrompe a otimização (SHEPPARD et al., 2012). O método NEB apresenta um problema que consiste em não encontrar a imagem sobre o ponto de mais alta energia, que é um ponto de sela na PES, denominado estado de transição TS (Transition State). Tal problema pode ser contornado, por uma modificação adicionada ao NEB, a qual recebe o nome de CI-NEB (do inglês, Climb Image Nudged Elastic Band). No CI-NEB uma rigorosa convergência na imagem de maior energia ( $i_{max}$ ) é aplicada e após algumas interações no NEB regular, a imagem com maior energia é identificada. Neste trabalho empregou-se um conjunto de 10 imagens, mantendo as iniciais e finais “congeladas” para calcular o MEP (CASPERSEN; CARTER, 2005).

## 4 METODOLOGIA

Utilizando o modelo elucidado da Na-magadiita reportado em trabalho recente (KRYSIK et al., 2021), todos os cálculos estruturais, eletrônicos e de propriedades cinéticas descritos aqui foram realizados por meio do pacote computacional Quantum-ESPRESSO, o qual fundamenta-se na Teoria do Funcional da Densidade. Este software é de uso livre, distribuído sob a licença pública geral GPL (General Public Licence) e utiliza um conjunto de bases dado por ondas planas e condições de contorno periódicas (GIANNOZZI et al., 2009; MAKOV; PAYNE, 1995).

Para o termo de correlação e troca foi empregado o funcional tipo GGA-PBE, com os elétrons de caroço sendo tratados por pseudopotenciais de Vanderbilt ultrasoft (PERDEW; ZUNGER, 1981; VANDERBILT, 1990). Os orbitais de Kohn-Sham foram tratados por uma base de ondas planas configurada para uma energia cinética de corte (Ecut) de 55 Ry e amostragem de pontos-k 2x2x1 de acordo com o método de Monkhorst-Pack, definidos por teste de convergência (MONKHORST; PACK, 1976). Para o cálculo da DOS e da pDOS, foi utilizada uma amostra k triplicada (malhas Monkhorst-Pack de 6x6x3) e uma quantidade de 20% de os estados de valência foram escolhidos para o cálculo dos estados de condução. Os band gaps das estruturas foram calculados pela construção de suas estruturas de bandas, cujo caminho de amostragem de pontos-k na zona de Brioulin foi escolhido de acordo com as condições de simetria da H-magadiita, que é do tipo monoclinica centrada (MCLC1), e o caminho selecionado é  $\Gamma$ -Y-F-L-I|I1-Z-F1|Y-X1|X- $\Gamma$ -N|M- $\Gamma$  o qual é mostrado na Figura 11 (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

Figura 11 – Zona de Brillouin da rede monoclinica centrada



Fonte: (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010)

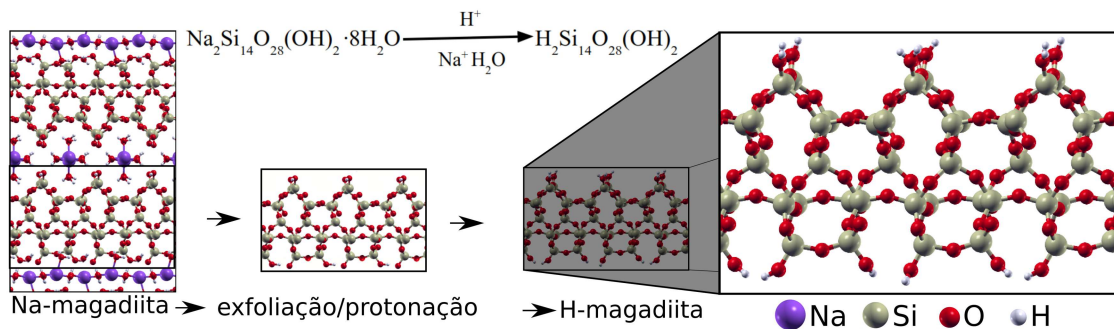
Para os cálculos de CI-NEB, utilizou-se um conjunto de 10 imagens ao longo da superfície de energia potencial. Elas foram criadas automaticamente pelo próprio algoritmo. Foram computados dois tipos de NEB's, um para averiguar a possibilidade de sinterização e outro para estudar o mecanismo de inserção do metal na lamela, mantendo as posições atômicas das imagens iniciais e finais congeladas i.e. não foram otimizadas pelo algoritmo do NEB.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CONSTRUÇÃO DOS MODELOS

A forma da magadiita usada para os processos e modificações químicas envolvendo superfície é a ácida (H-magadiita,  $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28}(\text{OH})_2$ ). Ela foi obtida através da estrutura da Na-magadiita, em que as lamelas foram separadas e o conteúdo da região interlamelar removido. Como a superfície é negativamente carregada, faz-se a protonação dos grupos silanolatos promovendo a neutralização das cargas. Do ponto de vista experimental, a superfície de magadiita ácida pode ser obtida por técnicas de exfoliação, em que as lamelas são afastadas por processos físicos, bem como por pilarização, método no qual empregam-se agentes químicos que promovem o afastamento das camadas. Todo esse processo está representado esquematicamente na Figura 12.

Figura 12 – Construção da superfície



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

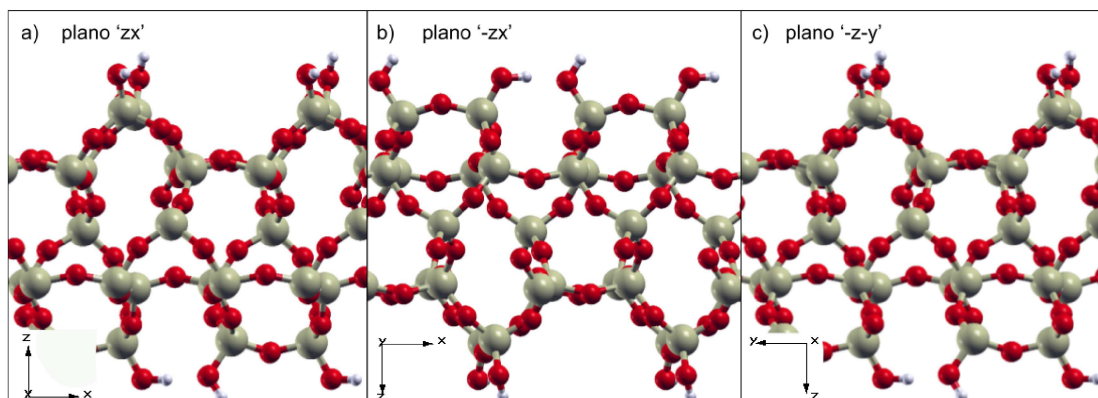
Neste trabalho, para a obtenção de um modelo de superfície de magadiita ácida, utilizou-se uma lamela da H-magadiita com o aumento do parâmetro cristalográfico perpendicular às lamelas de forma a introduzir uma camada de vácuo de 19 Å obtido por teste de convergência. Esse tipo de modelo é conhecido na literatura como *slab model* e já foi usado no GFQSI para uma série de materiais lamelares exfoliados (FONSECA et al., 2019; SILVA; TAVARES; LEITÃO, 2020; TAVARES et al., 2019).

De acordo com o arquivo CIF da Na-magadiita, embora a fórmula mínima conhecida seja  $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{28} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , a unidade assimétrica (sem hidrogênio) é  $\text{NaSi}_7\text{O}_{15}\text{Ow}_4$  (Ow = oxigênios de água interlamelar). Isso é definido pelos elementos de simetria do silicato no grupo espacial  $F2dd$ , com eixos de rotação 2 ( $180^\circ$ ) e planos de reflexão  $d$ . Com isso, a simetria da lamela observada na estrutura sódica lamelar foi preservada na construção da superfície ácida, e os números de sítios de oxigênios a serem testados podem ser reduzidos à metade, caindo de 30 para 15, semelhante à unidade assimétrica da Na-magadiita.

Ao construir a superfície, podemos facilmente verificar que rotacionando o plano  $zx$  (Figura 13a) da estrutura em  $180^\circ$  no eixo  $x$  obtemos o plano  $zx$  (Figura 13b), e realizando

a rotação de  $90^\circ$  do plano  $zx$  no eixo  $y$  resulta no plano  $-z-y$  (Figura 13c). Essa operação de simetria é conhecida como rotação imprópria, e após realizá-la podemos observar que as Figuras 13a e 13c são iguais, ou seja, o plano  $zx$  é idêntico ao plano  $-z-y$ . O mesmo resultado pode ser obtido rotacionando o plano  $zx$  em  $180^\circ$  no eixo  $y$  e depois realizando a rotação de  $90^\circ$  do plano  $zx$  novamente no eixo  $y$ , o que evidencia a alta simetria da estrutura.

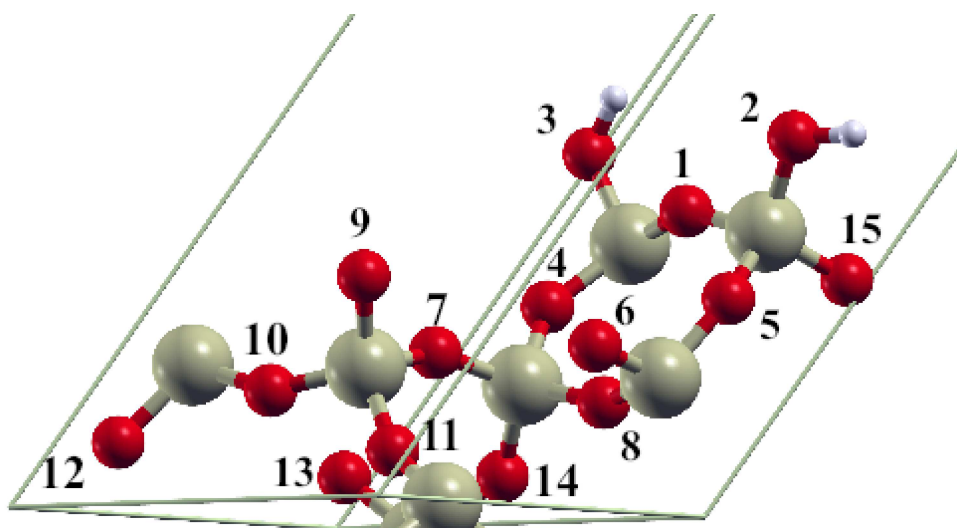
Figura 13 – Operação de simetria na estrutura da H-magadiita



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Esses 15 sítios de oxigênios, mostrados na Figura 14, foram usados para a inserção dos metais ouro (Au), prata (Ag), paládio (Pd) e platina (Pt), onde cada átomo foi colocado a uma distância de  $2,00 \text{ \AA}$  do respectivo sítio. Dessa forma foram construídas 60 estruturas, 15 para cada sistema M/H-magadiita.

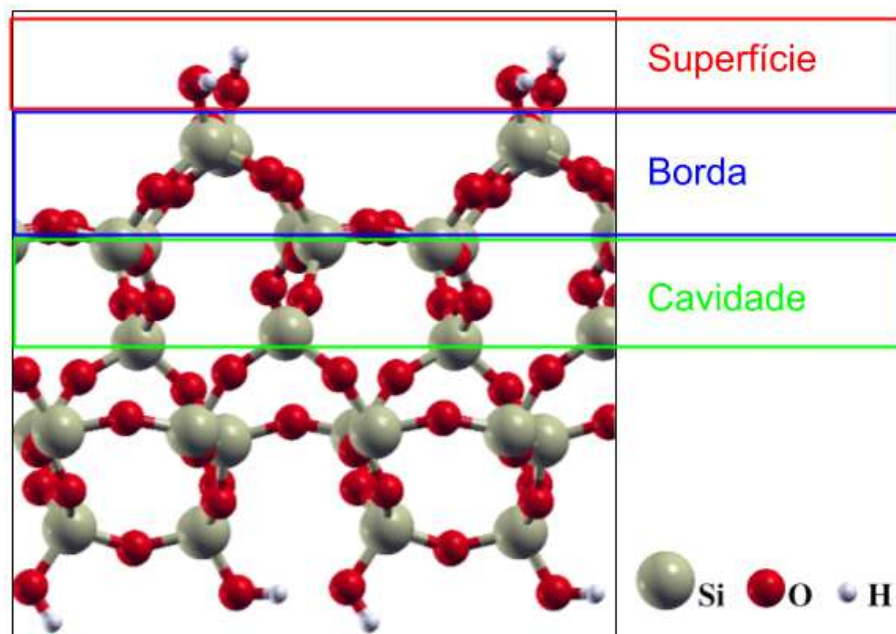
Figura 14 – Identificação dos sítios testados



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Os sítios foram agrupados em três regiões, denominadas de "superfície", que são os oxigênios relativos às hidroxilas dos silanois ( $O_3SiOH$ ), sítios n<sup>os</sup> 2 e 3, "borda"– demais oxigênios dos silanois e oxigênios externos dos siloxanos vizinhos, sítios de número 1, 4, 5, 6, 7, 9 e 15; e "cavidade"– sítios de oxigênios internos da estrutura, com numeração 8, 10, 11, 12, 13, 14, relativos aos demais siloxanos. As três regiões podem ser visualizadas na Figura 15.

Figura 15 – Identificação das regiões de estabilização do metal



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

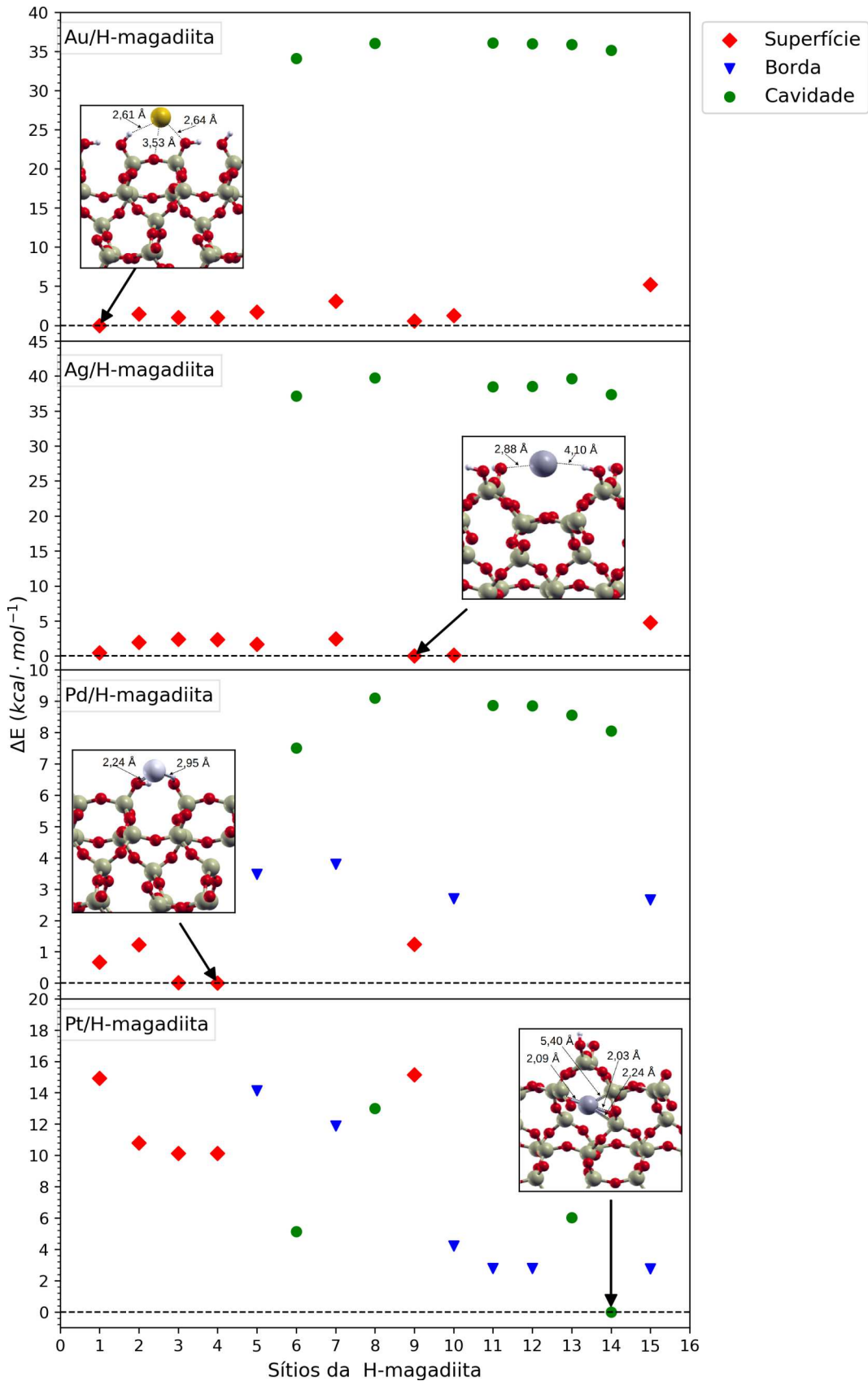
## 5.2 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIAS

Após a construção dos modelos, as 60 estruturas geradas foram submetidas a cálculos de relaxamento estrutural. O resultado desse processo é ilustrado graficamente na Figura 16. Nela pode ser observado que os átomos de ouro e prata transladaram durante os cálculos de otimização estabilizando-se em duas das três regiões da estrutura, sendo elas superfície e cavidade. A diferença de energia entre elas é maior que  $30 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Nota-se também que, entre os átomos estabilizados em uma mesma região, a variação de energia é de aproximadamente  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , dando um forte indício de sinterização desses metais.

No sistema contendo ouro, a posição mais estável, foi aquela referente ao sítio 1, que inicialmente era um sítio de borda (Figura 14), evidenciando que o metal translada para próximo às hidroxilas. Esse modelo otimizado indica uma distância de  $3,53 \text{ \AA}$  do metal para a posição inicial de borda, e o metal estabilizado por duas hidroxilas, com uma distância Au–HO de  $2,61 \text{ \AA}$  e distância Au–OH de  $2,64 \text{ \AA}$ .



Figura 16 – Distribuição de energias e caracterização dos sítios mais estáveis para os sistemas M/H-magadiita.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

No caso do sistema Ag/H-magadiita a estrutura deste sítio otimizado mostra que o metal fica posicionado entre duas hidroxilas, semelhante ao ouro, cujas distâncias entre Ag–OH foram de 2,88 Å à esquerda e Ag–HO igual a 4,10 Å.

Para os testes realizados nos modelos Pd/H-magadiita, observamos que o sistema contendo paládio na estrutura se mostra diferente em relação a ouro e prata. Houve uma distribuição das estruturas otimizadas nas três regiões (superfície, borda e cavidade). Primeiramente, a variação energética entre os sítios de maior e menor energia foi aproximadamente 10 kcal mol<sup>-1</sup>, um terço daquela encontrada nos sistemas Ag/H-magadiita e Au/H-magadiita. A sequência crescente de energia entre os sítios foi:  $E_{ele. \text{ superfície}} < E_{ele. \text{ borda}} < E_{ele. \text{ cavidade}}$ . Além disso, os sítios dentro de cada região tiveram variações pequenas, de aproximadamente 2,0 kcal mol<sup>-1</sup>. Por fim, o paládio, assim como ouro e prata, também fica estabilizado na superfície por duas hidroxilas, com distâncias Pd–OH de 2,24 Å e distância Pd–HO de 2,95 Å.

Semelhante ao observado para o paládio, a platina mostrou sítios estáveis nas três regiões. A diferença entre o sítio mais estável (na cavidade) para o sítio de maior energia (superfície) foi de aproximadamente 16 kcal mol<sup>-1</sup>. As energias dos modelos Pt/H-magadiita foram distribuídos de forma bastante heterogênea, pois houve uma intercalação entre sítios das três regiões. Além disso, diferentemente do que foi observado para ouro, prata e paládio, o sítio de menor energia para o sistema contendo platina encontra-se na cavidade. Nela a platina ficou estabilizada por dois oxigênios internos da estrutura, com distâncias Pt–O de 2,09 Å e 2,03 Å, além de distâncias, Pt–Si de 5,4 Å e 2,24 Å respectivamente.

As configurações mais estáveis de cada um dos quatro sistemas, foram selecionadas para realizar cálculos de pós-processamento. Estes cálculos são: cargas de Bader, estrutura de bandas, densidade de estados e diferença de densidade de carga. Os resultados deles serão discutidos nos tópicos seguintes.

### 5.3 DENSIDADE DE CARGAS

A diferença de densidade de carga ligante permite fazer inferências a respeito dos tipos de interações envolvidas entre as partes dentro dos sistemas estudados. Ela, aliada a energia de adsorção do sistema e as distâncias interatômicas, produzem argumentos suficientes para predizer se o processo é uma fisissorção, havendo apenas interações eletrostáticas, ou quimissorção, neste caso ocorrendo ligação química. Portanto, para compreender melhor o processo de estabilização dos metais na H-magadiita, calculou-se a diferença de densidade de cargas para cada um dos sistemas estudados.

O resultado desse cálculo é mostrado na Figura 17. As imagens foram construídas utilizando o software Xcrysden (KOKALJ, 1999), com *isovalue* igual a 0,003, adotando-se a cor verde para indicar aumento e a cor azul para diminuição nas cargas. Nela podemos

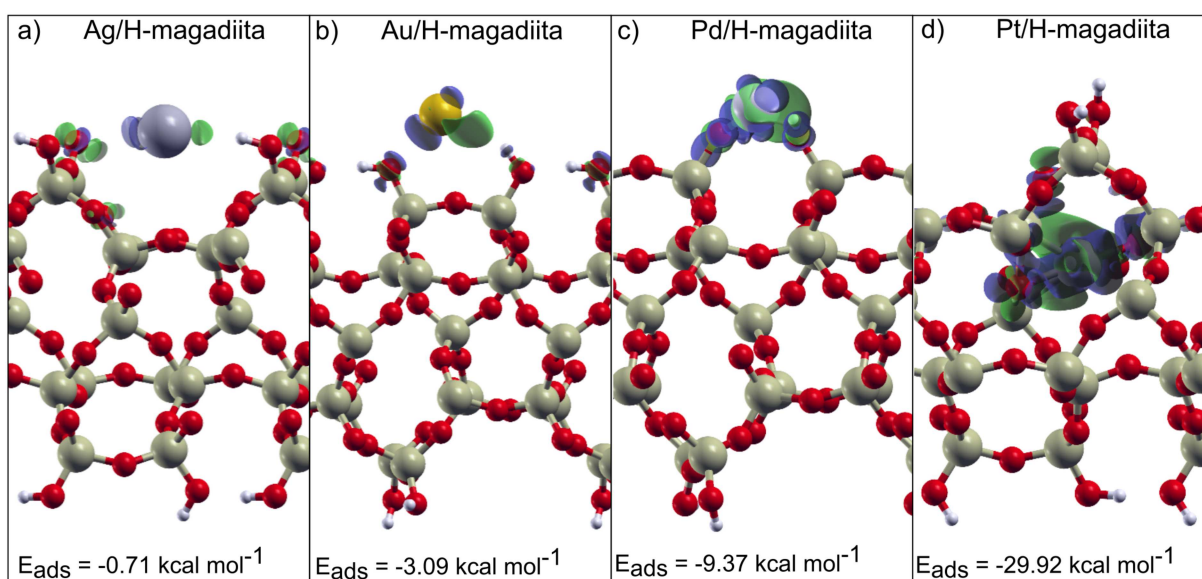


ver uma ordem crescente no tamanho dos lobos, e conseqüentemente na transferência de cargas entre o metal e a superfície. Na figura também são apresentadas as energias de adsorção para cada sistema, calculadas pela equação 5.1. Os valores obtidos foram: 0,71 kcal mol<sup>-1</sup> para prata, kcal mol<sup>-1</sup> para o ouro, 9,37 kcal mol<sup>-1</sup> para o paládio e 29,92 kcal mol<sup>-1</sup> para a platina.

$$E_{ads} = E_{sist.} - (E_{sup.} + E_{metal}) \quad (5.1)$$

Em que  $E_{sist.}$  é a energia do sistema metal + superfície,  $E_{sup.}$  é a energia da superfície pura e  $E_{metal}$  é a energia do metal no vácuo.

Figura 17 – Distribuição de energias e caracterização dos sítios mais estáveis para os sistemas M/H-magadiita



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Para auxiliar no entendimento estrutural das interações metal e superfície, outra informação relevante no processo de adsorção é a distância interatômica. Por isso, comparou-se as distâncias entre o metal e os oxigênios próximos, aos dados experimentais descritos na literatura. Essa comparação é mostrada na Tabela 3. O erro relativo entre os dados experimentais e os teóricos foi calculado pela equação:

$$E\% = \frac{(D_{opt} - D_{exp})}{D_{exp}} \cdot 100 \quad (5.2)$$

Onde  $D_{opt}$  é a distância obtida no cálculo de otimização e  $D_{exp}$  é a distância experimental descrita na literatura. Assim é possível avaliar a possibilidade de formação ou não de ligação química entre o metal e a superfície.

Tabela 3 – Comprimento de ligação entre os metais e oxigênios

Tipo de ligação	Comp. de ligação* (Å)	Valor calculado (Å)	Erro relativo (%)
Au–O	2,00	2,61; 2,64; 3,53	30,5; 32; 76,5
Ag–O	2,00	2,88; 4,10	44; 105
Pd–O	2,01	2,24; 2,95	11,4; 46,7
Pt–O	2,10	2,09; 2,03	4,5; 1,5

Nota: \*Dados obtidos de (GAGNÉ; HAWTHORNE, 2020)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Com base nesses dados, podemos afirmar que prata, ouro e paládio, (Figuras 17a, 17b e 17c respectivamente) encontram-se estabilizado por hidroxilas, havendo uma transferência de carga entre o metal e essas hidroxilas. Como já era de se esperar, quanto maior a distância metal–OH e/ou metal–HO, menor a distribuição de carga a ser observada, e também a energia de adsorção do sistema. Logo, o tamanho dos lóbulos, corroborado pela energia de adsorção e distâncias interatômicas, nos permite afirmar que nos sistemas Ag/H-Magadiita, Au/H-magadiita e Pd/H-magadiita temos um processo de interação muito menos intenso do que no caso da Pt/H-mgadiita. Para essa última estrutura é razoável supôr que há um processo de quimissorção.

#### 5.4 CARGAS DE BADER

O cálculo das cargas de Bader foi realizado para a magadiita ácida bem como para cada sistema metal-superfície, a fim de observar as mudanças decorrentes da presença do metal. Os valores médios desse cálculo são apresentados na Tabela 4. No caso de silício e hidrogênio, é apresentado a média de todos eles, uma vez que não houve alterações significativas nas cargas entre os átomos destes elementos. Quanto aos oxigênios, é mostrado na tabela três situações diferentes, uma contabilizando os oxigênios dos grupos siloxanos, outra das hidroxilas e por fim os oxigênios que interagem diretamente com o metal.

Tabela 4 – Variação nas cargas de Bader

átomos	magadiita	Ag/magadiita	Au/magadiita	Pd/magadiita	Pt/magadiita
Si	3,881	3,881	3,881	3,881	3,881
H	0,997	0,997	0,997	0,997	0,997
O	-1,942	-1,941	-1,943	-1,942	-1,937
O <sub>SiOH</sub>	-1,982	-1,984	-1,981	-1,980	-1,983
O-metal	-	-1,930	-1,932	-1,791	-1,776
Metal	-	0,010	0,074	0,067	-0,324

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Para os sistemas de prata, ouro e paládio nos quais o metal é estabilizado por hidroxilas (ver Figura 16), as cargas de Bader para os grupos  $O_{SiOH}$  refere-se apenas aos grupos SiOH restantes na estrutura e que não tiveram contato com o metal. Isto é,  $O_{SiOH}$  são daqueles grupos que não foram usados como sítios de testagem devido à simetria da H-magadiita discutida anteriormente. Os oxigênios das hidroxilas que interagem com os metais são descritos como ‘O-metal’. No caso da platina, visto que ela é estabilizada por dois oxigênios internos (ver Figura 16), são as cargas deles que está descrita na tabela como ‘O-metal’.

Podemos observar na tabela que comparando com a H-magadiita, a presença dos metais não interfere nas cargas de Bader dos átomos de silício e hidrogênios e dos oxigênios com os quais não há interação. A respeito dos oxigênios influenciados pela presença dos metais, podemos observar que as cargas de Bader para os sistemas Ag/H-magadiita e Au/H-magadiita estão bem mais próximas do material puro.

Por outro lado, as cargas nos modelos com Pd e Pt tiveram uma redução mais significativa, onde elas diminuíram de -1,930 e -1,932 para -1,791 e -1,776, respectivamente. Isso permite concluir que o tamanho dos lóbulos observados na diferença de densidade de carga provocou uma transferência de carga capaz de alterar a carga local da valência desses átomos. É possível notar também uma considerável diminuição na carga da platina, cuja variação foi de -0,324.

A redução observada na carga da platina é decorrente da região onde este metal se estabilizou. Essa constatação foi feita substituindo o átomo de platina na cavidade pelos átomos de prata, ouro e paládio e calculando as cargas deles. Cabe ressaltar aqui, que a única mudança provocada no sistema foi a identidade do metal. Como resultado obteve-se uma redução de 0,155; 0,226 e 0,283 nas cargas da prata, paládio e ouro respectivamente. Ainda que essa variação tenha sido menor que a observada para a platina, ela é significativa ao comparar com os próprios metais (prata, paládio e ouro) na superfície. Além disso, a variação na carga da platina computada na superfície da estrutura foi de 0,093.

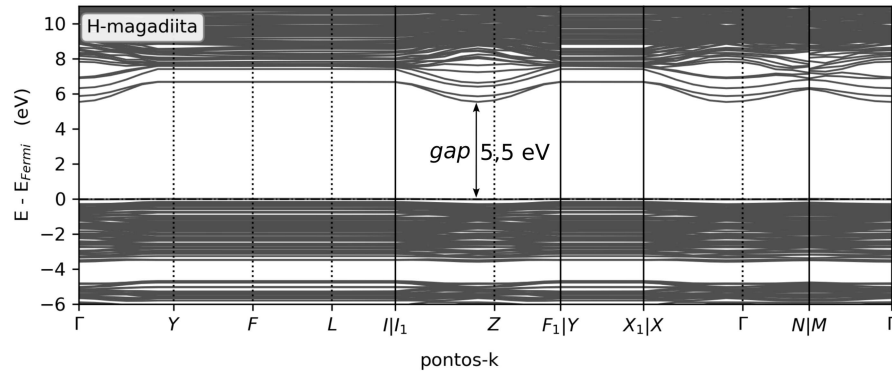
## 5.5 ESTRUTURA DE BANDAS

A teoria de bandas pode ser vista como uma extensão da teoria de orbitais moleculares estendidas a todo o sólido, sendo bastante útil para inferir propriedades eletrônicas dos materiais, como por exemplo, se podem ser considerados condutores, semicondutores ou isolantes. Essa análise é feita por meio do gap eletrônico que é a diferença entre a energias da banda de condução e banda de valência. Para este trabalho foram computadas as estruturas de bandas para a superfície pura e para os quatro sistemas M/H-magadiita, utilizando o caminho de maior simetria na primeira zona de Brillouin descrito na metodologia.

A estrutura de bandas do sistema H-magadiita é mostrada na Figura 18. Nela

pode ser observado que a superfície pura apresenta um *gap* direto, situação onde o mínimo da banda de valência coincide com o máximo da banda de condução. O valor medido para o *gap* foi , permitindo caracterizá-la como semicondutor. Também é possível visualizar na figura a presença de bandas de condução coincidindo com a energia de Fermi.

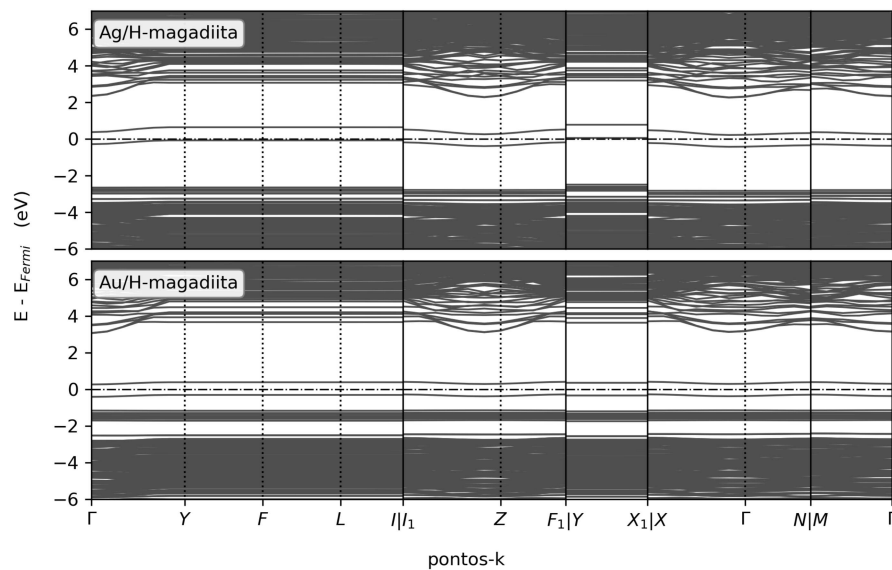
Figura 18 – Estruturas de bandas da H-magadiita



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Nos sistemas contendo prata e ouro, mostrados na Figura 19 verifica-se que o metal provoca um deslocamento das bandas da superfície em relação a energia de Fermi. É possível constatar também, a presença de algumas bandas intermediárias, originadas por estados eletrônicos do metal.

Figura 19 – Estruturas de bandas dos sistemas Ag e Au/H-magadiita

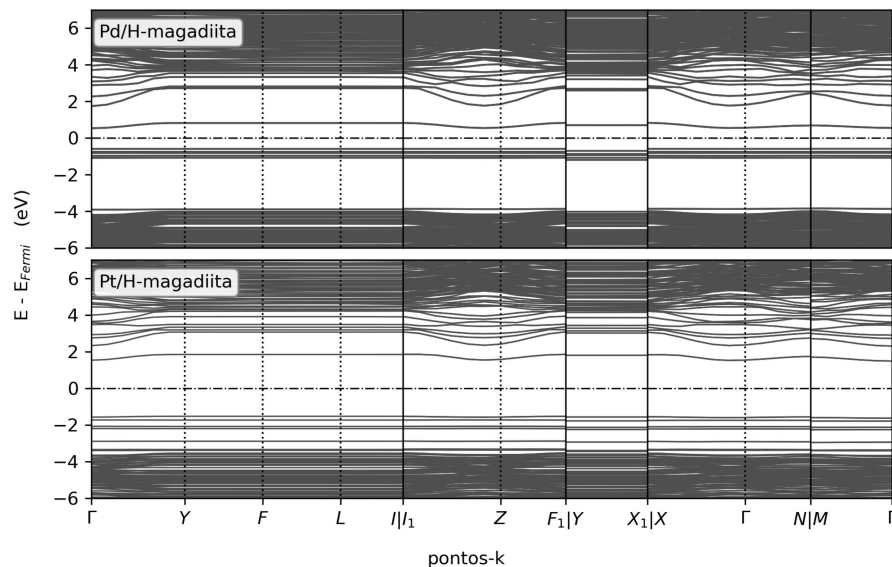


Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Quando observamos as estruturas de bandas para os sistemas Pd/H-magadiita e Pt/H-magadiita, Figura 20, percebemos uma significativa aproximação entre as bandas de

condução e valência. Essa aproximação é maior que a observada para prata e ouro. Além disso pode ser percebido a existência de algumas bandas intermediárias, evidenciando um comportamento semicondutor destes dois sistemas.

Figura 20 – Estruturas de bandas dos sistemas Pd e Pt/H-magadiita



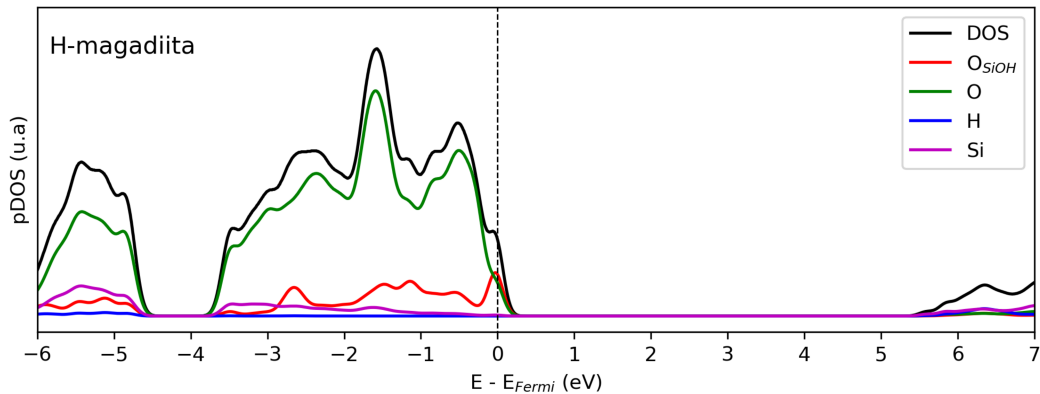
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

## 5.6 DENSIDADE DE ESTADOS

A densidade de estados é uma importante ferramenta para obter informações sobre a estrutura eletrônica em um sólido, como a acidez e basicidade. Nos cálculos de densidade de estados projetada pDOS para os sistemas estudados foram mostradas as distribuições vindas de cada tipo de átomo, e isolando os oxigênios dos grupos silanois.

Para a magadiita ácida, é possível inferir, com base no gráfico da Figura 21, que os oxigênios das hidroxilas (linha vermelha) são os sítios mais básicos dessa estrutura. Essa constatação se dá pela presença de um pico na densidade de estados ocupados exatamente sobre o nível de Fermi, tornando-os susceptíveis a doar elétrons. Comparando as estruturas de prata e ouro, Figura 22 com a H-magadiita (Figura 21), observa-se que a presença do metal desloca os estados ocupados da banda de menor energia, afastando-os do nível Fermi.

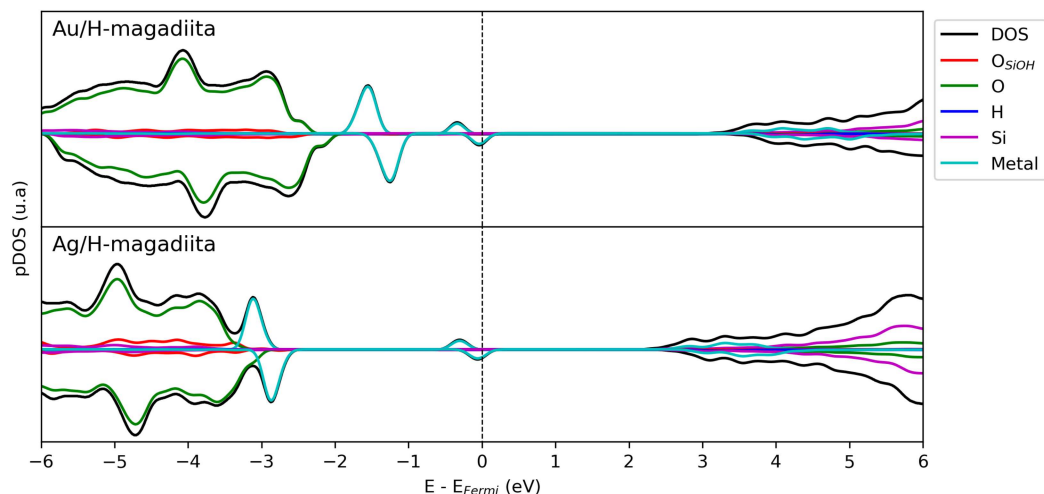
Figura 21 – Densidades de estados projetada para a H-magadiiita



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Sabemos que para um cálculo de pDOS, quanto mais próximo os estados de valência estiver da energia de Fermi, maior a sua capacidade de ser comportar como uma base de Lewis. No entanto, essa mudança pode ser explicada pela presença do metal, o qual possui estados de maior energia. Por outro lado, os estados próximos a Fermi são relativos às configurações de spin up e down de caráter metálico. É importante ressaltar que Au e Ag são metais de configuração de camada aberta ( $s^1$ ), o que torna necessário, cálculos com polarização de spin.

Figura 22 – Densidades de estados projetada para Ag e Au/H-magadiiita

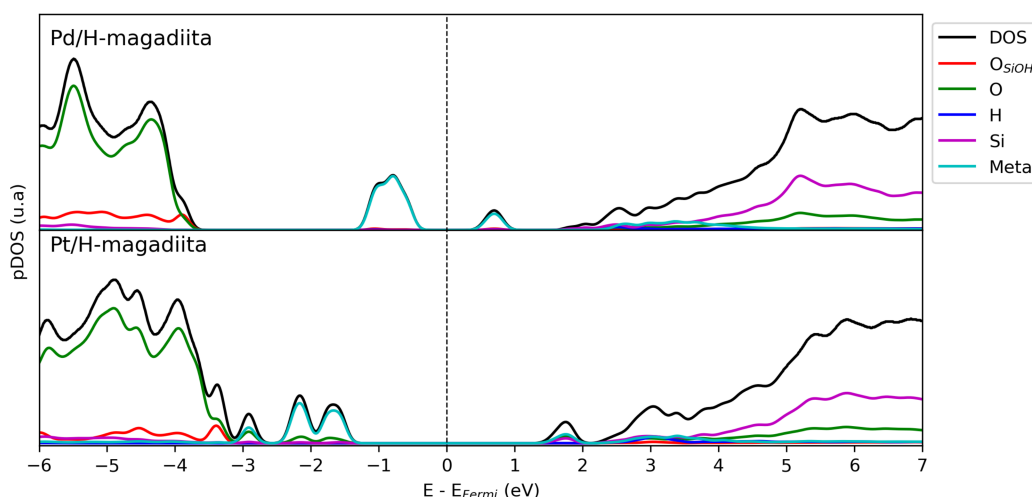


Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Na literatura há trabalhos de cálculos de estrutura eletrônica em materiais lamelares que possuem átomos de camada fechada e aberta, reportando-os na DOS e pDOS como caráter semicondutor (COSTA et al., 2011; NANGOI et al., 2015). No entanto, não é o observado para os cálculos com polarização de spin os quais apresentam estados metálicos,

em que as configurações de spin down atravessam a energia de Fermi. Nos sistemas contendo paládio e platina, Figura 23, além do afastamento dos estados ocupados em relação ao nível de Fermi, observa-se ainda um caráter semicondutor nessas estruturas, caracterizado pela presença de estados intermediários. Também é possível notar um aumento no caráter ácido destas estruturas, caracterizada pela aproximação dos estados desocupados da banda de condução em relação ao nível de Fermi.

Figura 23 – Densidades de estados projetada para Pd e Pt/H-magadiita



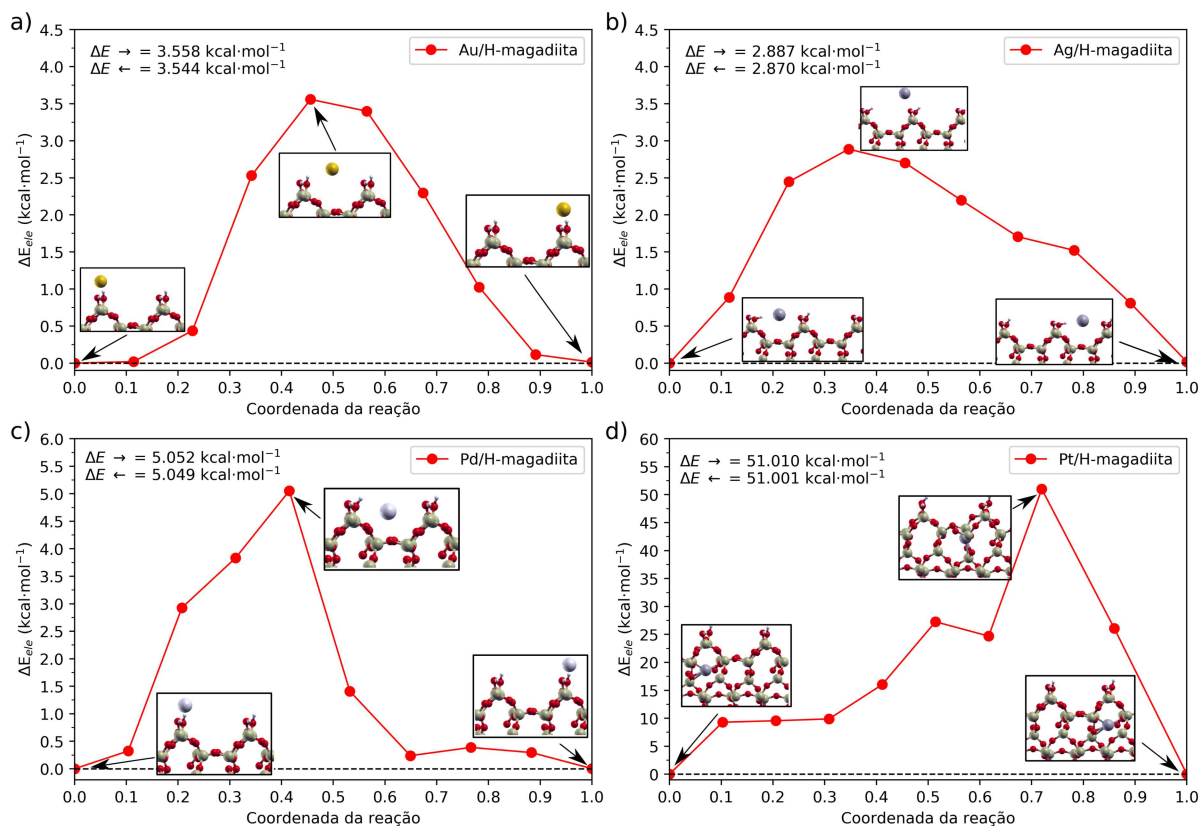
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

## 5.7 BARREIRAS DE MIGRAÇÃO

Como foi discutido na seção de metodologia, as barreiras energéticas de migração e inserção do metal na estrutura da H-magadiita foram obtidas pelo cálculo CI-NEB. No caso da energia de migração sob a superfície, as configurações inicial e final (reagente e produto) empregadas foram os sítios mais estáveis de cada um dos quatro sistemas, e suas respectivas imagens periódicas, propagadas no eixo  $x$ . Adotou-se esse eixo por conveniência, uma vez que a alta simetria da estrutura coloca os eixos  $x$  e  $y$  sob as mesmas condições, i.e. não há razões físicas ou químicas que dê preferência a um ou outro. O resultado desse cálculo é mostrado graficamente na Figura 24.

Tendo em vista que prata, ouro e paládio apresentaram resultados semelhantes nos demais cálculos descritos nas seções anteriores, esperava-se que o mesmo comportamento fosse observado no que se refere às energias dos caminhos de migração. De fato, como pode ser observado nas Figuras 24a, 24b, 25a e 25b, eles apresentam perfis semelhantes, com barreiras de ida e volta próximos a 2,8, 3,5 e 5,0 kcal mol<sup>-1</sup> para Ag/H-magadiita, Au/H-magadiita e Pd/H-magadiita, respectivamente. Estes dados indicam uma alta probabilidade de sinterização, condição que para aplicações em catálise heterogênea é indesejável.

Figura 24 – Barreiras de migração entre imagens periódicas



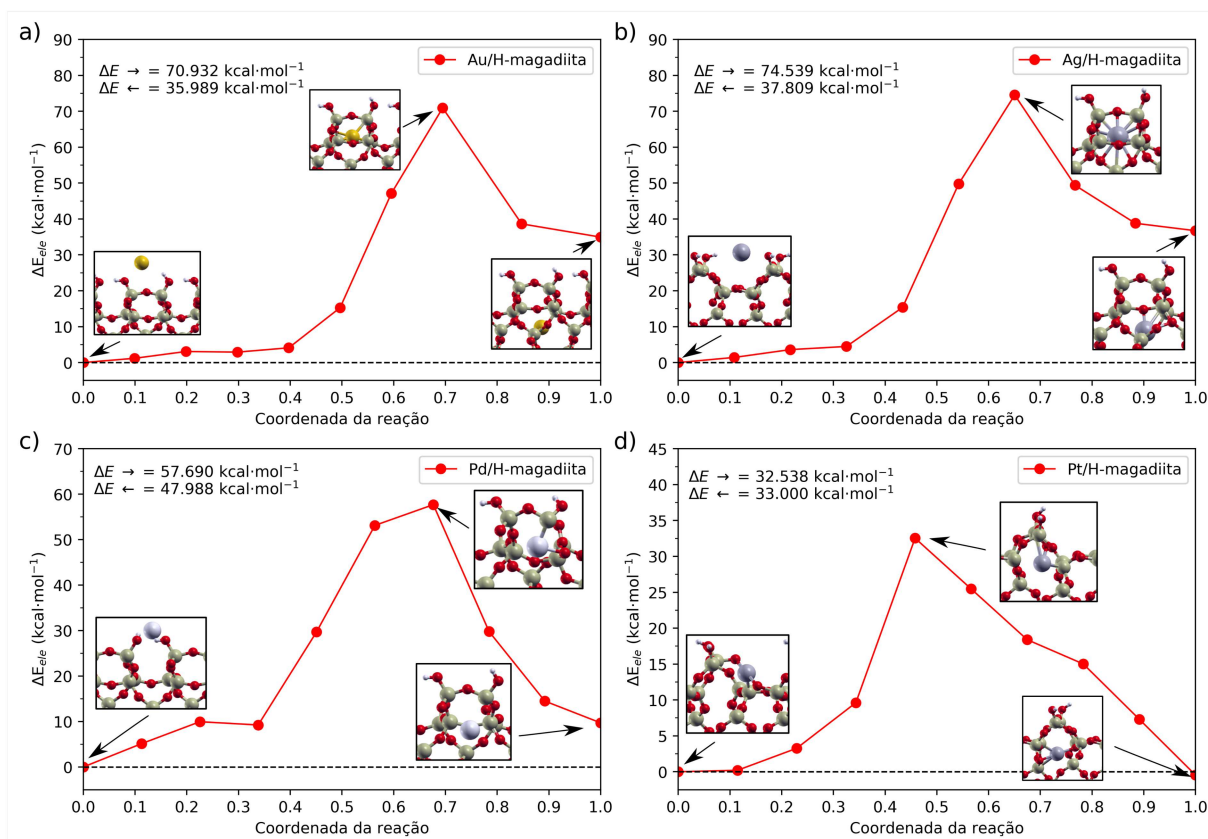
Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Por outro lado a platina cujo sítio mais estável se localiza na região nomeada “cavidade” (Figura 24d) apresentou uma barreira energética de 51 kcal mol<sup>-1</sup>, tornando-a promissora para aplicações em modelos *single-atom*. É importante destacar que esse resultado é corroborado pela diferença de densidade de carga ligante (ver item 5.3), no qual ficou evidenciado uma maior interação desse metal com a lamela.

No que diz respeito às energias de inserção dos átomos de ouro, prata e paládio na estrutura da H-magadiita, utilizou-se como reagentes (imagem inicial) e produtos (imagem final), os sítios mais estáveis da superfície e cavidade respectivamente. No caso do ouro e da prata, como pode ser visualizado nas Figuras 25a e 25b, a energia necessária para inserir o metal na cavidade (sentido direto da reação) é praticamente o dobro daquela observada para o sentido inverso. Com isso, pode-se afirmar que o metal dificilmente será inserido na cavidade, pois requer uma quantidade considerável de energia, podendo colapsar a estrutura.



Figura 25 – Energias de inserção do metal na cavidade



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

No caso do paládio, conforme pode ser visto na Figura 25c o sistema apresenta uma barreira de inserção na cavidade relativamente alta, maior inclusive que a da platina (Figura 25d). Todavia, a diferença de energia entre imagens inicial e final é da ordem de  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ , de modo que algum componente termodinâmico de energia (temperatura, por exemplo) pode fazer que o metal fique na superfície, região na qual ele está sujeito a migrar e formar *clusters* com relativa facilidade.

Quanto à platina, utilizou-se como imagens inicial e final, sítios de borda e cavidade. embora o ponto de partida e o ponto de chegada (reagentes e produtos) apresentem uma diferença energética relativamente baixa, aproximadamente  $0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , para que o metal migre da “cavidade” para a “borda” é necessário fornecer ao sistema  $33 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Com isso é possível inferir que a platina tem pouca tendência a retornar para essa região. Além disso, como foi observado na Figura 24d, a platina apresenta pouca tendência de sinterização quando se encontra na cavidade, que é o sítio mais estável deste sistema.

## 6 CONCLUSÃO

Os testes de sítios da H-magadiita, mostraram que o metal tende a se estabilizar em três regiões específicas da estrutura, as quais foram aqui denominadas superfície, borda e cavidade. Foi observado que a superfície se mostrou a mais estável para os sistemas Ag/H-magadiita, Au/H-magadiita e Pd/H-magadiita e no caso do sistema Pt/H-magadiita o sítio mais estável se encontra na cavidade.

O estudo da estrutura eletrônica (Bader, pDOS, bandas e densidade de cargas) dos referidos sistemas, permite concluir que a presença do metal provoca uma diminuição na carga de Bader dos oxigênios próximos, indicando uma transferência de cargas destes oxigênios para o metal, contudo, o restante da estrutura não é afetado. Essa transferência de cargas é corroborada pela diferença de densidade de carga. Além disso, ela permite afirmar que a platina interage mais fortemente com a H-magadiita, seguida de paládio, ouro e prata. Sobre as estruturas de bandas e densidades de estados, é possível inferir que a presença do metal altera a basicidade da magadiita ácida, constatado pelo afastamento dos estados ocupados em relação ao nível de Fermi. No entanto, a natureza semicondutora do material não é modificada, havendo apenas uma ligeira redução no gap eletrônico.

No estudo da migração de metais nobres suportados em magadiita ácida, observou-se que os sistemas no qual o átomo de metal estabiliza-se na superfície da estrutura, sendo eles ouro, prata e paládio, tendem a sofrer o processo denominado sinterização. Com isso é possível concluir que estes metais, não são bons no que diz respeito a síntese de modelos *single-atom*. Todavia, cabe ressaltar que podem ser usados compostos orgânicos complexados ao metal a fim de criar barreiras físicas na estrutura e com isso viabilizar a construção de catalisadores *single-atom* com estes metais. A respeito do sistema contendo platina, o único dentre os estudados que se estabilizou na cavidade da H-magadiita, pode-se sugerir que ele é bastante promissor para testes de catálise por átomo metálico único suportado.

Como perspectivas é possível apontar estudos termodinâmicos das estruturas mais estáveis, principalmente da platina. Ele pode apresentar dados robustos quanto ao comportamento desse modelo em diferentes condições de temperatura e pressão. Com isso, será possível corroborar ou refutar a possibilidade de construir um catalisador tipo *single-atom* empregando átomos de platina suportado em magadiita ácida.

## Referências

- ALMOND, G. G.; HARRIS, R. K.; GRAHAM, P. A study of the layered alkali metal silicate, magadiite, by one- and two-dimensional  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, n. 7, p. 851–852, jan. 1994.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Níveis eletrônicos em um potencial periódico: propriedades gerais. In: *FÍSICA do Estado Sólido*. [S.l.]: cengage learning, 2011. P. 141–163.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. Dinâmica das Reações. In: *FÍSICO-QUÍMICA*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. v. 2. P. 582.
- ATKINS, P.; JONES, L. Cinética química. In: *PRINCÍPIOS de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5. ed. Porto Alegre: bookman, 2014. P. 561–610. ISBN 978-85-407-0038-3.
- BADER F. W., R. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Oxford, New York: Oxford University Press, 1990. ISBN 978-0-19-855865-1.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- BOROWSKI, M.; WOLF, I.; GIES, H. Investigation of Proton Dynamics within the Hydrogen-Bond Network of the Layer Silicate Na-RUB-18. **Chem. Mater.**, v. 14, n. 1, p. 38–43, jan. 2002.
- BRANDT, A.; SCHWIEGER, W.; BERGK, K.-H. Development of a model structure for the sheet silicate hydrates ilerite, magadiite, and kenyaite. **Crystal Research and Technology**, v. 23, n. 9, p. 1201–1203, 1988. Acesso em: 5 abr. 2022.
- BRENN, U.; SCHWIEGER, W.; WUTTIG, K. Rearrangement of cationic surfactants in magadiite. **Colloid & Polymer Science**, v. 277, n. 4, p. 394–399, abr. 1999.
- BRINDLEY, G. W. Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions. **American Mineralogist**, v. 54, n. 11-12, p. 1583–1591, dez. 1969.
- CARREÑO, N. L. V. et al. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. **Cerâmica**, v. 48, p. 163–171, set. 2002.
- CASPERSEN, K. J.; CARTER, E. A. Finding transition states for crystalline solid–solid phase transformations. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.**, n. 19, p. 6738–6743, mai. 2005.
- CHENG, N. et al. Single-Atom Catalysts: From Design to Application. en. **Electrochem. Energ. Rev.**, v. 2, n. 4, p. 539–573, dez. 2019. ISSN 2520-8489, 2520-8136. Acesso em: 16 abr. 2022.
- COSTA, D. G. et al. Ab Initio Simulation of Changes in Geometry, Electronic Structure, and Gibbs Free Energy Caused by Dehydration of Hydrotalcites Containing  $\text{Cl}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  Counteranions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 13, p. 3531–3537, abr. 2011.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. An Overview of the Different Types of Catalysts in Organic Synthesis. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, 2012. Acesso em: 5 abr. 2022.

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

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

FERNANDES, A. d. J. d. S. **Estudo de materiais heteroestruturados funcionais à base de hidróxidos duplos lamelares suportados em silicato lamelar**. 2017. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

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

FIOLHAIS, C. et al. **A Primer in Density Functional Theory**. Berlin, Heidelberg: [s.n.], 2003. v. 620. (Lecture Notes in Physics).

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

FRANÇA, D. et al. Understanding the interactions between ranitidine and magadiite: Influence of the interlayer cation. **Chemosphere**, v. 222, p. 980–990, mai. 2019.

FUJITA, I.; KURODA, K.; OGAWA, M. Synthesis of Interlamellar Silylated Derivatives of Magadiite and the Adsorption Behavior for Aliphatic Alcohols. **Chem. Mater.**, v. 15, n. 16, p. 3134–3141, ago. 2003.

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

GARCÉS, J. M. et al. Hypothetical Structures of Magadiite and Sodium Octosilicate and Structural Relationships Between the Layered Alkali Metal Silicates and the Mordenite- and Pentasil-Group Zeolites. **Clays Clay Miner.**, v. 36, n. 5, p. 409–418, out. 1988.

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, set. 2009. Acesso em: 5 abr. 2022.

GUSMÃO, K. B.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. d. UM PANORAMA DA CATÁLISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 40 ANOS. **Quím. Nova**, v. 40, p. 650–655, jul. 2017.

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

HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B. P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 22, p. 9901–9904, dez. 2000. Acesso em: 5 abr. 2022.

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

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

HUANG, D. et al. Single-Atom Pt Catalyst for Effective C–F Bond Activation via Hydrodefluorination. **ACS Catal.**, v. 8, p. 9353–9358, out. 2018.

IDE, Y. et al. Zeolitic intralayer microchannels of magadiite, a natural layered silicate, to boost green organic synthesis. **Chem. Sci.**, v. 9, n. 46, p. 8637–8643, nov. 2018.

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

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

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, 4A, a1133–a1138, nov. 1965. Acesso em: 5 abr. 2022.

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

KRYSIAK, Y. et al. The Elusive Structure of Magadiite, Solved by 3D Electron Diffraction and Model Building. **Chem. Mater.**, v. 33, n. 9, p. 3207–3219, mai. 2021.

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

LIU, L.; CORMA, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 118, n. 10, p. 4981–5079, mai. 2018. Acesso em: 5 abr. 2022.

MAKOV, G.; PAYNE, M. C. Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 7, p. 4014–4022, fev. 1995. Acesso em: 18 abr. 2022.

MARLER, B.; GIES, H. Hydrous layer silicates as precursors for zeolites obtained through topotactic condensation: a review. **European Journal of Mineralogy**, v. 24, n. 3, p. 405–428, jun. 2012.

MOKHTAR, A.; DJELAD, A.; ADJDIR, M. et al. Intercalation of hydrophilic antibiotic into the interlayer space of the layered silicate magadiite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1171, p. 190–195, nov. 2018.

- MOKHTAR, A.; DJELAD, A.; BENGUEDDACH, A. et al. CuNPs-magadiite/chitosan nanocomposite beads as advanced antibacterial agent: Synthetic path and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 118, p. 2149–2155, out. 2018.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, jun. 1976. Acesso em: 5 abr. 2022.
- MOURA, A. O. **Síntese e aplicação de Magadiíta na liberação controlada de herbicidas**. 2008. Dissertação Mestrado – Universidade de Brasília.
- NANGOI, I. M. et al. Theoretical studies of the interaction of terephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 131–137, 2015.
- OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. d. **Introdução à Física do estado sólido**. 3. ed. [S.l.]: LF, 2017.
- PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Rev. Mod. Phys.**, v. 64, n. 4, p. 1045–1097, out. 1992.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, mai. 1981.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996. Acesso em: 5 abr. 2022.
- PINNAVAIA, T. J.; JOHNSON, I. D.; LIPSICAS, M. A  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR study of tetrahedral site distributions in the layered silicic acid H<sup>+</sup>-magadiite ( $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) and in Na<sup>+</sup>-magadiite ( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 118–121, jun. 1986.
- PIRES, C. T. G. V. M. T. **Síntese e pilarização de ácidos silícicos lamelares**. Ago. 2010. Doutorado em Ciências – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- QIAO, B. et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>. **Nat Chem**, v. 3, n. 8, p. 634–641, jul. 2011.
- RIO, C. del; MALHERBE, R. Heterogeneous Catalysis in Zeolites and Related Materials. **Inglomayor**, v. 16, p. 51–71, dez. 2019.
- ROJO, J. M. et al.  $^{29}\text{Si}$  MAS-N.M.R. spectra of lamellar silicic acid H-magadiite and its trimethylsilyl derivative. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 540, n. 9-10, p. 227–233, set. 1986.
- RUSSEL, J. B. Catálise. In: QUÍMICA Geral. [S.l.]: Makron books, 1994. v. 2. P. 58–61.
- SAGAN, C. **O mundo assombrado pelos demônios**. Edição: Companhia das Letras. [S.l.]: Companhia de bolso, 2006.

SANTOS E. N.; LAGO, R. M. Publicações na área de catálise envolvendo instituições brasileiras: Uma comparação entre os periódicos especializados e os da SBQ. **Quím. Nova**, 2007.

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299–312, ago. 2010.

SHEPPARD, D. et al. A generalized solid-state nudged elastic band method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 7, p. 074103, fev. 2012. Acesso em: 5 abr. 2022.

SILVA, B. N. N.; TAVARES, S. R.; LEITÃO, A. A. Exfoliation of zirconium aminophosphonates: investigation into their electronic structures by *ab initio* calculations. **New J. Chem.**, v. 44, n. 24, p. 10111–10118, 2020.

SILVA, D. C. D. d.; ZOTIN, F. M. Z. et al. O efeito da desativação térmica nas propriedades oxirredutoras e na atividade catalítica de catalisadores CZ e Pd-CZ. **Quím. Nova**, v. 35, p. 291–296, 2012.

SUPERTI, G. B. et al. Aluminum Magadiite: an Acid Solid Layered Material. **Chem. Mater.**, v. 19, n. 17, p. 4300–4315, ago. 2007. Acesso em: 13 abr. 2022.

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

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

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

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