

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

Deyse Gomes da Costa

Estudo teórico de hidróxidos lamelares com potencial aplicação tecnológica e ambiental

Juiz de Fora
2011

Deyse Gomes da Costa

Estudo teórico de hidróxidos lamelares com potencial aplicação tecnológica e ambiental

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Braga da Rocha

Juiz de Fora

2011

Costa, Deyse Gomes da.

Estudo teórico de hidróxidos lamelares com potencial aplicação tecnológica e ambiental / Deyse Gomes da Costa. – 2011.
199 f. : il.

Dissertação (Doutorado em Química)–Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

1. Química. I. Título.

CDU 54



A presente tese, intitulada “**Estudo teórico de hidróxidos lamelares com potencial aplicação tecnológica e ambiental**”, de autoria de **Deyse Gomes da Costa**, submetida à Comissão Examinadora abaixo assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **DOUTOR EM QUÍMICA** em 29 de julho de 2011.

Juiz de Fora, 29 de julho de 2011.

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

Prof. Dr. Alexandre Braga da Rocha
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda
Universidade Federal do ABC

Prof. Dr. Fernando Wypych
Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Luiz Antônio Sodré Costa
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho aos meus pais,
Regina e Agostinho (*in memoriam*)
e aos meus queridos irmãos,
Douglas e Emiliane.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a princípio a Deus, por todas as graças recebidas.

Ao Prof. Alexandre Amaral Leitão por ter acreditado que eu teria capacidade de desenvolver um trabalho no seu grupo de pesquisa. Pelo seu trabalho como orientador, por ter sido muitas vezes um amigo e sobretudo pela experiência profissional a qual tenho profunda admiração.

Ao Prof. Alexandre Braga da Rocha (UFRJ), pelas discussões de suma importância para o meu desenvolvimento profissional, bem como suas contribuições valiosas, no desenvolvimento desta pesquisa.

A Sandra S. S. Chiaro e ao Wladimir F. Souza (Cenpes-Petrobras), pela disponibilidade, atenção dispensada, paciência, dedicação e profissionalismo.

Aos meus queridos amigos do grupo de Físico-química de Sólidos e Interfaces, Anna Carolina, Alvim, Ary, Carla G., Carla V., Elena, Florence, Lucas, Mateus e Vivi. Especial agradecimento ao companheiro Rafael Berg (*in memoriam*).

A todos os funcionários do ICE, em especial aos técnicos de laboratório.

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

Ao Cenpes-Petrobras pelo apoio financeiro

Aos meus pais, Regina e Agostinho (*in memoriam*) e aos meus irmãos Douglas e Mel pelo apoio e carinho.

Ao Jr. pelo incentivo, carinho.

A todos que fizeram parte, direta ou indiretamente, deste fase da minha vida.

Muito obrigada a todos.

RESUMO

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou compostos tipo-hidrotalcita vêm sendo muito estudados devido a suas inúmeras aplicações. No campo da catálise, estes compostos podem atuar como catalisadores, suportes para catalisadores ou precursores de catalisadores. É sabido que a morfologia do suporte tem grande influência sobre a dispersão, a atividade e a seletividade apresentada pelo catalisador. Nestes caso, o conhecimento detalhado dos efeitos do suporte e dos sítios catalíticos exigem a compreensão da estrutura do HDL. Entretanto, por causa da desordem estrutural, muitas vezes inerente ao material, torna-se a determinação completa da estrutura, via difração de raios X, raramente possível. As bandas largas presentes na análise do IV, fazem a atribuição das mesmas ambígua. Devido à complexidade dos HDL e à dificuldade de se adquirir ou interpretar os resultados experimentais, foi proposto um modelo para simular as características estruturais dos compostos tipo-hidrotalcita com o politipo $3R_1$, usando condições periódicas de contorno e cálculos *ab initio* dentro da teoria do funcional da densidade (DFT). As informações estruturais da hidrotalcita, obtidas experimentalmente, foram usadas para verificar a validade do modelo teórico. Os resultados mostraram boas concordâncias com os padrões de raios X do pó experimentais. O espectro na região do infravermelho, a entalpia e energia livre de Gibbs, também foram calculadas.

Os cálculos de frequências vibracionais mostraram que as moléculas de água intercaladas são altamente organizadas devido às fortes interações intermoleculares com outras moléculas de água, com ânions interlamelares e com as hidroxilas das lamelas. A presença destas interações é refletida na presença do estiramento O-H das moléculas de água deslocadas para baixas frequências. A perda da degenerescência dos modos vibracionais ν_3 e do ν_4 foi observada, indicando a redução da simetria do íon carbonato.

As modificações termodinâmicas e estruturais resultantes da substituição do íon presente no HDL Zn-Al-Cl também foram analisadas. O íon Cl^- do HDL precursor foi trocado por uma série de ânions como o F^- , Br^- , OH^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} . Os resultados mostraram que a intercalação do HDL com diferentes íons, afeta o *gap* de energia e a basicidade da lamela tipo-brucita. A entalpia e a energia livre de Gibbs, a densidade de estados (DOS) e a densidade de estados projetada (PDOS) foram avaliadas para todos os HDL.

Palavras-chave: HDL, hidróxidos duplos lamelares, brucita, DRX, IV, energia livre de Gibbs, troca-iônica.

ABSTRACT

The layered double hydroxide (LDH) or hydrotalcite-like compounds have been widely studied due to many applications they have. In catalysis field these compounds can act as catalyst, catalyst support or precursor for supports and catalysts. It is well known that the support morphology has larger influence on the dispersion, activity and selectivity of catalysts. In this case, detailed knowledge about support effects and catalytic sites requires understanding the LDH structure. However, because of the inherent structural disorder, complete structure determination using X-ray diffraction is rarely possible. The IR analysis present broad bands, which makes their assignment ambiguous. Due to the complexity of the LDH and the difficult of acquiring experimental data, we proposed a model to simulate structural features of the hydrotalcite-like compounds with $3R_1$ polytypes using periodic boundary conditions and *ab initio* density functional theory (DFT) calculations. The structural information of hydrotalcite from experiments were used to verify the validity of theoretical model. Our results showed good agreements to the powder X-ray patterns. The infrared spectroscopy, enthalpy and Gibbs free energy, also was calculated.

The IR calculations showed that intercalated water molecules are highly ordered due the strong intermolecular interactions with other water molecules, interlayer anions and layer hydroxyls. These interaction is reflected by the presence of downshift vibrational frequencies of OH-stretching of interlayer water. The loss of degeneracy of the ν_3 and ν_4 vibrational modes are observed, indicating the reduction of the carbonate anion symmetry.

The thermodynamic and structural modifications derived from anion exchange on a LDH containing Zn-Al-Cl was also analyzed. The Cl^- ion to the LDH precursor was exchanged for a series of anions as F^- , Br^- , OH^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} and SO_4^{2-} . The resulted show that intercalation of LDH with different anions affect their gap energy and basicity of brucite-like layer. The enthalpy and Gibbs free energy, density of charge, density of state (DOS) and projected density of state (PDOS) were evaluated for all substituted materials.

Keywords: LDH, layered double hydroxides, hydrotalcite, brucite, XRD, IR, Gibbs free energy, anion exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos lamelares.....1	1
Figura 2	(A) Intercalação de moléculas nos hidróxidos lamelares, (B) adsorção na superfície dos hidróxidos lamelares, e (C) obtenção de óxido a partir de um hidróxido lamelar.....2	2
Figura 3	(A) Rede hcp de grupos OH, com cátions metálicos, M^{x+} , ocupando os interstícios octaédricos e (B) Rede hcp de grupos OH, com cátions metálicos, M^{x+} , ocupando os interstícios tetraédricos.....5	5
Figura 4	Estrutura hexagonal compacta, hcp.....5	5
Figura 5	Representação esquemática de uma lamela com sequência -AbC-.....6	6
Figura 6	Exemplos de HDL com periodicidade 1, 2, 3 e 6.....7	7
Figura 7	(A) Íon carbonato ocupando um sítio prismático e (B) íon sulfato ocupando um sítio octaédrico (Por simplificação somente os sítios são apresentados, sendo omitidas as demais partes da estrutura).....8	8
Figura 8	Estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$: (A) na direção xy e (B) propagada na direção z.....10	10
Figura 9	Representação da hidrotalcita.....12	12
Figura 10	HDL intercalado com (A) proteína, (B) C_{60} e o ânion Cl^-13	13
Figura 11	Ilustração de uma célula unitária de simetria cúbica formada pelos vetores \vec{a}_i , e sua reprodução periódica.....36	36
Figura 12	Zona de Brillouin em 2 dimensões, quadrada, com uma rede de 4 x 4 pontos. As operações de simetria são rotações de 90° e espelhamentos nas linhas tracejadas. Quadrados, triângulos e círculos representam conjuntos de pontos equivalentes por simetria.....45	45
Figura 13	(A) Representação das subdivisões do átomo em: núcleo (cinza), estados de caroço (azul) e estados de valência (vermelho) e a correspondente simplificação realizada pelo método de pseudopotencial. (B) A região do núcleo mais os elétrons do caroço é substituída por um caroço iônico com uma carga efetiva equivalente Z_{ef} (verde). As cargas do núcleo, do caroço e da valência são representadas respectivamente por Z , Z_c e Z_v47	47
Figura 14	Esquema comparativo entre a função de onda do cálculo com todos os elétrons (linha azul) e a pseudofunção de onda (linha vermelha) e entre o potencial do	

	cálculo com todos os elétrons (linha azul) e o pseudopotencial (linha vermelha).	53
Figura 15	Orbitais radiais do oxigênio. Contribuição dos momentos angulares $1s$, $2s$, $2p$ e $3s$.	54
Figura 16	Pseudofunção versus função de todos os elétrons para o orbital $2p$ do oxigênio.	56
Figura 17	Função de onda radial do orbital $2p$ do oxigênio (linha cheia) e as correspondentes pseudo-funções geradas com os pseudo-potenciais de norma conservada (linha pontilhada) e ultrasoft (linha tracejada) e seus respectivos raios de corte r_{NC} e r_{US} .	58
Figura 18	Os componentes do tensor de tensão, em um sistema tridimensional de coordenadas cartesianas, formam a matriz.	63
Figura 19	Exemplos de constantes de força descrita pela relação entre o eixo de deslocamento e o eixo da força resultante.	68
Figura 20	Esquema do método NEB. São mostradas a interpolação linear como caminho inicial para o MEP, depois duas etapas de otimização e por final o caminho convergido ao MEP. Figura adaptada do trabalho de Caspersen e Carter (CASPERSEN, 2005).	74
Figura 21	Esquema dos problemas que podem ocorrer no NEB puro, <i>image sagging</i> e <i>corner cutting</i> . Figura adaptada do trabalho de Caspersen e Carter (CASPERSEN, 2005).	75
Figura 22	Esquema das forças que agem na imagem i no método NEB. Figura adaptada do trabalho de Sheppard et al. (SHEPPARD, 2008).	76
Figura 23	Comparação entre o método NEB e o CI-NEB, pela busca do caminho de menor energia.	78
Figura 24	(A) Representação dos hidróxidos lamelares e (B) unidade periódica dos hidróxidos.	85
Figura 25	Representação da célula unitária que forma o plano de hidroxila.	85
Figura 26	(A) Cristal representado pela célula unitária convencional e (B) cristal representado pela nova célula unitária.	88
Figura 27	Politipismo e seus respectivos vetores de translação: (A) $1H$, (B) $2H_1$, (C) $2H_2$, (D) $2H_3$, (E) $3R_1$, (F) $2R_2$, (G) $6R_1$, (H) $6R_2$ e (I) $6R_3$.	89
Figura 28	Politipismo e seus respectivos vetores de translação: (J) $6R_4$ e (K) $6R_5$.	91

Figura 29	DRX simulado da hidrotalcita $Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(CO_3)_{1/6} \cdot 4/6H_2O$ com os politipos 1H, 2H ₁ , 3R ₁ e 3R ₂	96
Figura 30	Espectro IV simulado do HDL Mg-Al-CO ₃ (A) com politipo 3R ₁ e (B) 3R ₂	99
Figura 31	Representação da construção de uma super-célula $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, obtida a partir de uma célula 1 x 1.....	101
Figura 32	Sítio prismático ocupado por: (A) vacância, (B) íon carbonato, (C) íon cloreto e (D) molécula de água.....	103
Figura 33	Comparação entre o difratograma de raios X de pó do HDL calculado (linha vermelha) com o experimental (linha preta). (A) HDL-Zn _{2/3} Al _{1/3} (OH) ₂ Cl _{1/3} · 2/3H ₂ O, (B) HDL-Zn _{2/3} Al _{1/3} (OH) ₂ (CO ₃) _{1/6} · 2/6H ₂ O e (C) HDL-Mg _{2/3} Al _{1/3} (OH) ₂ (CO ₃) _{1/6} · 2/6H ₂ O.....	106
Figura 34	Diferença de densidade de carga calculada para os compostos Zn-Al-Cl, Zn-Al-CO ₃ e Mg-Al-CO ₃ . A densidade de carga flui da região azul para a vermelha.....	108
Figura 35	Espectro infravermelho simulado da (A) água no estado vapor, (B) HDL-Zn-Al-Cl, (C) HDL-Zn-Al-CO ₃ , (D) HDL-Mg-Al-CO ₃ e (E) gelo Ih.....	111
Figura 36	Espectro vibracional simulado das hidrotalcitas (A) Zn-Al-CO ₃ e (B) Mg-Al-CO ₃	114
Figura 37	DRX simulado do Zn-Al-Cl e Zn-Al-CO ₃ , hidratados e desidratados.....	121
Figura 38	Diferença de densidade de carga do (A) Zn-Al-Cl, (B) Zn-Al-CO ₃ , (C) D-Zn-Al-Cl e (D) D-Zn-Al-CO ₃	122
Figura 39	(A) Íon Cl ⁻ ocupando o vértice de um sítio prismático no HDL Zn-Al-Cl, (B) Íon Cl ⁻ ocupando o centro de um sítio prismático no HDL D-Zn-Al-Cl, (C) Íon CO ₃ ²⁻ ocupando um sítio prismático no HDL Zn-Al-CO ₃ e (D) Íon CO ₃ ²⁻ ocupando um sítio prismático no HDL D-Zn-Al-CO ₃	123
Figura 40	Dependência entre a energia livre de Gibbs e a temperatura para obter a desidratação completado do Zn-Al-Cl e Zn-Al-CO ₃	126
Figura 41	Densidade de estados (DOS) dos HDL Zn-Al-Cl e Zn-Al-CO ₃ hidratados e desidratados. A linha vermelha indica a densidade de estados projetada (pDOS) dos ânions intercalados. O nível da energia de Fermi foi escolhido como zero e é indicado pelas linhas pontilhadas.....	127
Figura 42	Módulo quadrado dos orbitais de valência do (A) hidratado e (B) anidro Zn-Al-Cl. A superfície de isodensidade é de 0.001 elétrons/Bohr ³ em ambos os casos....	

	129
Figura 43	Diferença de densidade de carga resultante da substituição dos ânions intercalados. (A) NO_3^- , (B) Br^- , (C) Cl^- , (D) F^- , (E) OH^- e (F) CO_3^{2-}	139
Figura 44	Variação do parâmetro de rede a com a fração molar x	141
Figura 45	Unidade octaédrica (O_h) regular e algumas das possíveis distorções que ela pode sofrer. M é o metal central e L é o ligante. A estrutura D_{3h} foi deslocada para que todos os seis ligantes são mostrados.....	142
Figura 46	Ilustração dos ângulos medidos nos compostos lamelares.....	143
Figura 47	Variação do parâmetro de rede c com a fração molar x	143
Figura 48	Difração de raios X de pó simulado das estruturas propostas por diferentes autores a fim de explicar a segunda etapa da decomposição térmica dos HDL.....	149
Figura 49	Dependência entre a energia livre de Gibbs e a temperatura para obter a desidratação completa do Mg-Al-CO_3	151
Figura 50	Dependência entre a energia livre de Gibbs e a temperatura para a reação: (A) de formação do Mono-HDL a partir do D-HDL, (B) de formação do Bi-HDL a partir do D-HDL, (C) da reação global para a formação do Mono-HDL e (D) da reação global para a formação do Bi-HDL.....	153
Figura 51	Mecanismo de desidratação parcial da lamela do composto D-Mg-Al-CO_3 , com formação de vacância, que é representada pelo símbolo \square	154
Figura 52	Mecanismo de incorporação do íon carbonato na estrutura lamelar de modo monodentado. Formação do composto Mono-Mg-Al-CO_3	155
Figura 53	Mecanismo de desidratação parcial da lamela do composto D-Mono-Mg-Al-CO_3 , com formação de vacância, que é representada pelo símbolo \square	155
Figura 54	Mecanismo de incorporação do íon carbonato na estrutura lamelar de modo bidentado. Formação do composto Bi-Mg-Al-CO_3	156
Figura 55	Caminho de menor energia (MEP) para a reação de formação do Mono-Mg-Al-CO_3 a partir do D-Mg-Al-CO_3	157
Figura 56	Caminho de menor energia (MEP) para a reação de formação do Bi-Mg-Al-CO_3 a partir do D-Mono-Mg-Al-CO_3	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Politipos observados nos compostos lamelares.....	8
Tabela 2	Parâmetros de rede da lamela de hidroxilas.....	86
Tabela 3	Sequência primária, vetor de translação, vetores de rede e coordenadas atômicas, necessárias para a construção de HDL com os politipos: 1H, 2H ₁ , 2H ₂ e 3H ₃ , através de uma célula unitária alternativa.....	92
Tabela 4	Sequência primária, vetor de translação, vetores de rede e coordenadas atômicas, necessárias para a construção de HDL com os politipos: 3R ₁ , 3R ₂ , 6R ₁ e 6R ₂ , através de uma célula unitária alternativa, de mesma simetria e menor que a célula cristalográfica convencional.....	93
Tabela 5	Sequência primária, vetor de translação, vetores de rede e coordenadas atômicas, necessárias para a construção de HDL com os politipos: 6R ₃ , 6R ₄ e 6R ₅ , através de uma célula unitária alternativa, de mesma simetria e menor que a célula cristalográfica convencional.....	94
Tabela 6	Entropia, entalpia de reação e energia livre de Gibbs de formação em kJ/mol para a hidrotalcita Mg-Al-CO ₃ com os politipos: 3R ₁ , 2H ₁ , 1H e 3R ₂	97
Tabela 7	Vetores ($\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3$) usados para obter a super-célula $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$ de um mineral com politipo 3R ₁	102
Tabela 8	Parâmetros geométricos da célula unitária dos compostos tipo-hidrotalcita M-Al-A (onde M = Zn ou Mg e A = Cl ⁻ ou CO ₃ ²⁻) calculados e experimentais.....	105
Tabela 9	Algumas frequências (cm ⁻¹) simuladas e calculadas no espectro infravermelho dos HDL Zn-Al-Cl, Zn-Al-CO ₃ e Mg-Al-CO ₃	112
Tabela 10	Fases sólidas utilizadas na análise da energia de formação dos compostos tipo-hidrotalcita, a partir da reação Hid. e Ox.....	116
Tabela 11	Entalpia de reação e energia livre de Gibbs de formação em kJ/mol para das hidrotalcitas Zn-Al-CO ₃ e Mg-Al-CO ₃ . Valores calculados e experimentais são apresentados para os HDL formados a partir dos reagentes hidróxidos (Hid.) e de óxidos (Óx.).....	116
Tabela 12	Principais parâmetros geométricos para os HDL Zn-Al-Cl, Zn-Al-CO ₃ , D-Zn-Al-Cl, and D-Zn-Al-CO ₃	120
Tabela 13	Cargas de Löwdin dos HDL (e ⁻).....	128
Tabela 14	Fórmulas química e as super-célula utilizados em cada simulação de troca-	

	iônica.....	131
Tabela 15	Parâmetros de rede <i>c</i> , experimentais e calculados, para HDL obtidos por troca-iônica.....	132
Tabela 16	Modos de vibração dos íons CO ₃ ²⁻ e NO ₃ ⁻ , em solução e intercalados em compostos tipo-hidrotalcita.....	135
Tabela 17	Estudo termodinâmico da reação de troca-iônica usando o HDL Zn-Al-Cl como precursor. A entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs foram calculados a 298,15K (kJ/mol).....	137
Tabela 18	Fórmula molecular e super-células para as hidrotalcitas calculadas com diferentes fração molares.....	140
Tabela 19	Entropia, entalpia e energia livre de Gibbs de formação para as hidrotalcitas calculadas com diferentes fração molares (<i>x</i>) e grau de hidratação (<i>m</i>).....	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

hcp - hexagonal compacta

HDS - Hidrodessulfurização

HID - Hidrogenação

HT - Hidrotalcita

HDL - Hidróxidos Duplos Lamelares

IR - Infravermelho

DFT - Teoria do Funcional da Densidade

DOS - Densidade de estados

DM - Dinâmica Molecular

MEP - Caminho de menor energia

OPW - Onda Plana Ortogonalizada

PDOS - Densidade de estados projetada

Ppm - Partes Por Milhão

USPP - Pseudopotencial *ultrasoft*

ZPE - energia de ponto zero

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Sítio octaédrico

B - Sítio octaédrico

C - Sítio octaédrico

M^{2+} - Metal com carga divalente

M^{3+} - Metal com carga trivalente

A^{n-} - Ânion com carga $n-$

Å - Ângstron

λ - Comprimento de onda

a - Parâmetro de rede

b - Parâmetro de rede

c - Parâmetro de rede

α - Ângulo formado entre os parâmetros de rede b e c

β - Ângulo formado entre os parâmetros de rede a e c

γ - Ângulo formado entre os parâmetros de rede a e b

ν - Modo de estiramento

δ - Modo de deformação angular

γ_{CO_3} - Deformação angular do O-C-O fora do plano

$\delta_d(OCO)$ - Deformação angular O-C-O no plano

H - Simetria hexagonal

R - Simetria romboédrica

x - Fração molar

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1. 1. Os hidróxidos lamelares.....	1
1. 2. Descrição da estrutura dos principais hidróxidos lamelares.....	4
1. 3. CLASSIFICAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS LAMELARES.....	9
1. 3. 1. Compostos tipo-brucita.....	9
1. 3. 2. Hidróxidos duplo lamelar (HDL) ou compostos tipo-hidrotalcita.....	11
1. 4. PROCESSO DE RECONSTRUÇÃO OU EFEITO MEMÓRIA.....	14
1. 5. SUPORTES PARA CATALISADORES EM REAÇÕES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO.....	15
1. 6. INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA E DAS PROPRIEDADES DOS HDL.....	17
2. OBJETIVO.....	21
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3. 1. O problema quântico de muitos corpos e a aproximação de born- oppenheimer.....	21
3. 2. Teoria do funcional da densidade.....	25
3. 3. Equação de Kohn-Sham.....	27
3. 4. POTENCIAL DE CORRELAÇÃO E TROCA.....	31
3. 4. 1. Aproximação LDA (aproximação da densidade local)	31
3. 4. 2. Aproximação GGA (aproximação do gradiente generalizado).....	32
3. 5. SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM PARA SISTEMAS PERIÓDICOS.....	34
3. 5. 1. Funções de base.....	34
3. 5. 2. Rede recíproca, zona de Brillouin e amostragem de pontos K.....	40
3. 5. 3. Espaço recíproco: pontos especiais de Monkhorst-Pack	43
3. 5. 4. Densidade de estados	45
3. 6. APROXIMAÇÃO DO PSEUDO-POTENCIAL.....	46
3. 6. 1. Pseudo-potencial ultrasoft	56
3. 7. CORREÇÃO DE MAKOV-PAYNE.....	60
3. 8. OTIMIZAÇÃO DAS POSIÇÕES ATÔMICAS E PARÂMETROS DE REDE.....	61
3. 8. 1. Teorema de Hellmann-Feynman.....	62
3. 9. ESTUDO VIBRACIONAL.....	66
3. 10. ANÁLISE TERMODINÂMICA	70

3. 11. CAMINHO DE REAÇÃO.....	72
3. 11. 1. Método NEB.....	73
3. 11. 2. Estimativa da tangente.....	76
3. 11. 3. Método CI-NEB	77
3. 11. 4. Constante da mola (K_s).....	79
3. 12. ANÁLISE DE DENSIDADE DE CARGA	79
4. SUMÁRIO DA METODOLOGIA ADOTADA.....	81
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	82
5. 1. PREPARAÇÃO DOS CÁLCULOS E COMPARAÇÃO DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS.....	82
5. 1. 1. Descrição do modelo estrutural.....	83
5. 1. 2. Identificação do politipismo através da simulação difração de raios x de pó e espectroscopia na região do infravermelho	85
5. 2. CONSTRUÇÃO DA ESTRUTURA LAMELAR $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ PARA O POLÍTIPO 3R ₁	100
5. 2. 2. Descrição da região interlamelar.....	102
5. 3. AVALIAÇÃO DO MODELO – INVESTIGAÇÃO DOS HDL: Zn-Al-Cl, Zn-Al-CO ₃ e Mg-Al-CO ₃	104
5. 3. 1. Difração de raios X de pó simulado.....	104
5. 3. 2. Transferência de carga.....	106
5. 3. 3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	109
5. 3. 3. 1. Vibração das moléculas de água	109
5. 3. 3. 2. Vibração dos íons carbonatos.....	113
5. 3. 4. ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	115
5. 4. SIMULAÇÃO <i>AB INITIO</i> DAS MUDANÇAS GEOMÉTRICA, ESTRUTURA ELETRÔNICA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS CAUSADA PELA DESIDRATAÇÃO DAS HIDROTALCITAS CONTENDO OS CONTRA-ÍONS Cl ⁻ E CO ₃ ²⁻	118
5. 5. ANÁLISE ESTRUTURAL E ENERGÉTICA DE HDL OBTIDOS POR TROCA-IÔNICA.....	130
5. 5. 1. Análise estrutural.....	130
5. 5. 2. Análise termodinâmica.....	136
5. 6. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE CÁTIONS NA FORMAÇÃO DAS HIDROTALCITAS.....	141
5. 7. INVESTIGAÇÃO AB INITIO DOS PRODUTOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	

DA HIDROTALEITA, A BAIXA TEMPERATURA.....	146
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	159
7. REFERÊNCIAS.....	164
APÊNDICES	

ESTUDO TEÓRICO DE HIDRÓXIDOS LAMELARES COM POTENCIAL APLICAÇÃO TECNOLÓGICA E AMBIENTAL

1. INTRODUÇÃO

1. 1. Os hidróxidos lamelares

A rigor, todo sólido apresenta algum grau de porosidade, detectável ou não, resultante da existência de cavidades, canais ou interstícios. A porosidade também pode ser uma característica inerente à estrutura cristalina, como é o caso dos compostos lamelares, cuja porosidade geralmente assume dimensões moleculares (FERREIRA, 2007).

Segundo a IUPAC, “um composto lamelar é um material cristalino em que os átomos em uma lamela estão ligados por ligações químicas, enquanto os átomos das lamelas adjacentes interagem por forças físicas”. Há muitas classes de compostos que apresentam estruturas lamelares, sendo o mais simples o grafite. Além do grafite, podem ser citados como exemplo de compostos lamelares: os argilominerais, os hidróxidos lamelares, os calcogenetos, os haletos de metais de transição, os fosfatos de zircônio e seus derivados. Os hidróxidos lamelares são um grupo muito interessante desta classe de materiais, e a representação esquemática da sua estrutura é apresentada na Figura 1.

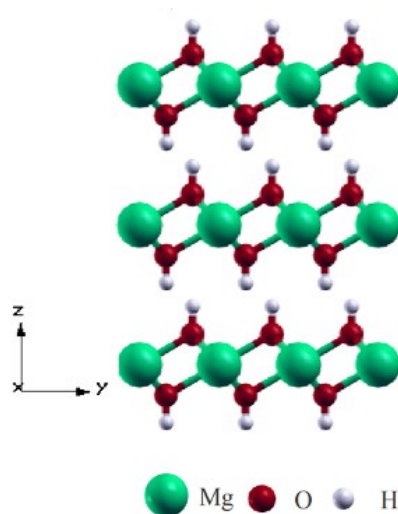


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos lamelares.

Os compostos lamelares apresentam algumas características físicas e propriedades em comum, pois como dito anteriormente, as ligações que formam as lamelas são fortes, do tipo covante, enquanto as interações interlamelares são fracas, sendo compostas principalmente por interações do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio e em alguns casos do tipo coulombianas. As forças de ligação que une as lamelas é dirigida perpendicularmente ao plano das lamelas que é o plano (001) da estrutura cristalina destes materiais. Assim, o cisalhamento paralelo ao plano (001) é o que menos consome energia e os cristais são clivados facilmente nesta direção.

Além disso, nos hidróxidos lamelares, a distância interlamelar é flexível, de modo que eles sejam capazes de incorporar espécies em seu interior. Este modo de inclusão é chamado de intercalação e está representado na Figura 2A. Os compostos lamelares podem, ainda, incorporar espécies em sua superfície, via adsorção ou funcionalização, como mostra a Figura 2B. Podem ser utilizados diretamente como catalisadores básicos, ou empregados na preparação de óxidos a partir da sua decomposição térmica. Os hidróxidos lamelares têm recebido expressiva atenção em função dessas características e das diversas aplicações possíveis para esses materiais.

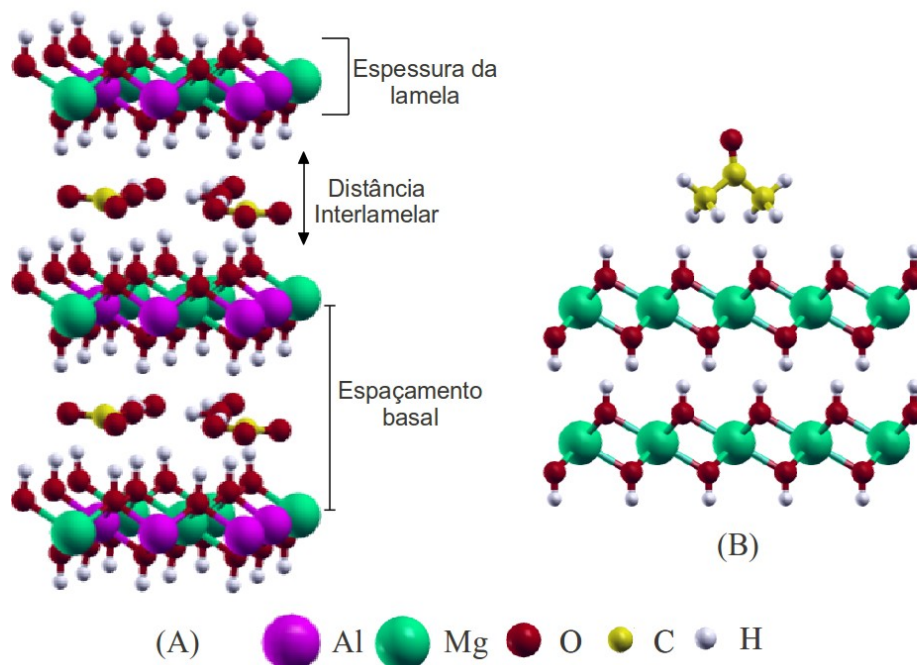


Figura 2 – (A) Intercalação de moléculas nos hidróxidos lamelares e (B) adsorção na superfície dos hidróxidos lamelares.

Vale ressaltar que o termo “intercalação” é usado em Química para descrever a inserção ou introdução reversível de um “intercalante” ou “convidado” móvel (íons ou moléculas, que podem estar anidro ou hidratados) dentro de uma estrutura cristalina “hospedeira” que contém um sistema de vazios estruturais.

Em compostos assim, dois conceitos são de fundamental importância: a distância interplanar basal (d), definida como a distância entre os centros de duas lamelas consecutivas e a distância (ou espaçamento) interlamelar (l), que é o espaçamento existente entre as superfícies de duas lamelas adjacentes. Assim, o espaçamento basal é igual à espessura da lamela mais a distância interlamelar (Figura 2A). Essa espessura da lamela varia em uma faixa de 4,5 a 4,8Å, dependendo do tipo de cátions que a compõe. A distância interlamelar depende da dimensão, da orientação das espécies intercaladas entre as lamelas, do grau de hidratação e da interação entre os mesmos.

Já a adsorção é um processo relacionado com as interações entre o adsorvato (átomos, íons ou moléculas) e a superfície do adsorvente (Figura 2B). O processo de adsorção pode ser dividido em duas classes: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, também conhecida como fisissorção, a interação entre adsorvente e adsorvato é do tipo de van der Waals. Essa interação tem como característica um longo alcance, porém fraca. Na adsorção química ou quimissorção, as partículas se aderem à superfície por meio de uma ligação covalente e tendem a ocupar sítios que maximizem seu número de coordenação com o substrato. A entalpia de quimissorção é muito maior que a observada na fisissorção.

Tendo em vista as características gerais dos compostos lamelares, pode-se dizer que os hidróxidos lamelares podem ser utilizados como matrizes para a imobilização de espécies ativas, tanto para remediação de efluentes, quanto para o monitoramento e sensoriamento de poluentes através da adsorção de contaminantes presentes em meio aquoso ou na atmosfera. As propriedades dos hidróxidos lamelares podem ser combinadas com as de um composto intercalado, resultando em um composto de intercalação cujas características são diferentes daquelas apresentadas pelas espécies individuais, uma vez que as moléculas na matriz geram perturbações no meio químico, geométrico e eletrônico da matriz, provocando variações substanciais que refletem na variação de suas propriedades. Os hidróxidos lamelares geralmente apresentam baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e, por isto, podem atuar como carregadores para liberação controlada de fármacos (CUNHA, 2010). Também podem ser empregados como trocadores iônicos, catalisadores, precursores ou suporte para

catalisadores.

As novas exigências legais, normativas e comunitárias impõem que se evitem danos ao meio ambiente, particularmente aqueles produzidos pela atividade industrial. Isso tem ressaltado, de maneira inequívoca, que a atividade em química deve ser desenvolvida juntamente com programas de atuação responsável. Assim, é preciso não só reduzir ao máximo possíveis impactos ambientais, como também minimizar os efeitos negativos em situações já claramente identificadas, via desenvolvimento de processos de remediação.

A despeito dessas questões, os hidróxidos lamelares apresentam grande potencial para atender a um conjunto dessa demanda; no entanto, existem vários pontos que continuam a desafiar a indústria e os pesquisadores, sendo oportuna uma breve referência a alguns desses problemas a fim de demonstrar que, apesar da versatilidade e da abrangência de campo de atuação dos hidróxidos lamelares, muitas áreas solicitam de propostas de pesquisa inovadoras que explorem o potencial desses compostos. Soluções também são apontadas, mas algumas delas esbarram na falta de conhecimento sobre a estrutura e as propriedades físico-químicas desses compostos. Assim, pretende-se mostrar como a simulação computacional pode auxiliar no estudo das propriedades físico-químicas, estruturais e eletrônicas desses materiais.

1. 2. DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS HIDRÓXIDOS LAMELARES

Os hidróxidos lamelares aqui apresentados possuem simetria hexagonal e podem ser representados por $M^{x+}(OH)_x$, em que M é um cátion metálico de carga $x+$. Por convenção, a descrição da estrutura desses materiais é baseada em sua sub-rede hexagonal compacta de grupos hidroxilas. Nesse caso, os compostos são formados por grupos hidroxila organizados de maneira que o centro dos átomos de oxigênio determine uma rede hexagonal compacta, hcp (*hexagonal close-packed*), em que os cátions metálicos irão ocupar os sítios intersticiais, como pode ser visto na Figura 3.

Da família de compostos que serão estudadas aqui, todos os componentes podem ser construídos a partir de variações da rede hcp, alterando-se o tipo de cátion metálico ou a distribuição deles sobre os sítios intersticiais.

A rede hcp apresenta uma configuração com alta densidade atômica, possuindo uma célula unitária na qual os parâmetros de rede apresentam a relação: $a = b \neq c$ e ângulos correspondentes a: $\alpha = \beta = 90^\circ$, e $\gamma = 120^\circ$. Nessa rede, os átomos em planos sucessivos não estão em posições equivalentes, ao contrário, eles estão deslocados horizontalmente por um vetor de $(2/3, 1/3)$, ou alternativamente, em $(1/3, 2/3)$. Assim, matematicamente, existem três sítios nos quais os grupos hidroxila podem ser posicionados, e estes são chamados de A, B e C, correspondendo às coordenadas $(0, 0)$, $(1/3, 2/3)$ e $(2/3, 1/3)$, respectivamente. De outro modo, a rede hcp pode ser vista consistindo-se em duas redes hexagonais simples interpenetrantes e deslocadas, como mostra a Figura 4.

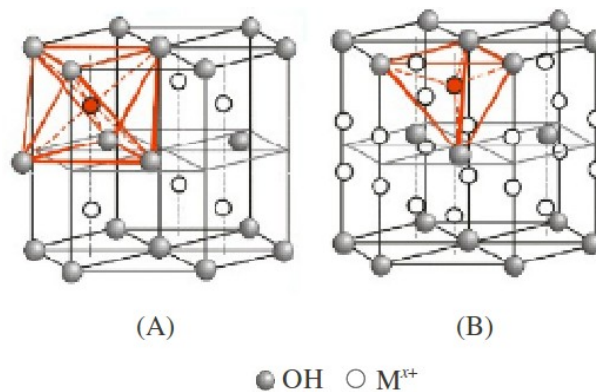


Figura 3 – (A) Rede hcp de grupos OH, com cátions metálicos, M^{x+} , ocupando interstícios octaédricos e (B) Rede hcp de grupos OH, com cátions metálicos, M^{x+} , ocupando interstícios tetraédricos.

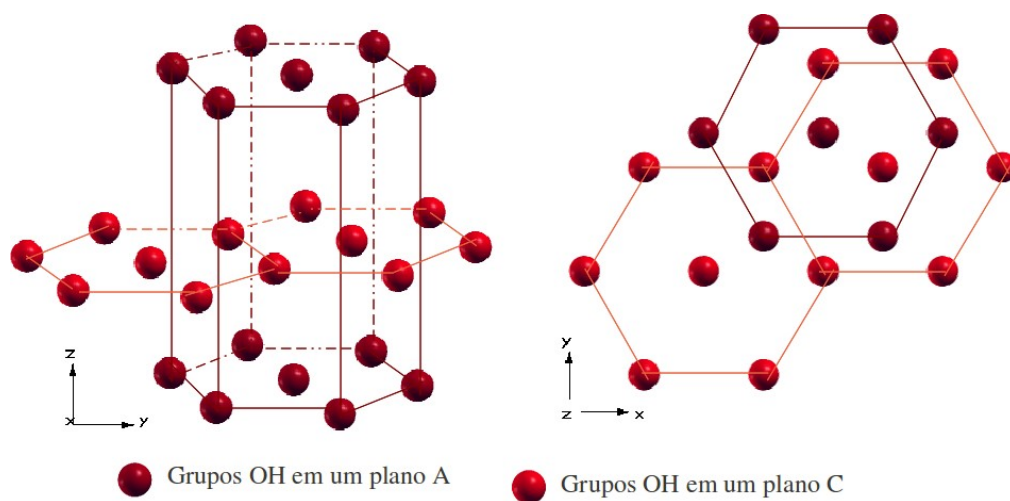


Figura 4 - Estrutura hexagonal compacta, hcp.

Como dito anteriormente, os cátions metálicos irão ocupar os sítios intersticiais da rede hcp de grupos hidroxila e, no caso mais geral, essas posições serão todas octaédricas. Assim, cada lamela é resultado da interpenetração de três redes hexagonais simples deslocadas. A primeira é formada por grupos hidroxila; a segunda, por cátions metálicos; e a terceira, novamente, é composta por grupos hidroxila. Um exemplo de conjunto HO-M-OH é ilustrado na Figura 5.

Desde que essa lamela seja regularmente empilhada, a representação tridimensional de um hidróxido lamelar pode ser feita pela notação: ...-AbC-AbC-AbC-... Assim, para cada lamela existe um grupo de hidroxilas no sítio *A*, um plano de cátions na posição *b* e outro conjunto de hidroxilas no sítio *C*, e essa sequência é repetida periodicamente ao longo da direção [0001]. O segmento -AbC- representa a disposição dos átomos na célula unitária, sendo a menor unidade do composto que pode ser indefinidamente repetida para gerar toda a estrutura lamelar. Por simplificação, adota-se somente a posição das hidroxilas. Neste caso, a representação é... -AC-AC-AC-...

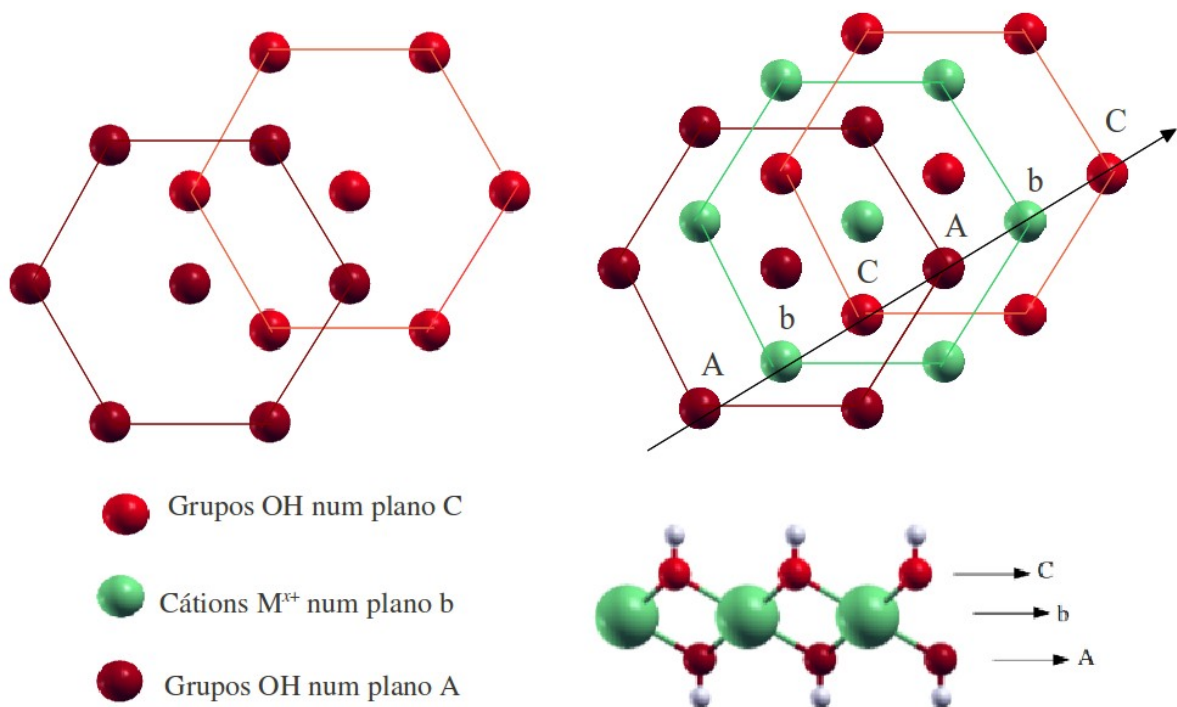


Figura 5 - Representação esquemática de uma lamela com sequência -AbC-.

Porém, há casos em que uma lamela não é equivalente por simetria à sua adjacente,

fazendo com que a célula unitária do material tenha que ser composta por duas ou mais estruturas lamelares. Essa é uma característica bastante singular dos compostos lamelares e é denominada de *politipismo*, um polimorfismo unidimensional que permite ao material exibir modificações estruturais sem variar sua estequiometria. Nesse caso, mudanças na sequência de empilhamento das lamelas poderão gerar estruturas com propriedades diferentes entre si.

Esses compostos são diferenciados através de uma nomenclatura que utiliza um número seguido de uma letra maiúscula. O número informa a quantidade de lamelas presentes na célula unitária e é chamado de periodicidade, que nesses materiais pode ser igual a 1, 2, 3 ou 6, como ilustra a Figura 6. A letra informa o sistema cristalino a que pertence o cristal, podendo ser hexagonal (H) ou romboédrica (R).

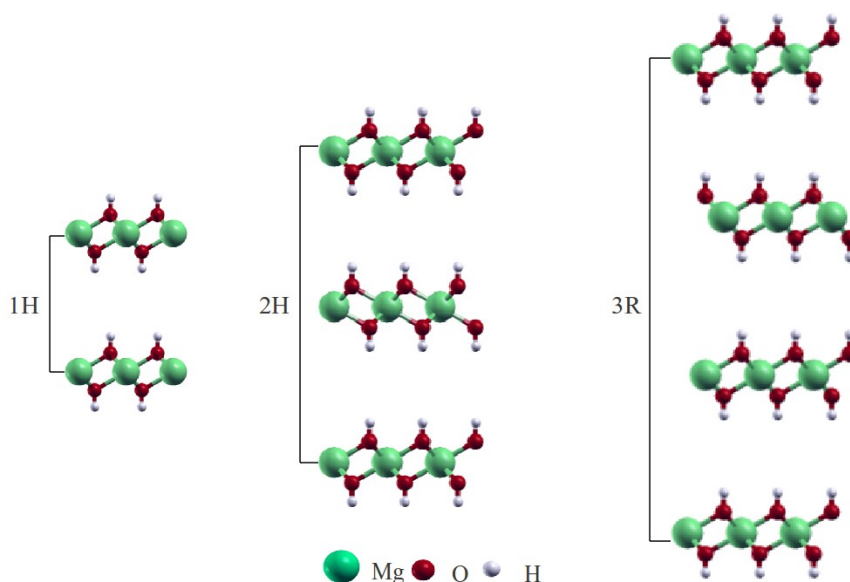


Figura 6 – Exemplos de HDL com periodicidade 1, 2 e 3.

Compostos com uma mesma periodicidade ainda podem ter seus grupos hidroxila empilhados de diferentes maneiras, gerando uma diversidade de estruturas chamadas de politipos. Assim, para que a notação não seja ambígua, inclui-se um número subscripto para indicar a sequência de empilhamento das lamelas de hidroxila, como mostra a Tabela 1.

Diferentes politipos geram sítios interlamelares distintos. Quando os grupos hidroxila de uma lamela estão alinhados com os íons OH da lamela adjacente, há formação de um sítio prismático, que na notação é representado pelo símbolo “=” . Por exemplo, todos os sítios interlamelares nos politipos $2H_1$ e $3R_1$ são prismáticos, como mostra a Tabela 1. Do contrário,

os sítios formados serão octaédricos, que são representados por “-”, como é o caso dos politipos 1H e 3R₂, vistos na Tabela 1. Uma representação esquemática dos sítios prismático e octaédrico é apresentada na Figura 7.

Tabela 1 – Politipos observados nos compostos lamelares

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

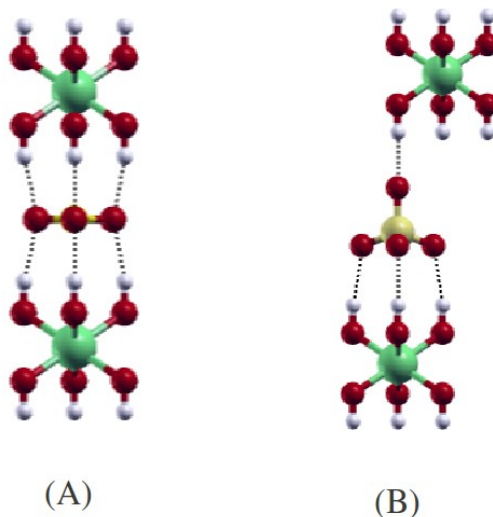


Figura 7 – (A) Íon carbonato ocupando um sítio prismático e (B) íon sulfato ocupando um sítio octaédrico (Por simplificação somente os sítios são apresentados, sendo omitidas as demais partes da estrutura).

Embora o politipismo seja uma propriedade inerente aos compostos lamelares, o seu estudo ainda é escasso no caso dos hidróxidos lamelares. Uma análise sistemática dessa

característica seria de extrema importância, uma vez que a transformação destes politipos pode levar a incontáveis modificações nas propriedades do material.

1. 3. CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS LAMELARES

Os compostos lamelares podem ser classificados segundo a densidade de carga presente em suas lamelas, podendo ser: (i) de lamelas neutras, como os hidróxidos tipo-brucita, (ii) de lamelas carregadas positivamente, como os hidróxidos duplos lamelares e os hidroxissais, os quais são neutralizados por ânions na região interlamelar, ou (iii) de lamelas negativamente carregadas, como é o caso dos filossilicatos com capacidade de troca catiônica. Nos argilominerais, os ânions e os cátions podem ser solvatados, e o solvente contribui para a estabilização da estrutura lamelar (ARIZAGA, 2007). Neste trabalho serão abordados apenas os tipos (i) e (ii).

1. 3. 1. Compostos tipo-brucita

Compostos tipo-brucita são hidróxidos lamelares que apresentam a seguinte fórmula geral: $M^{2+}(OH)_2$, onde $M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ ou Cd^{2+} . Dentre estes, o mineral brucita, $Mg(OH)_2$, é o mais conhecido e estudado, e por isto empresta seu nome para esta classe de compostos, que é, então, denominada de tipo-brucita (D'ARCO, 1993).

Nos compostos tipo-brucita, os cátions metálicos estão octaedricamente coordenados a grupamentos hidroxila, como ilustra a Figura 8. As lamelas estão dispostas num empacotamento ...-AC-AC-AC-..., sendo do tipo 1H, e a estrutura lamelar é mantida por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio.

Existem poucas referências ao uso de compostos tipo-brucita em reações de intercalação. A principal razão baseia-se no fato de que as fracas interações que mantêm a estrutura coesa limitam o número de moléculas que podem penetrar no espaço interlamelar,

além de facilitar a sua clivagem. Apesar disso, esses materiais apresentam uma superfície bastante reativa, podendo atuar de maneira bastante promissora em processos de adsorção e funcionalização (WYPYCH, 2005; VAISS, 2009; VAISS, 2011). Nesse caso, as moléculas reagem quimicamente com a superfície da lamela, conferindo a elas novas propriedades, além de poderem atuar como uma alternativa tecnológica na remediação de águas contaminadas por metais pesados e ânions pela retenção e absorção de espécies como Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ou F^- (PUSHKARYOVA, 2000; VAISS, 2009; VAISS, 2011).

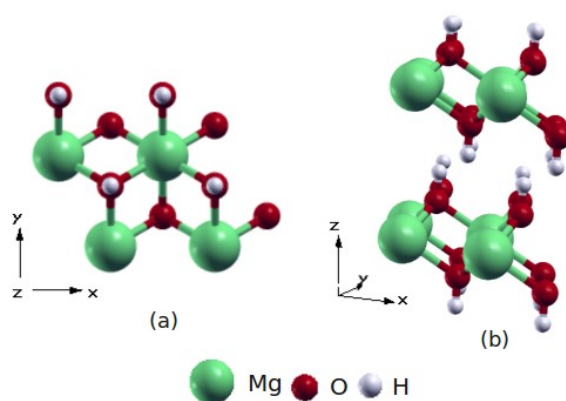
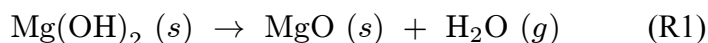


Figura 8 - Estrutura da brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$: (A) na direção xy e (B) propagada na direção z.

Outra propriedade interessante é a utilização dos compostos tipo-brucita como precursores para a obtenção de óxidos. Por exemplo, a desidratação da brucita leva à formação do MgO , a periclase, como mostrado na reação R1, (CHURAKOV, 2004; MCKELVY, 2001; GAJDARDZSKA-JOSIFORSKA, 2005).



Esse método de obtenção é importante, pois estudos revelaram que a área específica aumenta com o avanço do tratamento térmico. De $38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pode-se chegar a $310 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ após 87% da sua desidroxilação (YOSHIDA, 1995). Suportes que apresentem alta área específica são desejáveis, pois é nela que o catalisador se dispersa. Além disso, o grau de dispersão da fase ativa influencia na atividade e na seletividade dos catalisadores (ZHAO,

2001; ZHAO, 2002a; ZHAO, 2002b; YIN, 2002; CALOCH, 2004).

Os mecanismos envolvidos no processo de desidratação ainda não foram esclarecidos (BERA, 2000; MCKELVY, 2001; NAHDI, 2009). Apesar disso, devido à simplicidade estrutural e química, o $Mg(OH)_2$ é um importante sistema modelo para a investigação dos hidróxidos lamelares em nível atômico.

O MgO é um óxido básico muito utilizado em catálise; contudo, ele reage facilmente com moléculas de água, retornando ao $Mg(OH)_2$, que é a estrutura termodinamicamente mais estável (EUN, 2003; ZDRAŽIL, 2003). Este processo é, muitas vezes, um fator que limita a utilização do óxido.

1. 3. 2. Hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou compostos tipo-hidrotalcita

Quando parte dos íons divalentes, M^{2+} , dos hidróxidos tipo-brucita são substituídos parcialmente por cátions trivalentes, Me^{3+} , produzem-se lamelas positivamente carregadas de composição $[M^{2+}_{(1-x)}Me^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$. Para que a neutralidade da estrutura seja garantida, são incorporados ânions, juntamente com moléculas de água, no espaço formado entre as lamelas. Assim, são formados compostos que têm a seguinte fórmula geral: $[M^{2+}_{(1-x)}Me^{3+}_x(OH)_2] \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, onde A^{n-} é um ânion de carga n . Os novos compostos são conhecidos como hidróxidos duplo lamelares (HDL) ou compostos tipo-hidrotalcita. A hidrotalcita é um mineral de composição $[Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2](CO_3)_{1/6} \cdot 4/3H_2O$, sendo um dos maiores representantes dos HDL. Esses materiais podem ser descritos como resultado de um empilhamento de um conjunto de lamelas tipo-brucita modificadas, na direção (0001), como ilustra a Figura 9.

A compensação das cargas residuais é obtida com a intercalação de alguns ânions como: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas, entre outros. O cátion divalente M^{2+} pode ser Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ou Mn^{2+} , enquanto o cátion trivalente, Me^{3+} , pode ser Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} ou Ga^{3+} (VACCARI, 1998). A razão entre os cátions di- e trivalentes (M^{2+}/Me^{3+}) nos HDL pode variar em um intervalo que vai de 1 até 6, correspondendo a uma faixa de $0,14 \leq x \leq 0,50$ no parâmetro x da fórmula geral (onde $x =$

$Me^{3+}/(M^{2+}+Me^{3+})$). Essa razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, e tem influência sobre propriedades como organização estrutural e capacidade de troca iônica.

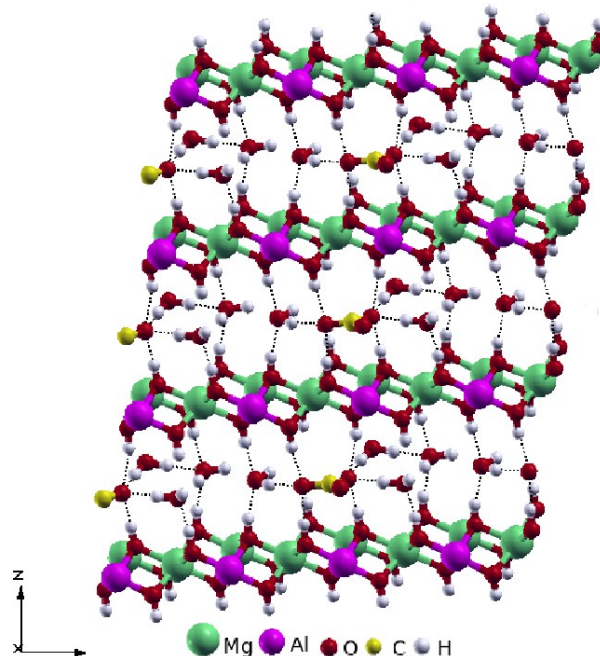


Figura 9 – Representação da estrutura típica da hidrotalcita.

As espécies intercaladas nos compostos tipo-hidrotalcita são substituíveis e, por isso, esses minerais apresentam capacidade de troca-iônica, o que confere a eles inúmeras aplicações. Além disso, as próprias características dos HDL realçam o seu uso como trocadores-iônicos. A distância entre as lamelas é flexível, podendo ser contraída quando mais vazias ou expandida na presença de novos ânions e moléculas de água, favorecendo a intercalação mesmo de espécies volumosas, como mostra a Figura 10. O processo ocorre sem destruição da estrutura lamelar, e o material pode ser preparado e regenerado sem alto custo.

No que diz respeito à saúde humana e animal, a água conduz muitos íons que são facilmente absorvidos pelas células. Muitos são benéficos e essenciais à vida, como é o caso do K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} . Outros como o F^- e o SeO_3^{2-} propiciam benefício ou toxicidade dependendo de suas respectivas concentrações na água potável. Ao contrário, o AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , Pb^{2+} , Hg^{2+} e o Cd^{2+} não desempenham papéis fisiológicos conhecidos, exercendo toxicidade especialmente sobre os sistemas renal e nervoso.

A intoxicação dá-se geralmente por ingestão continuada durante longo tempo ou, indiretamente, pelo consumo de organismos que da água absorveram e concentraram tais

constituintes. Essas condições reforçam a necessidade de se determinar e reduzir o nível destes contaminantes principalmente na água, que atua como fonte de disseminação dessas espécies tóxicas a fim de garantir a segurança da população.

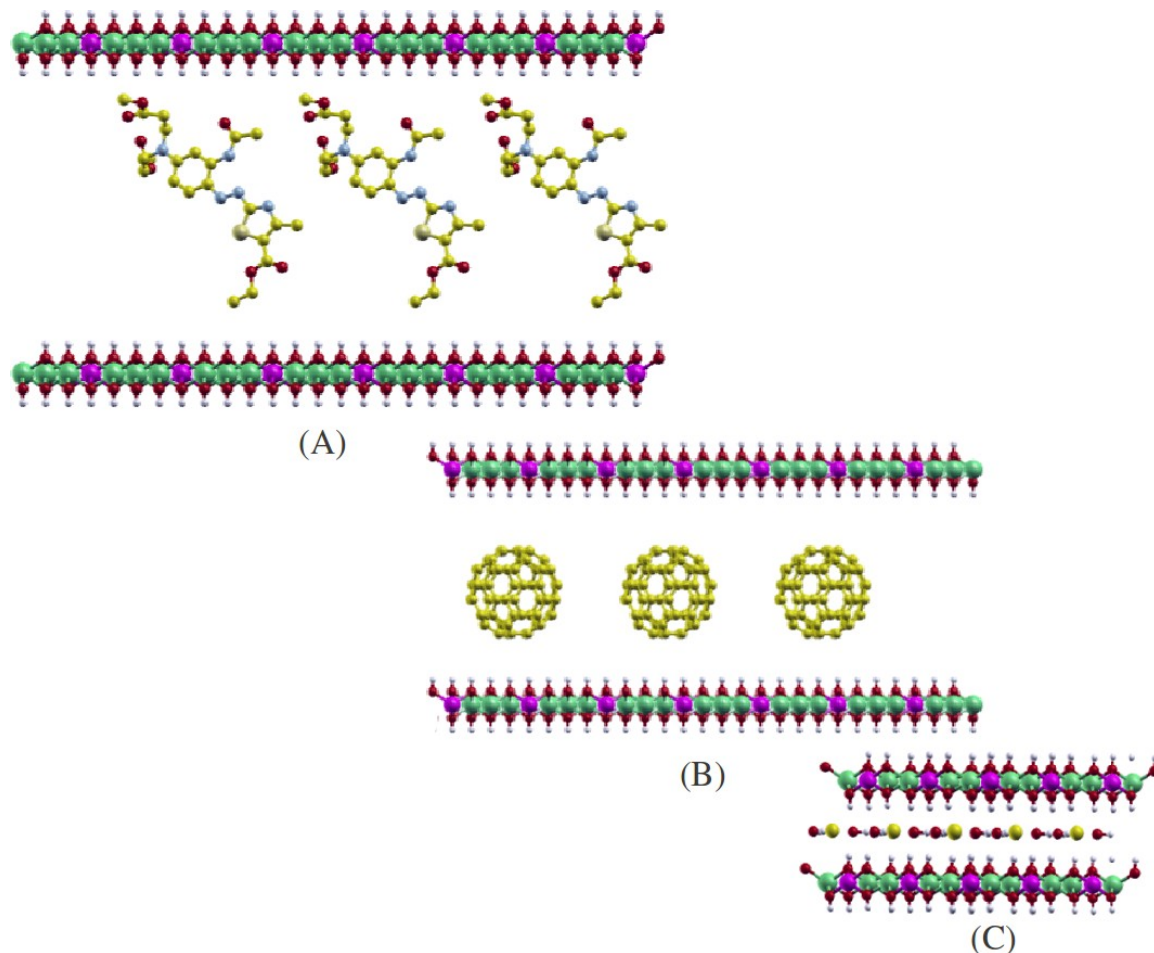


Figura 10 – HDL intercalado com (A) proteína, (B) C₆₀ e o ânion Cl⁻.

Neste contexto, os HDL podem ser utilizados na retenção de ânions, apresentando-se como um método alternativo ao tratamento de efluentes, sejam eles industriais ou domésticos, pois esses materiais conseguem aliar baixo custo a grande capacidade de retenção de espécies contaminantes.

O entendimento da influência de diferentes intercalantes nos HDL também é muito importante, pois a capacidade de troca-iônica só pode ser explorada quando a espécie a ser introduzida apresenta maior afinidade pela região interlamelar que o ânion previamente

intercalado. Por exemplo, um HDL intercalado com íons carbonato apresenta uma capacidade de troca relativamente pequena devido à alta afinidade dessa espécie com a lamela carregada (VACCARI, 1999).

Quanto maior for a capacidade do ânion de estabilizar a estrutura lamelar, mais facilmente o HDL se formará. Segundo Miyata (MIYATA, 1983), a ordem de estabilização para os ânions simples é: $I^- < NO_3^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < SO_4^{2-} < CO_3^{2-}$, sendo o carbonato o mais estável.

A seleção dos politipos é mediada pelo ânion intercalado, pois o contra-íon seleciona o sítio que melhor se ajusta à sua simetria. Então, a reação de troca-iônica pode ser acompanhada pela conversão entre os politipos (RADHA, 2006). Por exemplo, o íon carbonato tem simetria D_{3h} e é conhecido por preferir sítios interlamelares prismáticos, os quais também possuem simetria D_{3h} , o que leva a uma ocorrência bastante significativa dos politipos $2H_1$ e $3R_1$. O íon sulfato tem simetria T_d , mas sua intercalação pode reduzir sua simetria para C_{3v} , que, por sua vez, é subgrupo das simetrias D_{3h} e O_h . Logo, para este ânion há a possibilidade para vários politipos: $1H$, $2H_2$, $3R_1$ e $3R_2$ (RADHA, 2009 e BOOKIN, 1993). Além disso, se o sítio interlamelar está vazio, a sequência de empilhamento dos grupos hidroxila correspondente aos politipos $1H$, $2H_2$ e $3R_2$ seria a mais favorável. Assim, durante a desidratação dos HDL, o decréscimo da ocupação dos sítios interlamelares também poderia afetar ou mesmo alterar o politipo do material (THOMAS, 2006).

1. 4. PROCESSO DE RECONSTRUÇÃO OU EFEITO MEMÓRIA

A decomposição térmica dos HDL pode ser representada por três etapas. A primeira é a baixa temperatura (menos de 100°C). Nessa etapa, é observada a remoção de moléculas de água fisisorvidas. Entre 100 - 200°C , observa-se a segunda perda de moléculas de água (H_2O intercalada). É a reação de desidratação dos hidróxidos (PALMER, 2009). Esse processo é reversível, reabsorvendo moléculas de água de soluções aquosas ou mesmo do ar. Na terceira etapa há a remoção dos íons intercalados e a desidroxilação das lamelas. O resultado é a destruição da estrutura lamelar (RHEE, 2002 e ARIZAGA, 2007). De 400 - 600°C , observa-se

a formação de um óxido misto, que pode ser usado em reações catalíticas como suporte ou catalisador. O óxido misto retorna ao seu hidróxido precursor em condições de umidade. Essa reconstrução é conhecida por efeito memória. Tal propriedade pode ser deletéria à atividade catalítica, principalmente àqueles que operam em correntes úmidas e temperatura moderada. Assim, um dos grandes desafios é desenvolver técnicas que ampliem o tempo de uso desses materiais. Acima de 600°C, obtém-se uma mistura do óxido metálico divalente ($M^{II}O$) com óxidos mistos de estrutura tipo-espinélio, $M^{+2}M^{+3}O_4$, que não sofrem efeito memória. (BERA, 2000).

O efeito memória nem sempre é prejudicial. Sua propriedade pode ser explorada para a: (i) remoção de ânions em águas contaminadas, (ii) imobilização de aminoácidos e enzimas para produção de drogas e (iii) inserção de novas funcionalizações e ativação de sítios catalíticos (PEREZ-RAMÍREZ, 2007), isso porque o material em processo de regeneração pode remover ânions de uma solução aquosa por dois processos simultâneos: adsorção e intercalação.

5. SUPORTES PARA CATALISADORES EM REAÇÕES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO

O óleo diesel brasileiro distribuído nas principais capitais do país é o S500, que possui 500 ppm de enxofre em sua composição, enquanto que o chamado diesel interior, aquele que é distribuído nas cidades interioranas, é o S1800, com 1800 ppm de enxofre presente no combustível, conforme a Resolução ANP n.º 15, de 17-7-2006. Na gasolina, são encontrados 1000 ppm da mesma impureza (Portaria ANP 309, 2001).

A preocupação com o teor de enxofre nos combustíveis se deve à sua emissão na forma de SO_x , uma mistura de SO_2 e SO_3 , que pode causar desconforto na respiração, agravamento de problemas respiratórios e cardiovasculares, além de câncer (ROSEIRO, 2009). Na atmosfera, pode levar à formação de chuva ácida, provocando malefícios diversos ao meio ambiente (MARTINS, 2002).

Visando a minimizar os efeitos adversos ao meio ambiente, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) editou, em 2002, a Resolução 315, que fixava um limite

máximo de 50 ppm de enxofre nos combustíveis e obrigava a indústria de automotores a fornecer veículos adaptados ao novo combustível a partir de 1º de janeiro de 2009. Ao mesmo tempo, projetava-se uma redução ainda mais significativa para o ano de 2013 (10 ppm); entretanto, em janeiro de 2009, as montadoras de veículos e motores e a indústria do petróleo alegaram falta de tempo e de logística para implementar as normas da CONAMA 315/02 e assinaram um termo de ajustamento de conduta que prorrogou o prazo por mais dois anos (VORMITTAG, 2009); no entanto, o novo acordo estabeleceu redução imediata para o teor de enxofre nos combustíveis comercializados em São Paulo e no Rio de Janeiro. Já a ampliação às demais regiões metropolitanas do Brasil foi adiada para 2011.

Embora se considere lamentável o não cumprimento dos prazos estabelecidos pelas normas da CONAMA 315/02, os principais desafios relacionados à sua implementação já eram apontados desde 2003 no boletim técnico da Petrobras daquele ano (DAUZACKER, 2003). Dentre outros, o documento destacava que a técnica de hidrodessulfurização promovia a redução da octanagem da gasolina concomitantemente à remoção de enxofre.

A hidrodessulfurização (HDS) é um processo que visa à remoção de enxofre do combustível ao tratá-lo com gás hidrogênio (H_2) na presença de um catalisador à temperatura e pressão elevadas. O processo tem como objetivo quebrar a ligação C-S e promover a reação do enxofre liberado com o hidrogênio presente no reator, resultando na formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e de hidrocarbonetos.

No entanto, a adição de hidrogênio (hidrogenação, HID) ocorre paralelamente à reação de HDS, levando a uma diminuição do grau de octanagem do produto final (MA, 1994; VASUDEVAN, 1996). Dessa forma, uma informação de grande relevância para avaliar a seletividade do processo é a razão HDS/HID, que é mais eficiente quanto maior for a hidrodessulfurização, HDS, com a menor saturação das olefinas por hidrogenação, HID (DAUDIN, 2007).

A busca pelos combustíveis mais limpos move linhas de pesquisas em busca de processos avançados. Entre os trabalhos promissores destaca-se o desenvolvimento de catalisadores que apresentem propriedades específicas para dificultar a reação de hidrogenação, mas que sejam eficientes ao promover a remoção de enxofre.

Um nível de remoção de enxofre relativamente alto pode ser atingido com o uso de catalisadores convencionais ou avançados de CoMoS (BABICH, 2003; BRUNET, 2005); entretanto, uma série de estudos realizados com esse catalisador, mostrou que a razão

HDS/HID varia de acordo com o suporte no qual a fase ativa está ancorada (ZHAO, 2001; ZHAO, 2002a; ZHAO, 2002b; YIN, 2002).

Utilizando uma reação modelo de HDS para a mistura de tiofeno com hex-1-eno, concluiu-se que o CoMoS suportado em um óxido proveniente de um hidróxido lamelar apresenta melhores seletividades HDS/HID que o suporte convencional de Al_2O_3 . Esse resultado foi confirmado tanto para a reação modelo quanto para a gasolina na refinaria (ZHAO, 2001). Então, os esforços devotados ao desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para HDS resultaram na utilização de catalisadores suportados em óxidos, sendo que esse último é obtido preferencialmente através da decomposição térmica de hidróxidos lamelares.

Sabendo-se que o tipo de precursor define as características resultantes nos óxidos (AUDEBRAND, 1998), torna-se oportuna a compreensão da estrutura, formação e papel dos diferentes componentes destes precursores, os hidróxidos, a fim de auxiliar na sua elaboração programada e ampliar seu uso em problemas tecnológicos e ambientais. Assim, faz parte dos objetivos deste trabalho estudar o maior número de HDL possíveis a fim de fornecer dados relevantes ao estudo e entendimento de precursores do tipo-hidrotalcita que possam ser utilizados em estudos futuros deste grupo de pesquisa e pela Petrobras, empresa que fomenta esta pesquisa, na busca por materiais que auxiliem na diminuição do impacto ambiental causado pela queima de combustíveis com alto teor de enxofre.

1. 6. INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA E DAS PROPRIEDADES DOS HDL

A caracterização de minérios é uma etapa fundamental para o aproveitamento dos recursos minerais de forma otimizada. Os métodos comumente utilizados para a investigação dos HDL são: a difração de raios X de pó, a espectroscopia de infravermelho e a análise térmica.

Os hidróxidos duplos lamelares são obtidos na forma de pó e, geralmente, têm baixa cristalinidade, fazendo com que a completa determinação estrutural usando difração de raios X (DRX) seja raramente possível. A identificação dos minerais por DRX é baseada nas reflexões basais (00 l), que permitem quantificar a expansão da região interlamelar em função da presença dos ânions e moléculas de água intercaladas.

O método Rietveld permite realizar o refinamento de estruturas cristalinas e obter resultados como a identificação das fases cristalográficas da amostra (análise qualitativa), ou determinar a composição dessas fases (análise quantitativa). Em linhas gerais, o método de Rietveld se baseia no ajuste do difratograma teórico de um mineral, calculado a partir de seus dados cristalográficos ao seu difratograma experimental medido em um difratômetro. O ajuste é feito por mínimos quadrados.

Entretanto, a natureza lamelar dos compostos tipo-hidrotalcita favorece não só o politipismo, como também o surgimento de defeitos como as falhas de empacotamento, a turbostraticidade, em que as lamelas passam a ser empilhadas em direções aleatórias, e a interstratificação, que é a associação de diferentes espaçamentos interlamelares, sendo responsáveis pelo surgimento de picos alargados e não-uniformes nos difratogramas (THOMAS, 2006). Esse alargamento pode ser um empecilho para se obter um ajuste adequado de todo o padrão de difração no método de Rietveld. Além disso, os elevados níveis de desordem do retículo cristalino dificultam a aquisição de bons arquivos de estrutura, impossibilitando a adoção de um modelo cristalográfico apropriado. O refinamento só vem sendo reportado para os compostos tipo-hidrotalcita intercalados com contra-íons de pequeno volume e que apresentam boa cristalinidade (ENNADI 2000a; ENNADI 2000b) ou com o uso de programas auxiliares como o DIFFaX (RADHA, 2005; RADHA, 2007).

A análise via espectroscopia no infravermelho é laboriosa, pois o espectro apresenta uma banda larga na região de $3300-3650\text{ cm}^{-1}$, resultante da sobreposição das frequências atribuídas aos modos de estiramento vibracional de diferentes grupos hidroxilas. Outra banda alargada é observada na região de baixo comprimento de onda ($250-400\text{ cm}^{-1}$), que está relacionada com os modos de rede. Essas últimas poderiam fornecer informações a respeito da estrutura dos HDL desde que as atribuições fossem bem sucedidas (RICHARDSON, 2007).

Os hidróxidos duplos lamelares apresentam moléculas de água na região interlamelar e também entre os cristalitos (adsorvidas). A quantidade de moléculas de água que se adsorvem na superfície do material é função da umidade relativa do ar do ambiente no qual se encontra o HDL, do tamanho dos cristais, da pressão e das características do ânion intercalado. Uma vez que a análise térmica não é capaz de distinguir com eficiência as moléculas de água intercaladas das adsorvidas (CAVANI, 1991), a quantificação do grau de hidratação desses materiais é bastante comprometida.

Por essas razões, recorre-se, cada vez mais, à simulação para investigar a estrutura e a propriedades dos hidróxidos duplos lamelares. Os principais trabalhos de simulação computacional foram desenvolvidos com método de dinâmica molecular (DM) clássica (CYGAN 2004; GREENWELL, 2006; CYGAN, 2009), os quais vêm sendo usados para investigar a estrutura lamelar e a dinâmica das espécies intercaladas (WANG, 2001; KIM, 2005; LOMBARDO, 2005; KIM, 2007; TRAN, 2008; PISSON, 2008; LOMBARDO, 2008), simulação do espectro de infravermelho (WANG, 2003) e avaliação da capacidade de troca iônica (LI, 2006).

Embora a simulação clássica seja atrativa por permitir a simulação de sistema com muitos átomos, como é o caso dos HDL, eles requerem o uso de potenciais de interação (campos de força) que incluam a interação de todos os átomos que compõem o modelo. Os campos de força são geralmente parametrizados baseando-se em dados experimentais ou em cálculos de estrutura eletrônica. Pelos motivos já citados anteriormente, informações estruturais vindas de experimentos são limitadas e não incluem a análise da ampla variedade de substituições isomórficas que podem ocorrer na estrutura lamelar, nem a grande quantidade de íons que podem compor a região interlamelar.

Cálculos de estrutura eletrônica com condições de contorno periódicas realizadas com a Teoria do Funcional da Densidade, DFT (*Density Functional Theory*) têm mostrado bom desempenho e precisão na descrição e predição de propriedades cristalográficas e eletrônicas destes materiais (TRAVE, 2002; GREENWELL, 2003); contudo, as grandes células unitárias características dos HDL tornam esses cálculos inviáveis devido ao alto custo computacional. Para reduzir o esforço computacional, foram simulados hidróxidos duplos lamelares anidros, e seus polítipos eram limitados a 1H ou 2H, os quais não são os frequentemente observados na natureza.

Simulações quânticas ainda poderiam ser realizadas usando o modelo de aglomerados (PU, 2005; YANG, 2007; PU, 2008; YAN, 2008), que é menos dispendioso computacionalmente que os desenvolvidos com condições de contorno periódicas. A desvantagem desse método é que algumas informações importantes não podem ser acessadas, como avaliar o efeito do confinamento dos ânions na região interlamelar e investigar a estabilização da estrutura lamelar obtida com a interação entre as hidroxilas da lamela e as espécies intercaladas.

Apesar das dificuldades, o campo de força ClayFF produzido por Cygan *et al.*

(CYGAN, 2004) se popularizou por permitir a investigação de muitas propriedades dos compostos lamelares (WANG, 2001; WANG, 2003; KIM, 2005; LOMBARDO, 2005; LI, 2006; GREENWELL, 2006; KIM, 2007; TRAN, 2008; PISSON, 2008; LOMBARDO, 2008; CYGAN, 2009); contudo, tais trabalhos não são capazes de suprir a carência de análise sobre as propriedades eletrônicas desses materiais, assim como não preenchem a lacuna que se tem pela investigação de reações, dessorção e adsorções que envolvem quebra ou formação de ligações no interior dos HDL.

Em trabalhos anteriores (COSTA, 2007; COSTA, 2008), investigaram-se propriedades e reações de compostos lamelares tipo-brucita com cálculos DFT em condições periódicas. Aqui, o uso dessa metodologia será ampliado e adaptado para atender à descrição dos compostos tipo-hidrotalcita. O uso de condições periódicas de contorno combinado à nova super-célula especialmente modelada para essas estruturas impõe um menor custo computacional e ainda permite a reprodução dos politipos. Ao construir o modelo, assumiu-se o compromisso de promover a descrição apropriada da estrutura dos compostos lamelares, mantendo um custo computacional factível aos computadores modestos (2 gigabytes de memória RAM). A simplificação da super-célula foi obtida construindo-a com até duas lamelas por célula unitária. Mais detalhes do modelo e as propriedades com ele investigados serão apresentados nas próximas seções.

É importante reconhecer que o aumento do conhecimento físico-químico sobre os hidróxidos lamelares, permitiu que muitas matrizes pudessem ser sintetizadas por métodos de preparação relativamente simples. No entanto, a falta de conhecimento estrutural destes materiais e seus derivados tem limitado o campo de ação destes materiais a uma pequena parte do seu potencial. A meta deste trabalho é investigar as características gerais das famílias de compostos lamelares, os quais tem grande perspectivas de utilização industrial e ambiental, a fim de se ilustrar como a compreensão de suas estruturas, formação e papel dos diferentes componentes pode auxiliar na elaboração programada das propriedades e aplicações de interesse.

2. OBJETIVO

Nesse trabalho, serão realizados cálculos *ab initio* DFT para:

- (i) propor um modelo estrutural para os compostos tipo-hidrotalcita com diferentes composições. Esta é a etapa mais importante deste trabalho, pois para estudar as propriedades de interesse dos hidróxidos lamelares, é necessário conhecer a estrutura periódica mais estável que os representa;
- (ii) pretende-se testar o modelo proposto, visando que ele seja robusto o suficiente para atender às solicitações das investigações futuras. Para tanto, as suas características serão confrontadas com as propriedades disponíveis na literatura, como é o caso da energia de livre de Gibbs de formação de alguns destes compostos, os parâmetros de rede, as distância de ligação, as informações obtidas com a espectroscopia na região do infravermelho e a difração de raios X. Esperando-se boa concordância em todas elas;
- (iii) avaliar o efeito do politipismo na descrição dos compostos lamelares;
- (iv) investigar a influência das moléculas de água da estrutura e propriedades do material;
- (v) estudar a influência de diferentes ânions intercalados, e como o material responde à propriedade de troca-iônica;
- (vi) e analisar as mudanças sofridas pelos hidróxidos duplos lamelares, quando estes são submetidos a uma variação de temperatura, e caracterizar algumas das estruturas derivadas desse processo.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. 1. O problema quântico de muitos corpos e a aproximação de Born-Oppenheimer

Um sólido é um sistema de muitos corpos composto por núcleos e elétrons, cujas propriedades são decorrentes das interações entre todas estas partículas, e podem ser

determinadas, em mecânica quântica, através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo. Para um sistema composto por N elétrons e M núcleos, essa equação é dada por:

$$\hat{H}^T |\psi(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i)\rangle = E |\psi(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i)\rangle \quad (1)$$

onde \hat{H}^T é o operador Hamiltoniano total não relativístico, $|\psi(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i)\rangle$ é a função de estado do sistema com auto-valor E . Os índices dos núcleos e dos elétrons, e as coordenadas nucleares e as eletrônicas são representadas por, $\mu, i, \vec{R} = \{\vec{R}_\mu, \mu = 1, 2, \dots, \vec{R}_M\}$ e $\vec{r}_i = \{\vec{r}_i, 1, 2, \dots, \vec{r}_N\}$, respectivamente.

O operador Hamiltoniano de um sistema contendo N elétrons e M núcleos é representado explicitamente como (CAPELLE, 2002):

$$\begin{aligned} \hat{H}^T = & - \underbrace{\sum_{\mu=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\mu} \nabla_{\vec{R}_\mu}^2}_{\hat{T}_n} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^M \sum_{J=\mu+1}^M \frac{e^2 Z_\mu Z_J}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_J|}}_{\hat{V}_{n-n}} \\ & - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{e^2 Z_\mu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\mu|}}_{\hat{V}_{n-e}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{e-e}} \quad (2) \end{aligned}$$

onde o primeiro e o segundo termos são a energia cinética dos núcleos e dos elétrons, \hat{T}_n e \hat{T}_e , respectivamente. Os três últimos termos descrevem a interação coulombiana elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, \hat{V}_{n-n} , \hat{V}_{n-e} e \hat{V}_{e-e} , nesta sequência.

O termo de interação Coulombiana elétron-núcleo, é o responsável pela interação atrativa no sistema, e acopla os movimentos eletrônicos e os nucleares. Neste caso, a equação de Schrödinger (equação 2) não apresenta solução analítica, a menos que se trate de um sistema formado por um átomo hidrogenóide (H ou H_2^+), caso em que há apenas um núcleo e um elétron. Ao contrário das condições citadas, o Hamiltoniano representado na equação 2

apresenta a descrição de um sistema de N elétrons interagindo entre si e com M núcleos, que também interagem entre si. A solução exata para esse problema acoplado é inexistente, logo se faz necessário a utilização de certas aproximações.

A primeira adaptação a ser feita é a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer (BORN, 1927), que propõe o desacoplamento completo entre os graus de liberdade dos núcleos e dos elétrons. Esta adaptação se baseia na grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons, condição que possibilita aos elétrons se reajustarem instantaneamente após cada mínimo movimento dos núcleos, enquanto os núcleos sentem a ação de um potencial efetivo que é gerado pelos elétrons. Em outras palavras, o movimento das duas partículas é desacoplado, isto é, os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Assim, o Hamiltoniano da equação 2, pode ser aproximado por um Hamiltoniano eletrônico dado pela expressão:

$$\hat{H}_e(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i) = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (3)$$

onde, considera-se que, $\hat{T}_n = 0$ e $\hat{V}_{n-n} = \text{constante}$. Assim, não são feitas correções devido ao movimento dos núcleos, e o Hamiltoniano é determinado pela solução do problema eletrônico em uma posição fixa dos núcleos. Nesta aproximação, considera-se que a dinâmica nuclear não é suficiente para misturar novos estados eletrônicos (excitados), isto é, admitisse que os movimentos dos núcleos não causam transições eletrônicas.

Por convenção, adota-se apresentar o Hamiltoniano eletrônico de forma ainda mais compacta, como mostra a equação 4:

$$\hat{H}_e(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i) = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \quad (4)$$

onde $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{n-e}$. Ou seja, o problema agora é descrever um sistema formado por um conjunto de partículas negativas e interagentes, que se movem no potencial externo, \hat{V}_{ext} , gerado pelo sistema nuclear. É importante notar que os dois primeiros termos à direita da equação 4 são independentes da espécie particular do sistema eletrônico que está sendo estudado. Eles são, portanto, universais para qualquer tipo do sólido. As informações específicas do sistema estão

inteiramente contidas no \hat{V}_{ext} .

Da mesma forma que o Hamiltoniano total pode ser obtido pela soma da parte eletrônica com a parte nuclear, a aproximação de Born-Oppenheimer permite escrever a função de onda total $|\psi(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i)\rangle$, que é auto-função de \hat{H}^T , como o produto das funções de onda da parte eletrônica, $|\psi_e(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i)\rangle$, com as funções de onda do Hamiltoniano nuclear, $|\psi_n(\vec{R}_\mu)\rangle$. Assim, o Hamiltoniano eletrônico pode ser representado como:

$$\hat{H}_e(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i)|\psi_e(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i)\rangle = \epsilon(\vec{R}_\mu)|\psi_e(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i)\rangle \quad (5)$$

Na equação acima, as coordenadas nucleares \vec{R}_μ , não são variáveis, mas sim parâmetros a função de onda eletrônica. Sendo $\epsilon(\vec{R}_\mu)$ o auto-valor associado ao auto-estado $|\psi_e(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i)\rangle$, ambas as grandezas dependem explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. Para cada configuração nuclear fixa, a solução da equação 5, fornece um auto-valor de energia e assim, para sistemas poliatômicos, obtém-se uma hipersuperfície de energia potencial. A configuração de equilíbrio, à temperatura de 0K, pode ser determinada minimizando a energia total do sistema, que por sua vez pode ser obtida pela soma da energia eletrônica e a energia potencial da repulsão núcleo-núcleo, como mostra a equação:

$$E(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i) = \epsilon(\vec{R}_\mu, \vec{r}_i) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^M \sum_{J=\mu+1}^M \frac{e^2 Z_\mu Z_J}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_J|} \quad (6)$$

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

3. 2. Teoria do Funcional da Densidade

A aproximação de Born-Oppenheimer permitiu que um problema quântico de muitos corpos se tornasse mais simples que o original. No entanto, a solução exata do Hamiltoniano eletrônico ainda é impossível para sistemas polieletrônicos, devido ao termo de interação elétron-elétron, que acopla as variáveis eletrônica \vec{r}_i e \vec{r}_j . Deve-se então, introduzir novas aproximações, a fim de possibilitar o tratamento de problemas de muitos elétrons acoplados. Neste trabalho, o tratamento das interações eletrônicas será realizado dentro da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functiona Theory* - DFT). Esta teoria demonstrou ser uma poderosa ferramenta para o cálculo de sistemas interagentes, permitindo o tratamento de estruturas com um grande número de átomos a partir de uma formulação de primeiros princípios (cálculos *ab initio*).

Anteriormente, a energia total era representada como um funcional da função de onda (equação 6), agora, na DFT, este e outros observáveis passam a ser escritos como um funcional da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. A vantagem está no fato de que a densidade eletrônica depende somente de três variáveis, as coordenadas espaciais de cada ponto, x , y e z , como mostra a equação 7.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \cdots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_N)|^2 \quad (7)$$

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

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

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

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

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn indica que, embora, existam um número infinito de possíveis densidades, apenas uma, a do estado fundamental, pode minimizar a energia do sistema. Este teorema, torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Assim, para que a energia seja minimizada, ela deve satisfazer a equação variacional:

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (8)$$

onde a expressão da energia como funcional da densidade é dada por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (9)$$

em que: $v_{ext}(\vec{r})$ é o potencial externo de um sistema de estado fundamental $\rho(\vec{r})$, e $T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r}))$ é um funcional universal, por se aplicar igualmente a qualquer sistema eletrônico. Embora, seja a DFT uma teoria exata, o tratamento e o formato do funcional universal continua desconhecido, devido a complexidade dos efeitos de muitos corpos.

3. 3. Equação de Kohn-Sham

O tratamento prático da equação 9 foi proposto por Kohn e Sham (KOHN, 1965; KOHN, 1999), os quais demonstram que é possível mapear o sistema de elétrons interagentes através de um sistemas formados por um único corpo. Este novo sistema não interagente, é denominado auxiliar ou de referência, e apresenta uma densidade eletrônica igual àquela que seria obtida para um sistema de muitos corpos. Com esta aproximação, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes.

Num sistema interagente, o termo de interação elétron-elétron abrange além da interação Colombiana, outras efeitos indiretos, como o termo de troca, que decorre do Princípio de Exclusão de Pauli, quanto o termo de correlação, que computa os efeitos adicionais da repulsão mútua entre os elétrons, como os efeitos dinâmicos e de longo alcance. Além disso, a dinâmica de um elétron influencia a dinâmica dos demais, fazendo com que a dinâmica de um elétron seja correlacionada a dos outros.

Na aproximação de Kohn-Sham, a energia cinética $T_e(\rho(\vec{r}))$ foi dividida em duas partes: uma representando a energia cinética de um gás de partículas não interagentes, $T_s(\rho(\vec{r}))$, e a uma outra que descreve a parcela da energia cinética devido a correlação eletrônica, $T_c(\rho(\vec{r}))$. O potencial elétron-elétron, $V_{ee}(\rho(\vec{r}))$, por sua vez, também pode ser escrito como uma soma de três termos: $V_H(\rho(\vec{r}))$, $V_x(\rho(\vec{r}))$ e $V_c(\rho(\vec{r}))$ onde o primeiro descreve a interação coulombiana entre os elétrons (potencial de Hartree), o segundo termo a interação de troca e o terceiro é a parcela devido a correlação de spin, efeito que tende a aproximar elétrons de spin antiparalelos e a afastar os elétrons de spin paralelos.

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

$$E(\rho(\vec{r})) = \underbrace{T_s(\rho(\vec{r})) + T_c(\rho(\vec{r}))}_{T_e(\rho(\vec{r}))} + \underbrace{V_H(\rho(\vec{r})) + V_x(\rho(\vec{r})) + V_c(\rho(\vec{r}))}_{V_{ee}(\rho(\vec{r}))} + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (10)$$

Incluindo todos os efeitos de muitos corpos, $T_c(\rho(\vec{r}))$, $V_x(\rho(\vec{r}))$ e $V_c(\rho(\vec{r}))$, em um

único termo $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$, chamado de potencial de troca-correlação, tem-se:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (11)$$

Ressaltando, o funcional acima está associado com um sistema de elétrons que não interagem entre si, pois o termo $T_s(\rho(\vec{r}))$ não corresponde à energia cinética do sistema real, a qual é difícil de ser calculado por causa dos efeitos de muitos corpos. As correções da energia cinética real de um sistema interagente (correlação eletrônica), juntamente com efeitos de troca estariam reunidos no termo $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$, chamado de energia de correlação e troca.

Mesmo para um sistema não interagente, não se conhece a forma explícita da energia cinética $T_s(\rho(\vec{r}))$ como um funcional de $\rho(\vec{r})$, então uma alternativa seria escrevê-lo em termos de orbitais de partículas únicas de um sistema não interagente, os orbitais de Kohn-Sham, $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$:

$$T_s(\rho(\vec{r})) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{*KS}(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i^{KS}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (12)$$

Por se tratar de partículas não interagentes, a energia cinética total é justamente o somatório das energia cinéticas individuais. Desde que todos os $[\phi_i^{KS}(\vec{r})]$, são funcionais de

$\rho(\vec{r})$, a expressão para $T_s(\rho(\vec{r}))$ é explicitamente um funcional do orbital e implicitamente da densidade eletrônica, ou seja, $T_s(\rho(\vec{r})) = T_s[\phi_i^{KS}(\rho(\vec{r}))]$. Para um sistema de elétrons não interagentes a densidade do estado fundamental é representado como uma soma sobre os orbitais de um único elétron:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i^{KS}| \quad (13)$$

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

A equação 11 é formalmente exata e sua condição de minimização é representada por:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial T_s(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial V_H(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial V_{ext}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = \\ &= \frac{\partial T_s(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (14) \end{aligned}$$

onde, o primeiro termo representa o potencial gerado pela cinética das partículas não interagentes, o segundo termo representa o potencial que leva em conta a interação eletrostática clássica entre os elétrons, isto é, a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos outros elétrons, o terceiro, é denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação, e o último termo, é o potencial externo criado pelos núcleos atômicos. Como $T_s(\rho(\vec{r}))$ é escrito como um funcional dos orbitais, ele não poderá ser minimizado diretamente com relação a densidade eletrônica, então, um forma equivalente a equação 14 será:

$$0 = \frac{\partial T_s(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) \quad (15)$$

onde $v_{ef}^{KS}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r})$ é o potencial efetivo devido a todos os elétrons, assim, é possível calcular a energia do sistema resolvendo a equação 16 que tem o formato da equação para partículas independentes:

$$\left(-\frac{\hbar \nabla^2}{2m} + v_{ef}^{KS}(\vec{r}) \right) \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (16)$$

que é conhecida como equação de Kohn-Sham. Ela deve ser resolvida auto-consistentemente: parte-se de uma densidade inicial, obtém-se a equação de Kohn-Sham, que é diagonalizada

para a obtenção dos auto-valores e auto-vetores, e uma nova densidade eletrônica pode ser obtida. Como em geral $\rho_n(\vec{r}) \neq \rho_{n-1}(\vec{r})$, a densidade eletrônica recém calculada, $\rho_n(\vec{r})$, é misturada com a anterior, $\rho_{n-1}(\vec{r})$, e essa combinação passa a ser a nova densidade.

$$\rho_{n+1}(\vec{r}) = \beta\rho_n(\vec{r}) + (1 - \beta)\rho_{n-1}(\vec{r}) \quad (17)$$

onde, β é o fator de mistura, que tipicamente assume valores entre 0,1 e 0,7. Esse processo de busca, continuará até que a diferença entre as densidades calculadas de um ciclo para o outro não ultrapasse um valor pré-determinado.

Deve-se observar que, tanto os auto-valores quanto as auto-funções de Khon-Sham, representam as propriedades de sistemas fictícios, sendo apenas uma descrição matemática de *quase-partículas*, portanto, não possuem significado físico, salvo os auto-valores de fronteira, do estado ocupado de mais alta energia e do estado desocupado de mais baixa energia, que correspondem a energia de ionização e afinidade eletrônica, respectivamente. Apesar disso, a densidade destas *quase-partículas* é a verdadeira densidade eletrônica.

Nota-se pela equação 16, que o tratamento da equação de N partículas interagentes, deu lugar à N equações de uma única partícula, a energia eletrônica total pode ser obtida através do seguinte procedimento:

$$\sum_i^N \epsilon_i = T_s(\rho(\vec{r})) + \int d^3(\vec{r}) v_{ef}^{KS} \rho(\vec{r}) \implies T_s(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \epsilon_i - \int d^3(\vec{r}) v_{ef}^{KS} \rho(\vec{r})$$

onde, $v_{ef}^{KS} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc} + v_{ext}$.

A partir da equação acima e do funcional energia da equação 11, representada abaixo,

$$E(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

a energia eletrônica total do sistema no estado fundamental torna-se:

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \int d^3\vec{r}(\rho(\vec{r})v_{xc}) \quad (18).$$

Esta expressão seria exata se o potencial de correlação e troca, $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$, fosse exatamente conhecido em termos da densidade. Assim, a maior fonte de erro na DFT é a natureza aproximada do funcional de correlação e troca, uma vez que a expressão exata desse funcional não é conhecida. Na prática, recorre-se a aproximações para o tratamento desse termo. Entre as aproximações utilizadas estão: a aproximação da densidade local (LDA – *Local Density Approximation*) e os vários tipos de aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*).

3. 4. POTENCIAL DE CORRELAÇÃO E TROCA

3. 4. 1 – Aproximação LDA (*Aproximação da Densidade Local*)

O formalismo apresentado para a Teoria do Funcional da Densidade é exato, no entanto, a verdadeira forma do potencial de correlação e troca é desconhecida. Isto, porque a energia de troca, relacionada ao princípio de Pauli, poderia ser calculada exatamente, mas a correlação não. Assim, na prática, recorre-se a aproximações para o tratamento desses termos.

A mais simples é a *aproximação da densidade local (Local Density Approximation - LDA)*, que consiste em admitir que a densidade varia lentamente nas proximidades de \vec{r} , de modo que um gás de elétrons não homogêneo possa ser tratados como localmente homogêneos (PERDEW, 1981). Cada elemento de volume contribuiria para este termo como se fosse um sistema com a mesma densidade, então, a energia de correlação e troca por partícula torna-se:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) (\epsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \epsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))) d^3\vec{r} \quad (19)$$

onde $\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de correlação e troca por elétron de um gás de elétrons homogêneo. O termo $\epsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ é conhecido exatamente e é dado pela equação de Dirac.

$$\epsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (20)$$

O termo $\epsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ não é conhecido exatamente, mas é obtido com precisão com os cálculos de Monte Carlo Quântico para o gás de elétrons uniforme e interagente, com densidade igual à densidade local no ponto \vec{r} do sistema não homogêneo (CEPERLEY, 1980).

O uso da LDA tem tido sucesso em prever propriedades de sistemas onde a densidade é homogênea, como os átomos de valência dos sólidos, predizendo corretamente tendências físicas de diferentes sistemas. No entanto, para sistemas onde a densidade é altamente localizada ou há regiões de muita inhomogeneidade, essa aproximação pode vir a falhar. Na tentativa de descrever melhor estes sistemas, foram incorporados os efeitos da não homogeneidade no funcional da energia de troca e correlação, que é a base da *aproximação do gradiente generalizado* (*Generalized Gradient Approximation – GGA*) (CAPELLE, 2002).

3. 4. 2. Aproximação GGA (*Aproximação do Gradiente Generalizado*)

Esta aproximação é uma expansão da LDA, que leva em consideração também o gradiente da densidade eletrônica, e é expressa genericamente como (CAPELLE, 2002):

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d^3\vec{r} \quad (21)$$

onde $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ modifica a expressão da LDA de acordo com a variação da densidade

nas vizinhanças de um dado ponto \vec{r} . Neste caso, a forma funcional de F_{xc} dependerá não só de $\rho(\vec{r})$ mas do módulo do gradiente, $|\nabla\rho(\vec{r})|$, o que torna sua construção muito mais complexa e arbitrária.

Existem diferentes implementações de funcionais do tipo GGA, que diferem na escolha da função $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$, mas de forma geral, eles podem ser divididos em dois grupos distintos. Um dos grupos, é formado por aqueles que utilizam ajustes experimentais para parametrizar a função $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$. Os cálculos desenvolvidos com estes potenciais de correlação e troca são chamados de semi-empíricos. Já o outro grupo, emprega expressões para a mesma função obtidas através de métodos teóricos. Os cálculos que empregam este tipo de implementação, são chamados de cálculos *ab initio* ou *de primeiros princípios*. Estes últimos, são mais versáteis, pois a não dependência de valores experimentais, permite que eles sejam empregados em diversos sistemas. Além disso, comparativamente à LDA, os funcionais GGA fornecem maior precisão nos valores de energias de ligação. Em particular, pode-se destacar a melhora na descrição das ligações de hidrogênio.

Tanto os funcionais LDA quanto os GGA, falham na descrição das interações de caráter *não local*, como as de van de Waals. Como será mostrado mais adiante, esta restrição não comprometeu as investigações deste trabalho. Aqui, foram realizados cálculos *ab initio* com potencial de correlação e troca GGA, cujo funcional foi proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof, chamado de GGA-PBE (PERDEW, 1996).

As energia de correlação e troca na implementação PBE são representadas por:

$$\epsilon_c^{PBE} = \epsilon_c^{LDA} - \gamma\phi^3 \ln \left[1 + \frac{1}{\chi s^2/\phi^2 + (\chi s^2/\phi^2)^2} \right] \quad (22)$$

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} \approx 0,031091, \quad \phi(\zeta) = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right]$$

$$\zeta = \frac{\rho(\vec{r}) \uparrow - \rho(\vec{r}) \downarrow}{\rho(\vec{r})}, \quad \chi \approx 0,72161 \quad \text{e} \quad s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2\rho(\vec{r})(3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}}$$

$$\epsilon_x^{PBE} = \epsilon_x^{LDA} \cdot F_x(s) \quad (23)$$

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 - \mu s^2 / \kappa}, \quad \kappa = 0,804 \quad \text{e} \quad \mu \approx 0,21951.$$

3. 5. SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM PARA SISTEMAS PERIÓDICOS.

3. 5. 1. Funções de base.

No método auto-consistente, proposto por Kohn-Sham, para a determinação da densidade, deve-se resolver o seguinte problema de auto-valores (PAYNE, 1992):

$$H^{KS} |\psi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (24)$$

Mas, na prática, as soluções das equações de Kohn-Sham são obtidas expandindo-se as funções de de onda, $|\psi_i(\vec{r})\rangle$, em um conjunto apropriado de funções de bases,

$$|\psi_i(\vec{r})\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij} |\phi_j^b(\vec{r})\rangle \quad (25)$$

onde $|\phi_j^b(\vec{r})\rangle$ são função de base e c_{ij} os coeficientes da expansão variacionais. Substituindo-se a equação 25 na equação 24 e multiplicando o resultado por, $\langle \psi_m(\vec{r}) | = c_{mk}^* \langle \phi_k^b(\vec{r}) |$, pela esquerda, obtém-se:

$$\sum_k \sum_j c_{mk}^* c_{ij} [\langle \phi_k^b(\vec{r}) | H^{KS} | \phi_j^b(\vec{r}) \rangle - \varepsilon_i \langle \phi_k^b(\vec{r}) | \phi_j^b(\vec{r}) \rangle] = 0 \quad (26)$$

onde

$$H_{jk}^{KS} = \langle \phi_k^b(\vec{r}) | H^{KS} | \phi_j^b(\vec{r}) \rangle \quad (27)$$

são os elementos de matrizes do operador Hamiltoniano de Kohn-Sham, e

$$S_{ij} = \langle \phi_k^b(\vec{r}) | \phi_j^b(\vec{r}) \rangle \quad (28)$$

é denominada matriz de *overlap* (ou sobreposição).

Nota-se que a expansão da equação 25 é infinita. Mas, para que cálculos possam ser realizados na prática, deve-se ter um conjunto limitado de funções de base e quanto maior o número destas, melhor será a aproximação para a função de onda. Ocorre que, isso gera implicações, pois, quanto maior o número de funções de base, maior será o tempo consumido no processo para que seja feita a diagonalização da matriz formada pelos elementos H_{ij}^{KS} . Para cálculos feitos em cristais, o problema pode ser ainda maior, pois o número de átomos é na ordem de grandeza de 10^{23} , isto pode implicar também em infinitas funções de onda, devido a enorme quantidade de elétrons do sistema.

No entanto, se se considera os sólidos cristalinos, em que os pontos da rede possam ser separados nas células unitárias, cuja repetição periódica no espaço gera todo o sólido, então, pode-se dizer que um ponto é geometricamente equivalente ao outro por uma operação de translação nos pontos dessa rede, como ilustra a Figura 11, permitindo a sua classificação em razão dos vetores da base e dos ângulos entre eles, conhecidos por parâmetros de rede (ASHCROFT, 1976).

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

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (29)$$

onde, n_i são números inteiros, denominados de parâmetros de rede, enquanto \vec{a}_i são vetores não-coplanares, chamados de *vetores primitivos*. Estes vetores não são univocamente

escolhidos para uma dada rede; embora, o número de maneiras de escolher estes vetores possa ser limitado.

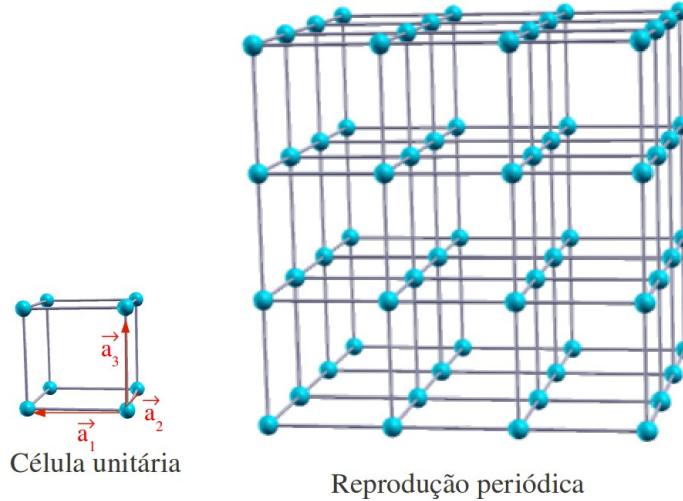


Figura 11 – Ilustração de uma célula unitária de simetria cúbica formada pelos vetores \vec{a}_i , e sua reprodução periódica.

Devido a condição de contorno periódica imposta pela simetria translacional, o cristal foi tornado “finito” por meio da célula unitária. Assim, os íons em um sólido cristalino são dispostos em um arranjo periódico, e portanto é necessário considerar o problema de um elétron na presença de um potencial externo $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ com a periodicidade da rede, ou seja,

$$\hat{V}_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \quad (30)$$

para todos os vetores \vec{R} da rede.

Esta última equação valida o teorema de Bloch (PAYNE, 2002) para este sistema.

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

$$\psi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (31)$$

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

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

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G c_{i,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (32)$$

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

$$\psi_{i,k}^{KS}(\vec{r}) = \sum_G c_{i,k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (33)$$

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

A princípio, é necessário um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica da equação 33. No entanto, os coeficientes $c_{i,k+G}$ para as ondas planas com energia cinética menores que $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}|^2$ são, tipicamente, mais importantes que aqueles relacionados com energias cinéticas mais elevadas. Então, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir somente ondas planas que tenham energia cinética menor ou igual a uma energia particular, conhecida como *energia de corte*, E_{cut} . A introdução da energia de corte discretiza o conjunto de base de ondas planas, produzindo um conjunto de base finito (PAYNE, 1992).

Uma vez que as funções de Bloch são periódicas, elas podem ser representadas como uma série de Fourier,

$$\psi_{i,k}^{KS}(\vec{r}) = \sum_G c_{i,G} |\vec{G}\rangle \quad (34)$$

onde os vetores \vec{G} são os vetores translação da rede recíproca do cristal. As ondas planas escritas em função dos vetores \vec{G} formam uma base completa. Além disso, elas são os termos

da série de Fourier para funções que têm a periodicidade da rede cristalina.

O potencial externo também é periódico, e pode ser igualmente expandido em ondas planas. No caso das equações de Kohn-Sham, os três termos do potencial podem ser expandidos juntos,

$$v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} v_G e^{i(\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (35)$$

Assim, pode-se reescrever a equação de Kohn-Sham, que passa a ser representada como:

$$\sum_{\vec{G}'}^{E_{cut}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{i,\vec{G}} = \varepsilon_i c_{i,\vec{G}} \quad (36)$$

onde $\delta_{\vec{G}\vec{G}'} = \langle \vec{G} | \vec{G}' \rangle$, enquanto a densidade eletrônica passa a ser escrita como:

$$n(\vec{G}) = \sum_{\vec{k},i} \sum_{\vec{G}'} f_i c_{i,\vec{k}}^* (\vec{G} - \vec{G}') c_{i,\vec{k}} (\vec{G}') \quad (37)$$

onde f_i é o número de ocupações eletrônica.

A solução da equação 36 prossegue pela diagonalização de um Hamiltoniano cujos elementos da matriz $H_{GG'}$ são dados pelos termos apresentados no colchete desta equação. O tamanho da matriz é determinado pela escolha da energia de corte. A energia associada a uma onda plana com vetor de onda \vec{G} é $E_{cut} = \hbar^2 |\vec{G}|^2 / 2m$. Assim, a energia de corte define um valor máximo para o módulo do vetor de onda:

$$|\vec{G}|^2 = \frac{2mE_{cut}}{\hbar^2} \quad (35)$$

As ondas planas incluídas na base têm vetores de ondas contidos em uma esfera de raio $|G_{max}|$ no espaço recíproco; portanto, o número de ondas planas incluídas é

proporcional a $|G_{max}|^3$, que por sua vez, é proporcional a $(E_{cut})^{3/2}$. A escolha da energia de corte determina o tamanho da matriz que precisa ser diagonalizada e, portanto, o custo computacional.

O número de ondas planas utilizadas no cálculo é proporcional a: $N_{PW} \simeq |G_{max}|^3 \Omega \simeq (E_{cut})^{3/2} \Omega$, onde Ω é o volume da célula no espaço recíproco. Um cálculo desenvolvido do espaço real apresentará um custo computacional relativo a N_{PW}^2 , mas este custo pode ser reduzido para $N_{PW} \ln(N_{PW})$, se o cálculo é realizado no espaço recíproco, o que torna a mudança de espaço obtida com a transformada de Fourier bastante vantajosa.

É importante notar que ao expandir os potencial externo (equação 36) e a densidade eletrônica (equação 37), é necessário utilizar um número maior de ondas planas do que para descrever as auto-funções. Isto porque nas equações 36 e 37 aparecem o vetor $\vec{G} - \vec{G}'$ e o coeficiente $c_{i,\vec{k}}^*(\vec{G} - \vec{G}')$, que podem ter até o dobro do módulo do vetor \vec{G} , que aparecem nos coeficientes das auto-funções das mesmas equações. Duplicar o módulo do vetor equivale a quadruplicar a energia de corte, assim, para este trabalho adotou-se uma energia de corte de ondas planas de 40 Ry e uma energia de corte de ondas planas para a densidade de 240Ry.

Vale ressaltar que a matriz de *overlap*, S_{ij} , mostrada na equação 28, é unitária se o conjunto de funções de base for ortonormal. Por conta disso e dos outros fatores já apresentados, a escolha das funções de base é um ponto bastante delicado dentro da teoria do cálculo de estrutura eletrônica. Para a resolução da equação Kohn-Sham de forma mais eficiente, foram criados vários métodos, que mesmo baseados na DFT, diferem na escolha dos conjuntos de funções de base.

A escolha da base de ondas planas são um conjunto de funções de base particularmente bem adequados para sistemas estendidos como o caso dos sólidos cristalinos, como mostrado anteriormente, e ela apresenta características que a torna mais atrativa. As ondas planas são ortornomais, assim, para uma expansão do conjunto de base a equação de Schrödinger se transforma em um problema de auto-valor matricial para a expansão dos coeficientes.

As ondas planas apresentam uma formulação matemática particularmente simples e são independentes das posições iônicas, o que previne termos indesejáveis de Pulay que aparecem nos cálculos das forças iônicas graças à descrição uniforme da simulação da célula unitária, enquanto que o teorema de Hellmann-Feynman pode ser aplicado diretamente no cálculo das forças atômicas, como será provado mais adiante. As ondas planas permitem facilmente o uso das transformadas de Fourier para transferir quantidades do espaço real para o espaço de Fourier e vice-versa.

A função de onda pode ser facilmente melhorada, com o aumento da energia de corte. Além disso, elas são deslocalizadas no espaço, isto faz com que elas não sejam influenciadas por nenhum outro átomo em particular, ou seja, a região do espaço é tratada igualmente de modo que não ocorre a necessidade de se fazer uma correção nos cálculos devido a um erro na sobreposição do conjunto de base (BSSE – *Basis Set Superposition Error*). Deve-se notar ainda que devido a escolha de expandir a função de onda em bases de onda plana, a solução do Hamiltoniano de Kohn-Sham é transferido do espaço real para o espaço recíproco.

3. 5. 2. Rede recíproca, zona de Brillouin e amostragem de pontos \vec{k}

Um vetor de onda genérico não permitirá que qualquer onda plana tenha a periodicidade da rede de Bravais, ao contrário, isto só será possível para certos \vec{G} . O conjunto de todos os vetores de onda que produzem ondas planas com periodicidade de uma dada rede é chamada de *rede recíproca* (ASCROFT, 1976).

Um vetor de onda pertence a rede recíproca de uma dada rede de pontos \vec{R} , provando a relação:

$$e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (39)$$

para qualquer \vec{r} e para qualquer \vec{R} da rede.

Da equação 39 é possível caracterizar a rede recíproca como o conjunto de vetores de onda que satisfazem:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1 \rightarrow \vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m \quad (40)$$

onde, m é um número inteiro.

Nota-se pela equação 40 que a rede recíproca é definida com referência a uma rede particular \vec{R} . Assim, a rede recíproca é dada pelo conjunto de pontos descritos pelo vetor,

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (41)$$

onde, \vec{b}_j são os vetores de rede do espaço recíproco e que estão relacionados com os vetores de rede do espaço real \vec{a}_i , conforme a relação:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2 \text{ e } 3. \quad (42)$$

em que o termo δ_{ij} é a função delta de Kronecker,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (43)$$

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

$$\Omega = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (44)$$

Portanto, cada rede recíproca corresponde a uma rede gerada pelos vetores \vec{b}_i no espaço recíproco (ou espaço dos vetores de onda, ou ainda, espaço \vec{k}) que possui uma dimensão inversa a da rede real, isto é, se a dimensão da rede real for d , a rede recíproca possuirá dimensão d^1 , assim, quanto maior a rede real menor será a rede recíproca. Cada rede real possui sua rede recíproca, que é definida com referência a uma rede particular \vec{R} .

De maneira análoga à rede cristalina, pode-se construir uma célula unitária da rede recíproca. A menor célula que possui todas as propriedades de simetria da rede recíproca é

denominada de *Primeira Zona de Brillouin* (VIANNA, 2004).

Resumindo, a função de onda do estado fundamental de N elétrons, têm seus níveis mono-eletrônicos indexados pela banda i e pelo vetor de onda \vec{k} , como foi mostrado na equação 33, que é rerepresentada abaixo.

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

Todos os vetores \vec{k} estão confinado à célula primitiva do espaço recíproco (Zona de Brillouin), isto decorre do fato de que qualquer \vec{k}' que não pertença à primeira Zona de Brillouin pode ser escrito sob a forma $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$, em que \vec{G} é um vector translação da rede recíproca, sendo valida a equação 39.

O vetor \vec{k} está associado com o estado do elétron em um sistema estendido, sendo análogo ao número quântico principal que define o estado de um elétron em um átomo isolado. Assim, o índice de banda, i , e vetor de onda, \vec{k} , são números quânticos característicos da simetria translacional de um potencial periódico.

Os auto-estados do operador Hamiltoniano, por exemplo, podem ser determinados individualmente para cada vetor em uma célula primitiva da rede recíproca. Assim, para cada \vec{k} existe um conjunto discreto de auto-valores, $\varepsilon_{i,\vec{k}}$, que determinam a formação de bandas de energia, com *gaps* ou lacunas onde é proibido a ocorrência de auto-estados para qualquer valor de \vec{k} .

O índice de banda i pertence a um conjunto infinito de números inteiros e para cada um deles, \vec{k} se estende a todos os vetores de onda na Zona de Brillouin. Portanto, o teorema de Bloch troca o problema de calcular um número infinito de funções de onda eletrônicas por um número infinito de pontos \vec{k} , sendo que somente um número finito de bandas são ocupadas a cada ponto \vec{k} (ALCÁCER, 2009).

No entanto, as funções de onda para pontos \vec{k} muito próximos são quase idênticas, o que permite uma representação com número finito de pontos \vec{k} para calcular o potencial eletrônico e deste modo, determinar a energia total do sólido. Neste trabalho, utilizou-se o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) para eleger a amostragem de pontos \vec{k} .

3. 5. 3. Espaço recíproco: pontos especiais de Monkhorst-Pack

Quando se resolve a equação de Kohn-Sham auto-consistentemente, deve-se conhecer as funções de todos os estados ocupados do sistema. No caso de um sólido, a soma sobre todos os estados ocupados pode ser substituída por uma integral sobre os pontos da primeira Zona de Brillouin, já que a sua densidade é muito alta. No entanto, este procedimento seria inviável, porque cada ponto resulta em uma matriz diferente que precisaria ser diagonalizada.

Monkhorst e Pack (MONKHORST, 1976) desenvolveram um método que gera um conjunto de pontos especiais na primeira Zona de Brillouin que permite aproximar a integral em \vec{k} por uma soma em um número reduzido de pontos \vec{k} (pontos especiais) mantendo os resultados satisfatórios.

O procedimento para gerar os pontos \vec{k} se dá da seguinte forma:

1. Gera-se uma rede de pontos igualmente espaçadas na Zona de Brillouin. Essa grade de pontos uniformes, definida no espaço \vec{k} , é formada por um escalonamento da rede recíproca deslocada em relação a $\vec{k} = (0, 0, 0)$. Os pontos são obtidos por uma equação que vale para todos tipos de rede, e é representada por:

$$\vec{k}_{prs} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3 \quad (45)$$

onde \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 são vetores da rede recíproca, q é um número inteiro que determina o número de pontos especiais do conjunto e $u_i = (2i - q - 1)/2q$ ($i = p, r, s = 1, 2, 3, \dots, q$),

sendo gerados um total de q^3 pontos distintos. Por exemplo, no caso de um cristal de rede cúbica, pode-se usar uma rede de $4 \times 4 \times 4$ pontos igualmente espaçados, totalizando 64 pontos.

2. Aplica-se as operações do grupo de simetria do cristal para determinar os conjuntos de pontos equivalentes por simetria na Zona de Brillouin. Como exemplo, a Figura 12 mostra uma Zona de Brillouin em duas dimensões, quadrada como os pontos equivalentes por simetria marcados.

3. Escolhe-se os pontos não-equivalentes por simetria. Na Figura 12 há três desses pontos.

4. Os pesos são definidos como o número de pontos equivalentes por simetria dividido pelo número total de pontos da rede. Na Figura 12, os pesos seriam $\frac{1}{4}$ para os \times , $\frac{1}{4}$ para os \times e $\frac{1}{2}$ para os \times .

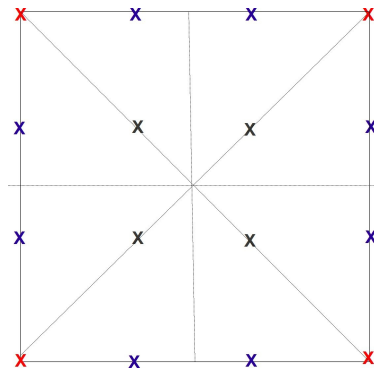


Figura 12 – Zona de Brillouin em 2 dimensões, quadrada, com uma rede de 4×4 pontos. As operações de simetria são rotações de 90° e espelhamentos nas linhas tracejadas. Os símbolos \times , \times e \times representam os conjuntos de pontos equivalentes por simetria.

O método de Monkhorst-Pack é muito adequado para materiais isolantes e semicondutores, pois nesse caso há apenas bandas completamente ocupadas ou completamente vazias, e as funções a serem integradas são contínuas em \vec{k} . No caso de metais, a existência de bandas parcialmente ocupadas faz com que a integral tenha uma descontinuidade na superfície de Fermi, que separa os estados ocupados dos vazios. Devido a esta descontinuidade, a convergência torna-se lenta, mas pode ser acelerada com o alargamento (*broadening*) das ocupações, ao invés de se considerar apenas ocupações 1 e 0

(estados ocupados e desocupados, respectivamente), utilizam-se ocupações fracionárias na proximidade da energia de Fermi, seguindo uma curva gaussiana, uma distribuição de Fermi-Dirac ou mais recentemente a de Marzari-Vanderbilt.

3. 5. 4. Densidade de estados

Uma propriedade importante de um sólido, usada para obter informações sobre sua estrutura eletrônica, corresponde à densidade de estados, DOS (*Density of States*). Ela é uma função somente da energia e define o número de estados de um elétron por unidade de energia. A densidade de estados, $g(\epsilon)$, por unidade de energia em um dado intervalo $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ é obtida pela soma de todos os estados que podem ser ocupados com energia dentro deste intervalo, e é expressa por:

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (46)$$

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

A densidade de estados projetada, PDOS (*Projected Density of States*) separa a contribuição de acordo com o momento angular dos estados, e pode ser obtida pela equação:

$$g_{ilm}(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) |\langle Y_{ilm} | \psi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (47)$$

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

Esta grandeza permite saber se os picos na densidade de estados possuem caráter s , p ou d , permitindo uma análise quanto à natureza da hibridização eletrônica do sistema. Os cálculos de densidade estados parcial são baseados em análises de cargas de Löwdin, que permitem calcular a contribuição para cada banda de energia procedente de um dado orbital atômico.

A partir do conhecimento da estrutura de bandas ou densidade de estados de um sólido é possível saber se ele é um isolante, semicondutor ou condutor. Pode-se analisar a basicidade e acidez de Lewis de um material. Na comparação da basicidade de duas superfícies, o material mais básico é o que possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), pois assim existe uma alta probabilidade do material doar elétrons. Por outro lado, o mais ácido é aquele que possui densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando a tendência do material de receber elétrons.

Para obter uma melhor descrição da densidade de estados, os cálculos foram realizados com uma amostragem de pontos \vec{k} igual a $6 \times 6 \times 6$, o que forneceu uma melhor convergência na função de onda e na energia dos estados.

3. 6. APROXIMAÇÃO DO PSEUDO-POTENCIAL

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

A aproximação se baseia no fato de que os elétrons mais internos, de caroço estão fortemente ligados e não participam na formação das ligações químicas, assim; as funções de onda que os representam praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Já os elétrons de valência, por sua vez, são os responsáveis pelas ligações químicas.

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

mantidos congelados. Nesta aproximação, o átomo, composto por todos os elétrons e o núcleo, pode ser substituído por um pseudo-átomo, composto pelos elétrons da valência e um caroço iônico. O caroço iônico inclui o núcleo e os elétrons do caroço mantidos nos seus estados atômicos, como mostra a Figura 13. Como as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas com as ligações químicas é esperado que o congelamento dos estados do caroço pouco ou nada interfira nas propriedades obtidas usando essa aproximação.

Para a valência, o caroço iônico equivale a um núcleo com uma carga efetiva reduzida $Z_v = Z - Z_{ef}$, sendo Z_{ef} a carga efetiva dos elétrons do caroço. Assim, os elétrons da valência ficam sujeitos a um potencial efetivo repulsivo dos elétrons do caroço. Este potencial resultante é denominado pseudo-potencial.

O pseudo-potencial simplifica o cálculo de estrutura eletrônica, reduzindo significativamente o número de elétrons que são tratados explicitamente pela eliminação dos estados de caroço, substituindo um problema que envolve todos os elétrons por outro que envolve apenas os elétrons de valência, como representado na Figura 13.

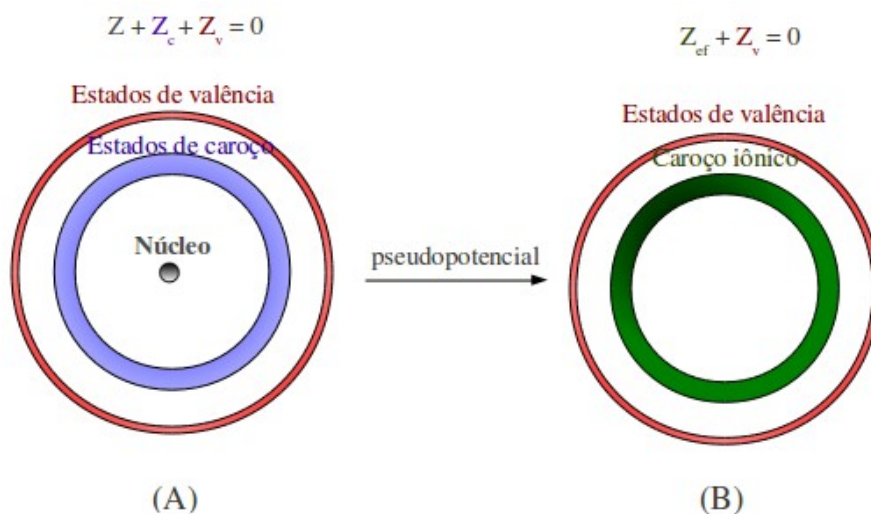


Figura 13 - (A) Representação das subdivisões do átomo em: núcleo (cinza), estados de caroço (azul) e estados de valência (vermelho) e a corresponde simplificação realizada pelo método de pseudo-potencial. (B) A região do núcleo mais os elétrons do caroço é substituída por um caroço iônico com uma carga efetiva equivalente Z_{ef} (verde). As cargas do núcleo, do caroço e da valência são representadas respectivamente por Z , Z_c e Z_v .

O átomo de magnésio, por exemplo, possui 12 elétrons distribuídos nos estados $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, onde o estado $3s^2$ é o mais perturbado e corresponde efetivamente à valência. Dessa

forma, um sistema composto de N átomos de magnésio e, portanto, $M = 12N$ elétrons, é substituído por um problema que envolve apenas $M = 2N$ elétrons, reduzindo em 6 vezes o número de elétrons a serem tratados explicitamente.

É sabido que os estados de valência têm rápidas oscilações na região do caroço devido ao potencial fortemente atrativo naquela região, e isto torna a descrição destes estados numericamente mais trabalhosa, exigindo uma base muito maior. Então, a ideia é substituir os estados de valência $|\psi_v^k(\vec{r})\rangle$ por outros $|\phi_v^k(\vec{r})\rangle$ que tenham um caráter mais suave na região do caroço, mas que conduza aos mesmos auto-valores ϵ_v^{KS} .

Como os estados de caroço são conhecidos, pode-se escrever o projetor para os estados de caroço da forma,

$$\hat{P} = \sum_c |\psi_c^k(\vec{r})\rangle \langle \psi_c^k(\vec{r})| \quad (48)$$

Pelo procedimento de Phillips-Kleinman, deve-se descrever os estados de valência como uma combinação de ondas planas, mas ao mesmo tempo estas devem ser ortogonais aos orbitais de caroço. Uma onda plana ortogonalizada (OPW – *Orthogonalized Plane Wave*) é definida como um estado resultante da aplicação do operador de complemento, $1 - \hat{P}$, sobre uma onda plana. Assim, os estados de valência podem ser representados com uma combinação das OPW,

$$|\psi_{i,v}^k(\vec{r})\rangle_{OPW} = (1 - \hat{P})|\phi_{i,v}^k(\vec{r})\rangle \quad (49)$$

Os estados de caroço e de valência são ortogonais, $\langle \psi_v^k(\vec{r}) | \psi_c^k(\vec{r}) \rangle = 0$, assim com os estados ligados de caroço, $\langle \psi_c^k(\vec{r}) | \psi_{c'}^k(\vec{r}) \rangle = \delta_{c,c'}$.

Definido $|\psi_{i,v}^k(\vec{r})\rangle$, o problema é encontrar a equação de onda satisfeita por $|\phi_{i,v}^k(\vec{r})\rangle$.

Para isso, supõem-se que $|\psi_v^k(\vec{r})\rangle$ e $|\psi_c^k(\vec{r})\rangle$ sejam auto-funções do Hamiltoniano a ser estudado, obedecendo à equação de Kohn-Sham de uma partícula:

$$\hat{H}|\psi_v^k(\vec{r})\rangle = \epsilon_v^k |\psi_v^k(\vec{r})\rangle \quad (50)$$

$$\hat{H}|\psi_c^k(\vec{r})\rangle = \epsilon_c^k|\psi_c^k(\vec{r})\rangle \quad (51)$$

Substituindo-se a equação 49 na equação 50, obtém-se:

$$\hat{H} \left(|\phi_v^k(\vec{r})\rangle - \sum_c |\psi_c^k(\vec{r})\rangle \langle \psi_c^k(\vec{r}) | \phi_v^k(\vec{r}) \rangle \right) = \epsilon_v^k \left(|\phi_v^k(\vec{r})\rangle - \sum_c |\psi_c^k(\vec{r})\rangle \langle \psi_c^k(\vec{r}) | \phi_v^k(\vec{r}) \rangle \right)$$

e utilizando-se a equação 51, tem-se:

$$\left(\hat{H} + \sum_c (\epsilon_v^k - \epsilon_c^k) |\psi_c^k(\vec{r})\rangle \langle \psi_c^k(\vec{r})| \right) |\phi_v^k(\vec{r})\rangle = \epsilon_v^k |\phi_v^k(\vec{r})\rangle \quad (52)$$

onde ϵ_v^k e ϵ_c^k são os auto-valores dos estados de valência e do caroço, respectivamente, e a contribuição adicional ao Hamiltoniano original é um potencial não local e de características principalmente repulsivas, fazendo com que ocorra um cancelamento parcial do potencial cristalino original.

Sabendo que, $\hat{H}\psi = E\psi$ e $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ef}^{KS}$, e representado-se o termo adicional da equação 52 por \hat{V}_R , pode-se escrever a equação de Kohn-Sham, como:

$$\begin{aligned} (\hat{T} + \hat{V}_{ef}) |\phi_v^k(\vec{r})\rangle^{PS} &= \epsilon_v^k |\phi_v^k(\vec{r})\rangle^{PS} = \\ &= (\hat{T} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_R) |\phi_v^k(\vec{r})\rangle^{PS} = \epsilon_v^k |\phi_v^k(\vec{r})\rangle^{PS} = \\ &= (\hat{T} + \hat{V}_{PS}) |\phi_v^k(\vec{r})\rangle^{PS} = \epsilon_v^k |\phi_v^k(\vec{r})\rangle^{PS} \quad (53) \end{aligned}$$

onde, $|\phi_v^k(\vec{r})\rangle^{PS}$ é uma pseudo-função de onda, uma vez que ela não é a verdadeira função de onda de valência $|\psi_v^k(\vec{r})\rangle$, mas sim uma função mais suave. De modo semelhante, \hat{V}_{PS} é um pseudo-potencial, pois não representa o verdadeiro potencial, mas está associado a um mais suave, devido ao cancelamento entre o termo atrativo \hat{V}_{ef} e o termo \hat{V}_R .

É importante observar que a equação 53 permite resolver as equações de Kohn-Sham na forma original obtendo-se, inclusive, os mesmos auto-valores ϵ_v^k com uma função de onda $|\phi_v^k(\vec{r})\rangle^{PS}$ que possui um caráter mais suave que as funções de valência originais. A função $|\phi_v^k(\vec{r})\rangle^{PS}$ representa a parte da função de onda de valência sem os nodos característicos na região de caroço, os quais dificultam a convergência ao descrever estas oscilações. Esta é a principal vantagem da teoria do pseudo-potencial (BACHELET, 1982; HAMANN, 1979).

Existem na literatura dois grandes métodos para construir o pseudo-potencial. O primeiro é chamado de pseudo-potenciais *semi-empíricos* e envolvem um conjunto de parâmetros que são ajustados de modo a reproduzir resultados experimentais desejados. Estes pseudo-potenciais são descritos para um ambiente atômico em particular e, conseqüentemente, não podem simplesmente ser transferidos para outros ambientes. O segundo grupo é chamado de pseudo-potenciais *ab initio* ou de *primeiros princípios*, que são os mais utilizados atualmente.

Para a realização de cálculos atômicos *ab initio*, deve-se escolher uma configuração atômica de referência. Assim, considerando-se uma blindagem eletrônica com simetria esférica, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da resolução da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ef}^{KS} \right) r R_{nl}(\vec{r}) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(\vec{r}) \quad (54)$$

onde n e l são números quânticos principal e o momento angular, respectivamente. A função de onda de todos os elétrons $\Phi_{lm}(\vec{r}, \theta, \varphi)$ está separa na componentes radial $R_{nl}(\vec{r})$ e esférica $Y_{lm}(\theta, \varphi)$,

$$\Phi_{lm}(\vec{r}, \theta, \varphi) = R_{nl}(\vec{r}) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (55)$$

Considerando que o potencial externo seja devido ao núcleo de número atômico Z , o potencial de Kohn-Sham, pode ser representado por:

$$\hat{V}_{ef}^{KS} = -\frac{Z}{r}\hat{I} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} \quad (56)$$

onde \hat{I} é operador identidade. A partir dos resultados dos auto-valores e auto-funções obtidos para todos os elétrons são construídas as pseudo-funções $R_{nl}(\vec{r})$. O pseudo-potencial atômico é obtido a partir da inversão da equação radial de Kohn-Sham, mostrada na equação 54.

$$V_l^{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{nl}^{PS}(\vec{r})} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rR_{nl}^{PS}(\vec{r})) \quad (57)$$

onde ε_{nl} é o auto-valor da energia do elétron de valência com o número quântico orbital l , $V_l^{PS}(\vec{r})$ é a componente do potencial auto-consistente blindado de um elétron com um dado valor l .

Determinando-se $R_{nl}(\vec{r})$ e ε_{nl} , a forma real da função de onda oscilatória dentro da região de caroço é substituída por uma função analítica conveniente:

$$F(\vec{r}) = rR_{nl}^{PS}(\vec{r}) = r(r^l f(\vec{r})) \quad (58)$$

na qual $R_{nl}^{PS}(\vec{r}) = \psi(\vec{r})^{PS}$, é a pseudo-função de onda radial na região de caroço e $f(\vec{r})$ é escolhida de forma a não gerar um potencial singular. Esta pode ser uma função exponencial dada por: $f(\vec{r}) = e^{p(\vec{r})}$, sendo $p(\vec{r})$ um polinômio dado por (TROULLIER, 1991):

$$p(\vec{r}) = C_0 + C_2r^2 + C_4r^4 + C_6r^6 + C_8r^8 + C_{10}r^{10} + C_{12}r^{12} \quad (59)$$

Para a determinação dos coeficientes de $p(\vec{r})$, aplicam-se as condições abaixo:

i – Os auto-valores de valência reais e os pseudo-valores devem ser equivalentes para a configuração atômica de referência escolhida:

$$\varepsilon_{nl}^{real} = \varepsilon_{nl}^{PS} \quad (60)$$

ii – As funções de onda obtidas com o pseudo-potencial devem ser idênticas às do cálculo original para um raio maior que um certo valor, chamado de *raio de corte*, r_c . Para $r < r_c$, as funções de onda obtidas com o pseudo-potencial são suaves, ou seja, não possuem nós e podem ser descritas por ondas planas de pequeno \vec{G} . Esta propriedade permite que se reduza o valor da energia de corte, o que reduz o esforço computacional do cálculo em relação a um cálculo que não faz uso do pseudo-potencial.

$$R_{nl}^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} \text{suave e sem nós,} & \text{para } r \leq r_c; \\ R_{nl}^{real}(\vec{r}), & \text{para } r \geq r_c; \end{cases} \quad (61)$$

Esta propriedade assegura que a pseudo-função de onda “encontra” a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em r_c , sendo essencial para se tratar ligações químicas de forma correta.

iii – A carga da função de onda contida na esfera de raio r_c é a mesma que a da função de onda original. Pseudo-potenciais que têm esta propriedade, expressa pela equação abaixo, são chamados de pseudo-potenciais de *norma conservada* (BACHELET, 1982; HAMANN, 1979, TROULLIER, 1991).

$$\int_0^{r_c} |R_{nl}^{real}(\vec{r})|^2 r^2 d^3\vec{r} = \int_0^{r_c} |R_{nl}^{PS}(\vec{r})|^2 r^2 d^3\vec{r} \quad (62)$$

O valor de r_c é escolhido durante a geração do pseudo-potencial. A escolha de um raio adequado é fundamental para a *transferibilidade* do pseudo-potencial, que é a característica de produzir resultados corretos quando o átomo está em um ambiente químico diferente daquele foi usado na geração do pseudo-potencial. Geralmente, um bom valor para r_c pode ser encontrado quando ele está próximo ao pico mais externo da função de onda de valência, como ilustra a Figura 14.

iv – A derivada logarítmica e a primeira derivada com relação a energia da função de onda do cálculo de todos os elétrons e da pseudo-função devem ser iguais para $r \geq r_c$. Esta

exigência garante a reprodução das propriedades de espalhamento, já que a diferença de fase entre a onda incidente e a espalhada está relacionada a derivada logarítmica.

$$\frac{1}{2} \left[(rR_{nl}^{PS}(\vec{r}))^2 \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln R_{nl}^{PS}(\vec{r}) \right] \Big|_{\substack{r=r_c \\ \varepsilon=\varepsilon_l}} = \int_0^{r_c} r^2 R_{nl}^{2PS}(\vec{r}) \quad (63)$$

Assim, um pseudo-potencial é construído de forma que ele seja mais suave e continue reproduzindo o potencial Coulombiano verdadeiro, a partir de um dado raio de corte, r_c . Similarmente, cada pseudo-função de onda deve coincidir com a função de onda correspondente, além do raio de corte, como ilustra a Figura 14. As funções de onda de valência, que oscilam muito na região do caroço, são substituídas por uma pseudo-função de onda sem nós, suave na região do caroço e idênticas à função de onda de todos os elétrons na região de valência.

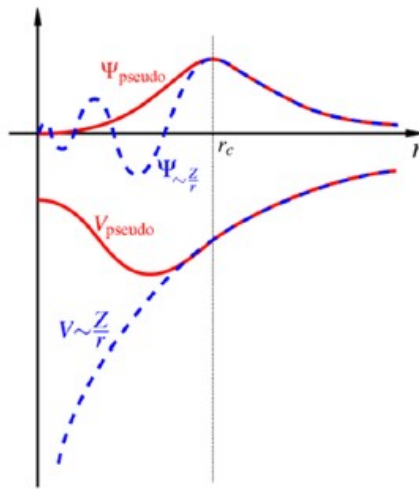


Figura 14 – Esquema comparativo entre a função de onda do cálculo com todos os elétrons (linha azul) e a pseudo-função de onda (linha vermelha) e entre o potencial do cálculo com todos os elétrons (linha azul) e o pseudo-potencial (linha vermelha).

É importante ressaltar que os pseudo-potenciais não são potenciais usuais com a forma $\hat{V}(\vec{r})$; eles consistem de um potencial diferente $\hat{V}_l(\vec{r})$ para cada valor do momento angular l , ou seja, existe um potencial para orbitais s , outro para orbitais p , e assim por diante, como

mostra a Figura 15. Isto causa certas dificuldades na implementação dos cálculos, pois a expressão da matriz a ser diagonalizada passa a ser muito complexa.

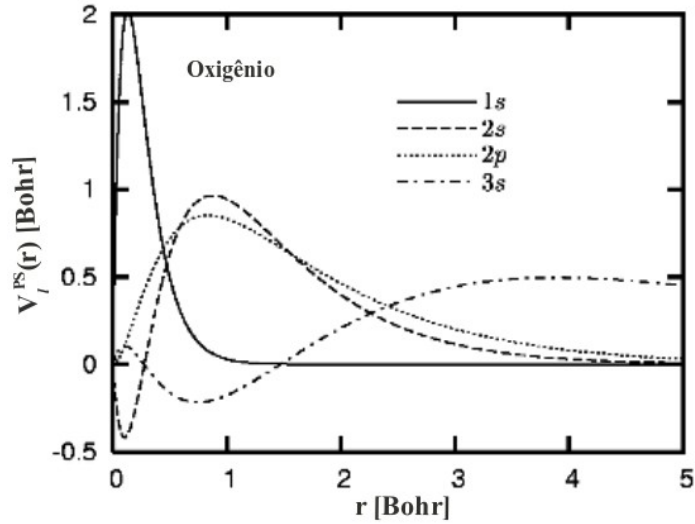


Figura 15 – Orbitais radiais do oxigênio. Contribuição dos momentos angulares 1s, 2s, 2p e 3s.

Como o pseudo-potencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico em que o pseudo-potencial está. Assim, o pseudo-potencial pode ser reescrito separando a parte local da parte semilocal, que varia com as componentes angulares da função de onda.

$$\begin{aligned} \hat{V}^{PS} &= \sum_l \sum_{m=-l}^l |lm\rangle V_{loc}^{PS}(\vec{r}) \langle lm| + \sum_l^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle V_l^{PS}(\vec{r}) - V_{loc}^{PS}(\vec{r}) \langle lm| = \\ &= V_{loc}(\vec{r}) \hat{I} + \sum_{m=-l}^l V_{semi}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (64) \end{aligned}$$

onde, $V_{loc}(\vec{r})$ é a parte local do potencial total por ser independente de l , esse termo é de longo alcance e depende apenas da distância do núcleo. \hat{I} é a matriz identidade e o último termo, $V_{semi}(\vec{r}) \hat{P}_l$, representa a contribuição não local do potencial total, sendo de curto alcance e de

pendente de l . Neste caso, o potencial semilocal é radialmente local, para cada valor de l .

O potencial semilocal pode ser transformado em uma forma não local usando o procedimento de Kleinman e Bylander (KLEINMANN, 1982):

$$V_{nloc}(\vec{r}) = \sum_{m=-l}^l \frac{|V_{semi}(\vec{r})\Phi_{lm}^{PS}\rangle\langle\Phi_{lm}^{PS}V_{semi}(\vec{r})|}{\langle\Phi_{lm}^{PS}|V_{semi}(\vec{r})|\Phi_{lm}^{PS}\rangle} \quad (65)$$

onde Φ_{lm}^{PS} é a pseudo-função de onda atômica, incluindo a componente do momento angular para a qual o pseudo-potencial foi calculado. A pseudo-função assim determinada, é auto-estado do pseudo-Hamiltoniano com auto-valores ε_{nl} ,

$$(\hat{T} + \hat{V}^{PS})|\Phi_{lm}^{PS}\rangle = (\hat{T} + V_{loc}(\vec{r})\hat{I} + V_{nloc}(\vec{r}))|\Phi_{lm}^{PS}\rangle = \varepsilon_{nl}|\Phi_{lm}^{PS}\rangle \quad (66)$$

A separação entre as componentes local e não local do pseudo-potencial tem como objetivo reduzir o custo computacional, visto que a obtenção da parte não local é a operação mais custosa entre os diferentes termos do Hamiltoniano.

O desenvolvimento de pseudo-potenciais de norma conservada, forneceu importantes contribuições no cálculo de propriedades do estado sólido usando ondas planas como funções de base. Todavia, essa aproximação apresenta alguns problemas na descrição de sistemas contendo orbitais de valência altamente localizados, como os elementos da primeira coluna da tabela periódica, as terras raras e aqueles que incluem orbital tipo d . Para esses casos, foi provado que não é possível obter uma pseudo-função de onda mais suave do que a própria função de onda real, de modo que eles requerem um conjunto grande de ondas planas para serem bem descritos, como ilustra a Figura 16.

Vanderbilt demonstrou que removendo a condição de conservação da norma é possível escolher pseudo-funções muito mais suaves que nos métodos tradicionais. Isso possibilitou a criação de pseudo-potenciais igualmente transferíveis, entretanto, muito mais suaves conhecidos como Pseudo-potenciais Ultrassuaves – (USPP – *Ultra-soft Pseudopotential*).

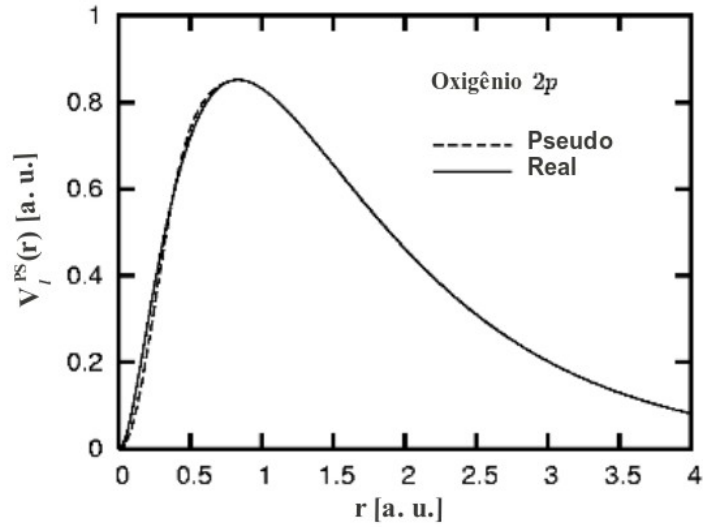


Figura 16 – Pseudo-função versus função de todos os elétrons para o orbital $2p$ do oxigênio.

3. 6. 1. Pseudo-potenciais ultra-soft

A conservação da norma exige que a diferença entre a densidade de carga da função de onda atômica de todos os elétrons e a pseudo-função de onda atômica seja nula, $Q_{ij}^l = 0$, onde,

$$Q_{ij}^l = \int_0^{r_c} |R_{nl}^{real}(\vec{r})|^2 r^2 d^3\vec{r} - \int_0^{r_c} |R_{nl}^{PS}(\vec{r})|^2 r^2 d^3\vec{r} \quad (67)$$

Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) demonstrou que a condição $Q_{ij}^l = 0$, não é necessária se for adotado o seguinte operador de sobreposição não local,

$$\hat{S} = \hat{I} + \sum_{i,j} \sum_l \sum_{m=-l}^l Q_{ij}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (68)$$

e redefinindo o operador potencial não local como:

$$V_{nloc}(\vec{r}) = \sum_{ij} D_{ij}^{i-ion} \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_j^{lm}| \quad (69)$$

onde $|\beta_i^{lm}\rangle$ são funções locais definidas por,

$$|\beta_i^{lm}\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij}^l |V_{semi}(\vec{r})\Phi_{lm}^{PS}\rangle \quad (70)$$

com $|\beta_i^{lm}\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ij}^l |V_{semi}(\vec{r})\Phi_{lm}^{PS}\rangle$. Os termos D_{ij}^{i-ion} são dados por:

$$D_{ij}^{i-ion} = B_{ij}^l + \varepsilon_{ij} Q_{ij}^l \quad (71)$$

onde ε_{ij} são os auto-valores das pseudo-funções atômicas,

$$(\hat{T} + \hat{V}^{PS})|\Phi_{lm}^{PS}\rangle = (\hat{T} + V_{loc}(\vec{r})\hat{I} + V_{nloc}(\vec{r}))|\Phi_{lm}^{PS}\rangle = \varepsilon_{nl}|\Phi_{lm}^{PS}\rangle \quad (72)$$

Como esta definição, é possível restabelecer a conservação da norma,

$$\int_0^{r_c} |R_{nl}^{real}(\vec{r})|^2 r^2 d^3\vec{r} = \int_0^{r_c} R_{nl}^{*PS}(\vec{r}) \hat{S} R_{nl}^{PS}(\vec{r}) r^2 d^3\vec{r} \quad (73)$$

onde o conjunto de pseudo-funções atômicas $|\Phi_{lm}^{PS}\rangle$ são soluções do problema generalizado de auto-valores,

$$\hat{H}|\Phi_{lm}^{PS}\rangle = \varepsilon_{ij}\hat{S}|\Phi_{lm}^{PS}\rangle \quad (74)$$

Para os cálculos de estrutura eletrônica que utilizam o método de pseudo-potenciais ultrasuave a densidade de carga, calculada apenas com as pseudo-funções, é menor que a densidade de carga total do sistema. Isto ocorre devido a carga deficitária em cada caroço,

consequência da não conservação da norma nessa região.

A Figura 17, ilustra como a pseudo-função para o orbital $2p$ do oxigênio construída pelo método de norma conservada é tão localizada quanto a função de todos os elétrons ψ , e, por outro lado, como a pseudo-função construída com o método de Vanderbilt é bem mais suave. Em geral, o raio de corte para o método *ultrasoft* é maior em um fator de 1,5, em relação ao necessário para o método com conservação da norma, permitindo a construção de pseudo-funções muito mais suaves.

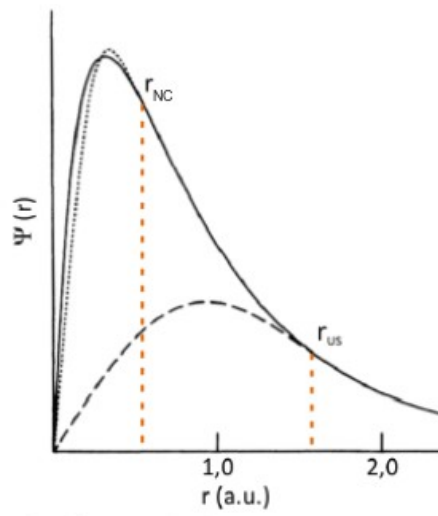


Figura 17 – Função de onda radial do orbital $2p$ do oxigênio (linha cheia) e as correspondentes pseudo-funções geradas com os pseudo-potenciais de norma conservada (linha pontilhada) e ultrasoft (linha tracejada) e seus respectivos raios de corte r_{NC} e r_{US} .

Essa diferença na densidade de carga deve ser corrigida para que os termos do Hamiltoniano de Khon-Sham, que dependem da densidade, sejam descritos corretamente. A correção é feita ao final de cada ciclo de autoconsistência e a densidade corrigida tem a seguinte forma,

$$\rho_v(\vec{r}) = \sum_n^{occ} f_n \left[\varphi(\vec{r})\varphi^*(\vec{r}) + \sum_l \sum_{m=-l}^l \sum_{i,j} \langle \varphi(\vec{r}) | \beta_i^{lm} \rangle Q_{ij}^l \langle \beta_j^{lm} | \varphi(\vec{r}) \rangle \right] \quad (75)$$

onde o segundo termo dentro do colchetes representa toda a correção na densidade de carga devido a não conservação da norma com,

$$Q_{ij}^l = \int_0^{r_c} |R_{nl}^{real}(\vec{r})|^2 r^2 d^3\vec{r} - \int_0^{r_c} |R_{nl}^{PS}(\vec{r})|^2 r^2 d^3\vec{r} \quad (76)$$

Integrando a densidade $\rho_v(\vec{r})$ sobre a condição de normalização

$\langle \varphi_n(\vec{r}) | \hat{S} | \varphi_m(\vec{r}) \rangle = \delta_{nm}$ obtém-se o número de elétrons do sistema,

$$\begin{aligned} n &= \int \rho_v(\vec{r}) d^3\vec{r} = \sum_n \left[\langle \varphi(\vec{r}) | \varphi(\vec{r}) \rangle + \sum_l \sum_{m=-l}^l \sum_{i,j} \langle \varphi_n(\vec{r}) | \beta_i^{lm} \rangle Q_{ij}^l \langle \beta_j^{lm} | \varphi_n(\vec{r}) \rangle \right] = \\ &= \sum_n \left[\langle \varphi_n(\vec{r}) | \left(\hat{I} + \sum_l \sum_{m=-l}^l \sum_{i,j} |\beta_i^{lm}\rangle Q_{ij}^l \langle \beta_j^{lm}| \right) | \varphi_n(\vec{r}) \rangle \right] = \\ &= \sum_n \langle \varphi_n(\vec{r}) | \hat{S} | \varphi_n(\vec{r}) \rangle \quad (77) \end{aligned}$$

A equação secular auto-consistente mantém a forma:

$$\hat{H} | \Phi_{lm}^{PS} \rangle = \varepsilon_{ij} \hat{S} | \Phi_{lm}^{PS} \rangle \quad (78)$$

Entretanto, agora o potencial local inclui as contribuições de Hartree e de troca e correlação das interações entre os elétrons,

$$V_{loc} = V_{loc}^{PS} + V_H(\rho_v) + V_{xc}(\rho_v) \quad (79)$$

Devido a não localidade do operador de projeção \hat{S} , o potencial local V_{loc} passa a contribuir na parte não local do pseudo-potencial, modificando os termos de matriz D_{ij}^l para

$$D_{ij}^l = D_{ij}^{l-ion} + \int V_{loc} Q_{ij}^l(\vec{r}) d^3\vec{r} \text{ e } \hat{V}^{ps-US} = \sum_l \sum_{ij} D_{ij}^l \sum_{m=-l}^l |\beta_i^{lm}\rangle \langle \beta_i^{lm}| \quad (80)$$

A energia total eletrônica no esquema de pseudo-potencial *ultrasoft* toma a seguinte forma,

$$E_e^{US} = \sum_s \langle \varphi_n(\vec{r}) | \nabla^2 + \hat{V}^{ps-US} | \varphi_n(\vec{r}) \rangle + \int V_{loc} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (81)$$

Portanto, o pseudo-potencial *ultrasoft* descreve adequadamente a energia total eletrônica, mantendo as condições de transferibilidade, entretanto, necessitando de um conjunto bem menor de ondas planas.

3. 7. CORREÇÃO DE MAKOV-PAYNE

Idealmente, uma molécula seria representada como um sistema isolado no vácuo. Na simulação, com condições de contorno periódica, o mesmo sistema é representado por uma molécula ocupando uma célula unitária. Essa célula é replicada infinitamente em três dimensões, o que faz com que a molécula tenha interações eletrostáticas espúrias com suas imagens periódicas. Apesar disto, este efeito pode ser minimizado aumentando-se o tamanho da célula, isto porque o menor termo de interação não-nulo é o *quadrupolo*, que cai rapidamente com a distância.

Em sistemas carregados (íons), há forças eletrostáticas de longo alcance entre as imagens periódicas e o erro na energia cai muito lentamente. Neste caso, a simulação exigiria uma célula unitária muito grande, o que causaria um grande aumento do esforço computacional. Para estes sistemas, Makov e Payne (MAKOV, 1995) obtiveram uma fórmula que corrige a energia total até a ordem L^{-5} , onde L é a dimensão da célula unitária. O uso da correção, permite remover alguns dos efeitos não-físicos devido à carga líquida no sistema e devido às interações entre os moléculas, resultantes da utilização da condições de contorno periódica, e é expressa pela expressão:

$$E(L)_{corr} = E^{KS} - \frac{q^2\alpha}{2\epsilon L} - \frac{2\pi qQ}{3\epsilon L^3} - O(L^{-5}) \quad (82)$$

onde q é a carga líquida na célula unitária, α é a constante de Madelung, Q é o momento de quadrupolo na célula unitária, ϵ é a constante dielétrica e L é a dimensão da célula.

3. 8. - OTIMIZAÇÃO DAS POSIÇÕES ATÔMICAS E PARÂMETROS DE REDE

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

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

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

3. 8. 1. Teorema de Hellmann-Feynman

Considerado-se um parâmetro qualquer λ e a auto-função $\psi(\lambda)$ do Hamiltoniano, \hat{H} .

É possível escrever a derivada da energia com relação a λ , como:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi(\lambda) | \hat{H} | \psi(\lambda) \rangle = -\left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} | \hat{H} | \psi(\lambda) \right\rangle - \left\langle \psi(\lambda) | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi(\lambda) \right\rangle - \left\langle \psi(\lambda) | \hat{H} | \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle$$

sendo, $\hat{H} | \psi(\lambda) \rangle = E | \psi(\lambda) \rangle$, tem-se:

$$\begin{aligned} &= -E \left\langle \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} | \psi(\lambda) \right\rangle - \left\langle \psi(\lambda) | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi(\lambda) \right\rangle - E \left\langle \psi(\lambda) | \frac{\partial \psi(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle = \\ &= -\underbrace{\left\langle \psi(\lambda) | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | \psi(\lambda) \right\rangle}_{F_{\text{Hellmann-Feynman}}} - \underbrace{E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle}_{F_{\text{Pulay}}} \quad (83) \end{aligned}$$

O primeiro termo da derivada (terceira linha do desenvolvimento) é conhecido como teorema de Hellmann-Feynman (FEYNMAN, 1939). Este resultado mostra que a derivada da energia total do sistema com respeito a um parâmetro λ , é dada pelo valor esperado do gradiente do Hamiltoniano no estado fundamental. Quando λ é a coordenada nuclear \vec{R}_μ , as forças são obtidas.

O segundo termo da equação 83, representa a derivada da base em relação às posições nucleares. Esta contribuição é chamada de *Forças de Pulay* e é relevante quando a função de onda é expandida em um conjunto de função de bases localizadas, como as funções do tipo Gaussianas. Por outro lado, a correção de Pulay é nula quando a função de base não depende explicitamente das posições atômicas, como é o caso das função de base do tipo ondas plana. Para esta última condição, a componente i do vetor força que age sobre um átomo, é um elemento de matriz dado por:

$$F_i = -\left\langle \psi_e(\vec{R}_\mu) \left| \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial \vec{R}_\mu} \right| \psi_e(\vec{R}_\mu) \right\rangle = -\int n(\vec{r}) \frac{\partial V_{ext}}{\partial R_{\mu i}} d\vec{r} \quad (84)$$

onde $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{n-e}$.

Assim como as forças nucleares são a derivada da energia total com relação às posições atômica, pode-se usar o teorema de Hellmann-Feynman para calcular o tensor de tensão ou de *stress*, $\sigma_{\alpha\beta}$, como a derivada da energia total com relação à deformação elástica $\epsilon_{\alpha\beta}$, como mostra a equação 85.

$$\sigma_{\alpha\beta} = - \left\langle \psi(\vec{R}_\mu) \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \right| \psi(\vec{R}_\mu) \right\rangle = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \quad (85)$$

onde $\sigma_{\alpha\beta}$ é uma componente da matriz 3×3 , e as componentes cartesianas são representadas pelas letras gregas α e β , como representado na Figura 18, abaixo.

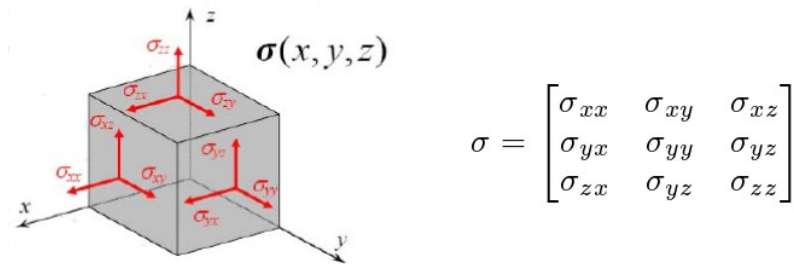


Figura 18 - Os componentes do tensor de tensão, em um sistema tridimensional de coordenadas cartesianas e a representação da matriz por eles formados.

O tensor de *stress* $\sigma_{\alpha\beta}$, descreve a variação da energia total para uma distorção infinitesimal do vetor de base $\vec{a}_{(q)}$ ($q = 1, 2$ ou 3) sob o efeito de uma deformação $\epsilon_{\alpha\beta}$. Assim, o vetor de base $\vec{a}'_{(q),i}$, distorcido pode ser representado como:

$$\vec{a}'_{(q),i} = \sum_i (\delta_{\alpha\beta} + \epsilon_{\alpha\beta}) \vec{a}_{(q),i} \quad (85)$$

com $\delta_{\alpha\beta}$ sendo 0 para $\alpha \neq \beta$, e 1 para $\alpha = \beta$.

A força e o tensor de stress são utilizados para determinar a direção em que os átomos têm que ser movidos para se obter suas posições de equilíbrio. Assim, deve-se adotar um método para movimentar os núcleos na direção de tornar mínimas essas forças dentro do critério de precisão admitido para a convergência. Neste trabalho, foram utilizados algoritmos fundamentados no formalismo de Car e Parrinello, nos quais se estabelece uma pseudodinâmica ao redor do mínimo de energia, baseada no formalismo lagrangeano para a movimentação dos graus de liberdade eletrônicos e nucleares na busca dos valores de mínimo estruturais e eletrônicos. Assim, a função de onda molecular é dinamicamente propagada junto com os núcleos atômicos de acordo com as equações de movimento de Newton, mantendo a concordância com o teorema de Hellmann-Feynman (PAYNE, 1992).

$$F_{\mu} = M_{\mu}\ddot{R}_{\mu}(t) = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial R_{\mu}(t)} \quad (87)$$

$$\mu\ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial \psi_i^*(t)} + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_{ij} \quad (88)$$

onde, μ é um parâmetro de massa fictício para os graus de liberdade eletrônico, cuja unidade é dada pela energia vezes o quadrado do tempo, por razões de dimensionalidade. $\psi_i^*(t) = \langle \psi |$, e o termo Λ_{ij} representa os multiplicadores de Lagrange que garantem que as restrições de ortonormalidade, $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, sejam satisfeitas.

A quantidade $\partial E^{KS} / \partial \psi_i^*(t)$ pode ser escrita equivalentemente na notação da Teoria do Funcional da Densidade como :

$$\frac{\partial E^{KS}}{\partial \psi_i^*(t)} = \hat{H}^{KS}\psi_i(t) \quad (89)$$

onde \hat{H}^{KS} é o Hamiltoniano de Kohn-Sham. Assim, pode-se reescrever a equação 88, que passa a ter o formato:

$$\mu\ddot{\psi}_i(t) = -\hat{H}^{KS}\psi_i(t) + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_{ij} \quad (90)$$

Na aproximação de Car-Parrinello, o funcional energia de Kohn-Sham $E^{KS}[\{c_i\}]$ é uma função de um conjunto de coeficientes do conjunto de base de ondas planas $\{c_i\}$. Cada coeficiente c_i pode ser considerado como a coordenada de uma partícula clássica. Para minimizar o funcional energia de Kohn-Sham, estas partículas adquirem uma energia cinética e o sistema é gradualmente esfriado até que o conjunto de coordenadas alcancem o valor $\{c_i\}_0$ que minimiza o funcional.

Em contraste com o método de dinâmica molecular clássica, em que se tem a necessidade de encontrar um conjunto refinado de parâmetros (denominados campos de força) que descreve as interações quânticas, no método de dinâmica molecular de Car-Parrinello as interações são obtidas por primeiros princípios.

Na equação de movimento eletrônica, dada pela equação 90, a força é o gradiente do funcional energia de Kohn-Sham para o ponto no espaço de Hilbert^h que corresponde à função de onda ψ_i . Os multiplicadores de Lagrange adicionam forças $\Lambda_{ij}\psi_i$ para a força $-\hat{H}^{KS}\psi_i(t)$. Estas forças asseguram que as funções de onda eletrônica permanecem ortonormais quando são propagadas ao longo de suas trajetórias dinâmico-moleculares. As equações de movimento dinâmico-moleculares forçadas para os estados eletrônicos (equação 90) asseguram que as funções de onda eletrônica permanecem ortonormais a todo instante. Com isso, ocorre a conservação da energia total nos graus de liberdade eletrônico para o sistema, quando se mantém os íons em posições fixas enquanto que os multiplicadores de Lagrange devem ser variados continuamente ao longo do tempo. Com isso, chega-se à equação de movimento:

$$\mu\ddot{\psi}_i(t) = - \left[\hat{H}^{KS} - \Lambda_i \right] \psi_i \quad (91)$$

Se os orbitais de Kohn-Sham são mantidos ortogonais quando a aceleração for nula, $\ddot{\psi}_i(t) = 0$, a função ψ_i será um auto-estado exato do Hamiltoniano de Kohn-Sham,

$$\hat{H}^{KS}\psi_i = \Lambda_i\psi_i \quad (92)$$

Uma vez que as acelerações dos coeficientes foram calculados, as equações de movimento para os coeficientes dos estados de base de onda planas devem ser integrados.

Durante o processo de otimização, se a simetria do sistema é determinada, os movimentos realizados para se calcular as forças devem acontecer de modo que essa simetria seja preservada. Além disto, em geral, os algoritmos baseados em forças irão muito provavelmente, trazer o sistema para o mínimo local mais próximo (um ponto de gradiente zero), ao invés do mínimo global (o mínimo de energia mais baixo). Em situações em que há muitos mínimos locais separados por barreiras de energia deste tipo de abordagem pode facilmente deixar de encontrar o mínimo global. Assim, o que se faz é testar diferentes configurações iniciais e adota-se aquela que tiver menor mínimo local.

3. 9 - ESTUDO VIBRACIONAL

Considere uma massa m conectada com um mola com constante de força k . Se a mola é estendida por uma distância x , a força restauradora F pode ser escrita como $F = -kx$, de acordo com a Lei de Hooke, onde o sinal negativo indica que a força sempre puxa a massa em direção a posição de equilíbrio. A energia potencial V pode ser obtida pela integração da força $F = -dV/dx = -kx$, assim, $V = \frac{1}{2} kx^2$.

Via simulação, a constante de força pode ser obtida a partir da derivada de segunda ordem da energia potencial, $d^2V/dx^2 = k$. Considerando as Leis de Newton e Hooke, pode-se escrever a equação do movimento como:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (93)$$

Esta equação pode ser resolvida, e a solução oscilatória pode ser expressa como:

$$x(t) = Ae^{i\omega t} \quad (94)$$

onde A é a amplitude da vibração e ω é a frequência de vibração. Substituindo a equação 94 na equação 93, tem-se:

$$-\omega^2 mx = -kx \text{ ou } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (95)$$

Mas, se o sistema é composto por vários átomos conectados uns aos outros. As coordenadas dos átomos são:

$$\text{Átomo 1: } X_1, Y_1, Z_1, \text{ Átomo 2: } X_2, Y_2, Z_2, \dots, \text{ Átomo } i: X_i, Y_i, Z_i.$$

O deslocamento de suas posições de equilíbrio ao longo de cada eixo pode ser representado como:

$$\begin{array}{lll} \text{Átomo 1: } x_1 = X_1 - X_{1,\text{eq}} & y_1 = Y_1 - Y_{1,\text{eq}} & z_1 = Z_1 - Z_{1,\text{eq}} \\ \text{Átomo 2: } x_2 = X_2 - X_{2,\text{eq}} & y_2 = Y_2 - Y_{2,\text{eq}} & z_2 = Z_2 - Z_{2,\text{eq}} \\ \text{Átomo } i: & x_i = X_i - X_{i,\text{eq}} & y_i = Y_i - Y_{i,\text{eq}} & z_i = Z_i - Z_{i,\text{eq}} \end{array}$$

onde $X_{i,\text{eq}}$, $Y_{i,\text{eq}}$ e $Z_{i,\text{eq}}$ são as posições de equilíbrio dos átomos i . Assim, se o átomo 1 está em sua posição de equilíbrio, então x_1 , y_1 e z_1 são zero. Para calcular a frequência vibracional, cada átomo é ligeiramente deslocado de sua posição de equilíbrio um de cada vez. Baseado em aproximações para pequenas oscilações, a energia potencial que é uma função complicada de deslocamentos, pode ser aproximada por um polinômio de segundo grau.

Usando cálculos de primeiros princípios, pode-se calcular a energia potencial (próximo a posição de equilíbrio) como uma função do deslocamento, $V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3, \dots, x_N, y_N, z_N)$. Então, as constantes de força podem ser obtidas a partir da segunda derivada da energia potencial. Isso resulta em uma matriz de constante de força de dimensão $3N \times 3N$. Por exemplo, $\partial^2 V / \partial x_1^2 = k_{xx}^{11}$ resulta da mudança da força do átomo 1 na direção x , quando o átomo 1 é movido na direção x . De maneira semelhante, $\partial^2 V / \partial x_1 \partial y_2 = k_{xy}^{12}$ resulta da mudança da força no átomo 1 na direção x , quando o átomo 2 é movido na direção y . Vários tipos de força são ilustrado na Figura 19.

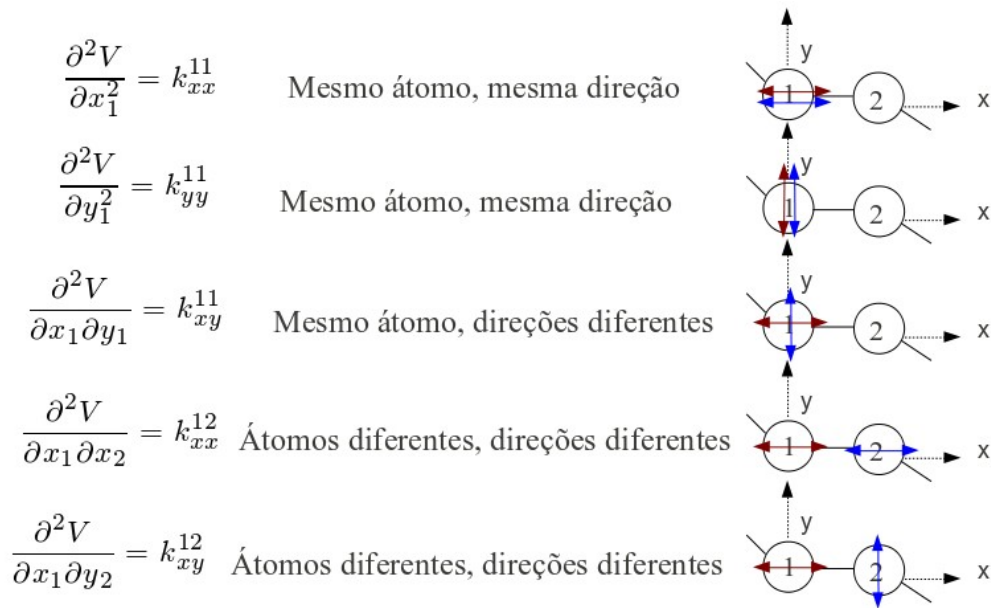


Figura 19 – Exemplos de constantes de força descrita pela relação entre o eixo de deslocamento e o eixo da força resultante.

Ao contrário de um oscilador harmônico simples, estas constantes de força não são para uma única mola, mas estas constantes de força descrevem as interações complexas de todos os átomos no sistema. A lista completa dessas constantes de força têm $3N \times 3N$ componentes e pode ser descritas pelo conjunto de equações,

$$\begin{aligned}
 -\omega^2 m_1 x_1 &= -k_{xx}^{11} x_1 - k_{xy}^{11} y_1 - k_{xz}^{11} z_1 - k_{xx}^{12} x_2 - k_{xy}^{12} y_2 - \dots - k_{xz}^{1N} z_N \\
 -\omega^2 m_1 y_1 &= -k_{yx}^{11} x_1 - k_{yy}^{11} y_1 - k_{yz}^{11} z_1 - k_{yx}^{12} x_2 - k_{yy}^{12} y_2 - \dots - k_{yz}^{1N} z_N \\
 -\omega^2 m_1 z_1 &= -k_{zx}^{11} x_1 - k_{zy}^{11} y_1 - k_{zz}^{11} z_1 - k_{zx}^{12} x_2 - k_{zy}^{12} y_2 - \dots - k_{zz}^{1N} z_N \\
 -\omega^2 m_1 x_2 &= -k_{xx}^{21} x_1 - k_{xy}^{21} y_1 - k_{xz}^{21} z_1 - k_{xx}^{22} x_2 - k_{xy}^{22} y_2 - \dots - k_{xz}^{2N} z_N \\
 &\vdots \\
 -\omega^2 m_1 z_N &= -k_{zx}^{N1} x_1 - k_{zy}^{N1} y_1 - k_{zz}^{N1} z_1 - k_{zx}^{N2} x_2 - k_{zy}^{N2} y_2 - \dots - k_{zz}^{NN} z_N
 \end{aligned} \tag{96}$$

O conjunto de equações acima descrevem o movimento de todos os átomos no cristal.

Podemos reorganizar as equações acima, usando coordenadas ponderada pela massa, e as forças ponderada pelas massas,

$$\tilde{x}_1 = \sqrt{m_1}x_1, \tilde{x}_2 = \sqrt{m_2}x_2, \dots, \tilde{x}_N = \sqrt{m_N}x_N \quad (97)$$

$$\tilde{k}_{xx}^{11} = \frac{k_{xx}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}}, \tilde{k}_{xx}^{12} = \frac{k_{xx}^{12}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_2}}, \dots, \tilde{k}_{xx}^{1N} = \frac{k_{xx}^{1N}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_N}} \quad (98)$$

As mudanças de base apresentadas acima, permite que as equações 97, 98 e 96, sejam escritas como um conjunto de equações do movimento na forma de matriz, de modo que se tenha uma equação de auto-valores ortogonais. Onde \tilde{x}_i são conhecidas como *coordenadas normais*.

$$\begin{bmatrix} \frac{k_{xx}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xy}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xz}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xx}^{12}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_2}} & \frac{k_{xy}^{12}}{\sqrt{m_2}\sqrt{m_1}} & \dots & \frac{k_{xz}^{1N}}{\sqrt{m_N}\sqrt{m_1}} \\ \frac{k_{yx}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{yy}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{yz}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{yx}^{12}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_2}} & \frac{k_{yy}^{12}}{\sqrt{m_2}\sqrt{m_1}} & \dots & \frac{k_{yz}^{1N}}{\sqrt{m_N}\sqrt{m_1}} \\ \frac{k_{zx}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{zy}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{zz}^{11}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{zx}^{12}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_2}} & \frac{k_{zy}^{12}}{\sqrt{m_2}\sqrt{m_1}} & \dots & \frac{k_{zz}^{1N}}{\sqrt{m_N}\sqrt{m_1}} \\ \frac{k_{xx}^{21}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xy}^{21}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xz}^{21}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xx}^{22}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_2}} & \frac{k_{xy}^{22}}{\sqrt{m_2}\sqrt{m_1}} & \dots & \frac{k_{xz}^{2N}}{\sqrt{m_N}\sqrt{m_1}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{k_{xx}^{N1}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xy}^{N1}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xz}^{N1}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_1}} & \frac{k_{xx}^{N2}}{\sqrt{m_1}\sqrt{m_2}} & \frac{k_{xy}^{N2}}{\sqrt{m_2}\sqrt{m_1}} & \dots & \frac{k_{xz}^{NN}}{\sqrt{m_N}\sqrt{m_1}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{x}_1 \\ \tilde{y}_1 \\ \tilde{z}_1 \\ \tilde{x}_2 \\ \tilde{y}_2 \\ \tilde{z}_2 \\ \vdots \\ \tilde{z}_N \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} \tilde{x}_1 \\ \tilde{y}_1 \\ \tilde{z}_1 \\ \tilde{x}_2 \\ \tilde{y}_2 \\ \tilde{z}_2 \\ \vdots \\ \tilde{z}_N \end{bmatrix} \quad (99)$$

A primeira matriz da equação 99 é chamada de *matriz dinâmica*, e contém $3N^2$ elementos, mas sendo uma matriz diagonal, após diagonalização, fornece $3N$ auto-vetores (modos de vibração) e $3N$ auto-valores (frequências). A matriz dinâmica é Hermitiana e positiva, portanto, seus auto-valores são reais e positivos, o que implica na existência única de frequências reais. Frequências imaginárias surgem quando a estrutura não está em seu mínimo de energia, pois estando numa região instável do potencial, ao se deslocar, o átomo não encontraria uma forma do potencial que o fizesse retornar e oscilar (como na situação de mínimo). A tendência deste seria então, continuar a decair na direção de uma energia mais

baixa (ou seja, uma região mais estável). Esse movimento é matematicamente descrito por ponto de sela na superfície do potencial e ω deverá ser imaginário puro, como se pode notar pela equação .

3. 10. ANÁLISE TERMODINÂMICA

A partir da termodinâmica estatística é possível obter grandezas como a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs das reações com os resultados calculados pela DFT. Uma vez obtidos os valores dessas grandezas, é possível calcular quais reações são favoráveis ou não, qual termo dá a maior contribuição para a energia de Gibbs da reação, se é a entalpia ou a entropia. A energia livre de Gibbs pode ser obtida pela equação 101.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (101)$$

onde ΔH é a entalpia, T é a temperatura absoluta e ΔS é a entropia.

A entalpia pode ser definida como:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (102)$$

onde $p\Delta V$ é a variação do volume a pressão constante, a qual pode ser ignorada para sistemas em fase sólida e ΔU é a energia interna, a qual é equivalente a energia total E_{el} calculada a 0K. Então, $\Delta H \cong \Delta U$. Para calcular as propriedades termodinâmicas a temperatura finita, a contribuição da vibração térmica da rede e a energia de ponto zero (ZPE) precisam ser consideradas, como mostrado na equação 103.

$$H = E_{el} + \sum_{i=1}^{3N-3} \hbar\omega_i \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}) - 1} \right] \quad (103)$$

onde E_{el} é energia eletrônica calculada, $ZPE = \sum_{i=1}^{3N-3} \hbar\omega_i/2$, i é o índice do modo vibracional,

$\hbar\omega_i$ é a energia vibracional de modo i , k_B é a constante de Boltzmann e a energia vibracional é dada por:

$$E_{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_bT}\right) - 1} \right] \quad (104)$$

A entropia pode ser escrita função das suas contribuições como:

$$\Delta S = S_{config} + \Delta S_{vib} \quad (105)$$

onde S_{config} e ΔS_{vib} são a entropia configuracional e vibracional, respectivamente.

A entropia configuracional de uma solução binária pode ser escrita como:

$$S_{config} = -R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \quad (106)$$

onde R é a constante dos gases e x é a fração molar de um dos constituintes da solução. A magnitude da energia configuracional reflete o aumento do número de configurações distinguíveis para uma dada energia interna.

A entropia vibracional pode ser representada por:

$$S_{vib}(T) = k_b \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{k_bT} \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_bT}\right) - 1 \right)^{-1} - \ln \left(1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega_i}{k_bT}\right) \right) \right] \quad (107)$$

Para moléculas, o termo pV e contribuições relativas à translação e a rotação devem ser consideradas. Portanto, a entalpia e a entropia podem ser calculadas com as equações 107 e 111, respectivamente,

$$H = E_{el} + E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + k_B T \quad (108)$$

$$\text{onde: } E_{rot}(T) = \begin{cases} \frac{3}{2}k_B T, & \text{para moléculas não lineares;} \\ k_B T, & \text{para moléculas lineares;} \end{cases} \quad (109)$$

$$E_{trans}(T) = \frac{3}{2}k_B T \quad (110)$$

$$S = S_{el} + S_{vib} + S_{rot} + S_{trans} \quad (111),$$

$$S^{rot}(T) = \left\{ \begin{array}{ll} k_B \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + 3/2, & \text{para moléculas não lineares;} \\ k_B \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + 1, & \text{para moléculas lineares;} \end{array} \right\}$$

onde I_A , I_B , e I_C são os principais momentos de inércia e σ é o número de simetria da molécula.

$$S_{trans}(p, T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \right] + 5/2 \right\} \quad (113)$$

M é a massa molecular.

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

3. 11. CAMINHO DE REAÇÃO

O caminho de mais baixa energia para o qual o rearranjo de um grupo de átomos leva o sistema de uma configuração inicial I a uma configuração final P é denominado de caminho de menor energia, MEP (*Minimum Energy Path*). Em qualquer ponto ao longo do MEP, a força agindo nos átomos aponta na direção da tangente ao caminho, sendo que a energia é estacionária para qualquer grau de liberdade perpendicular ao mesmo. Cada ponto \vec{R} ao longo do MEP corresponde a uma configuração nuclear $\{\vec{R}_N\}$ de todos os átomos do sistema, sendo que as distâncias relativas entre estes pontos definem a coordenada de reação para os estados de transição. Ao analisar o gráfico da variação de energia em função das coordenadas de reação, o ponto de energia mais alta ao longo do caminho é a energia do ponto de sela, que fornece a barreira de reação. Assim, um método de cálculo de MEP tem que ser capaz de (i) encontrar os pontos de sela ao longo do caminho de reação; (ii) identificar o mais alto ponto de sela ao longo do MEP e (iii) ser computacionalmente viável.

Vários métodos computacionais estão sendo desenvolvidos para encontrar o MEP e os estados de transição em reações envolvendo sólidos. Dentre estes métodos pode-se citar: o

método NEB (*Nudged Elastic Band method*), o CI-NEB (*Climbing Image-Nudged Elastic Band method*), o método de arraste (*Drag method*), o CPR (*conjugate peak refinement method*), o método do dímero (*dimer method*).

3. 11. 1. Método NEB

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

No método NEB uma sequência de réplicas (ou imagens) são criadas e cada uma delas é conectada as suas vizinhas por uma mola “virtual”, de constante k , de modo a formar uma representação discreta do caminho da configuração do reagente (R) para a configuração do produto (P). A representação do caminho criada pelas imagens e as molas “imitam” uma fita elástica. Inicialmente, as imagens são geradas ao longo de uma reta por interpolação linear da forma:

$$R_i = R_0 + \frac{i}{N}(R_N - R_0) \quad (114)$$

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

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

potencial com respeito à posição atômica,

$$F_i^t = \frac{-\partial E_i^t}{\partial R_i} = \nabla E(R_i) \quad (115)$$

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

$$E_i^s = \sum_i K_s (R_{(i+1)} - R_i)^2 \quad (116)$$

onde K_s é a constante da mola e

$$F_i^s = \frac{-\partial E_i^s}{\partial R_i} \quad (117).$$

Esta força favorece a continuidade e o igual espaçamento das imagens ao longo da fita. A força total é dada pela equação 118 e aponta sempre na direção da tangente ao caminho em cada imagem:

$$F_i = F_i^t + F_i^s = -\nabla E(R_i) + F_i^s = -\nabla E(R_i) + K_s[(R_{(i+1)} - R_i) - (R_i - R_{(i-1)})] \quad (118)$$

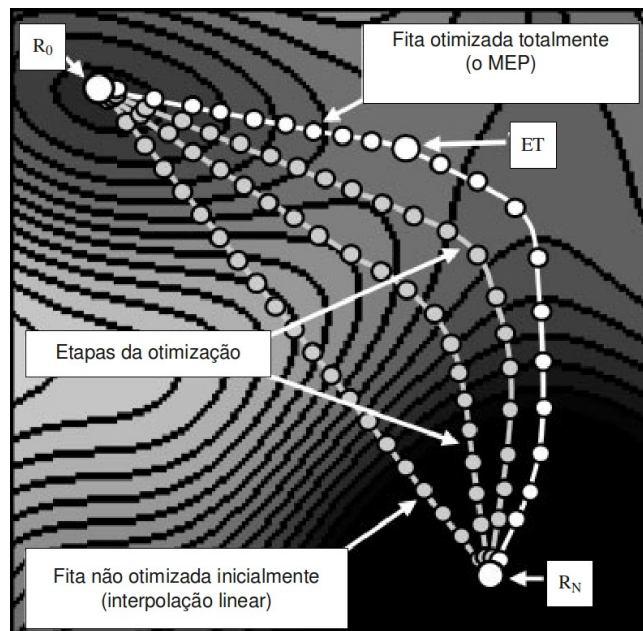


Figura 20 – Esquema do método NEB. São mostradas a interpolação linear como caminho inicial para o MEP, depois duas etapas de otimização e por final o caminho convergido ao MEP. Figura adaptada do trabalho de Caspersen e Carter (CASPERSEN, 2005).

No método NEB dois problemas podem ocorrer: o primeiro problema é nomeado “*image sagging*”, ocorre quando K_s é muito pequeno. Nesta situação, as imagens “deslizam”, produzindo uma baixa resolução ao redor do estado de transição, dando uma energia de ativação baixa. O segundo problema é chamado “*corner cutting*”, que ocorre quando K_s é grande demais. Nesta situação a fita elástica não relaxa até ao estado de transição produzindo uma alta energia de ativação (Figura 21). Esses problemas acontecem devido a projeção das forças que podem ser decompostas em componentes paralela e perpendicular a tangente do caminho em cada imagem. O primeiro problema é devido a componente paralela da força verdadeira $F_i^{t\parallel}$ e o segundo problema é devido a componente perpendicular da força mola $F_i^{s\perp}$ (CASPERSEN, 2005). A solução é descartar essas forças ficando:

$$F_i = F_i^{t\perp} + F_i^{s\parallel} = -\nabla E(R_i)^\perp + F_i^{s\parallel} \quad (118)$$

onde: $\nabla E(R_i)^\perp = \nabla E(R_i) - \nabla E(R_i)^\parallel \cdot \hat{\tau}_i \quad (119);$

$$F_i^{s\parallel} = K_s [(R_{(i+1)} - R_i) - (R_i - R_{(i-1)})] \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (120);$$

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

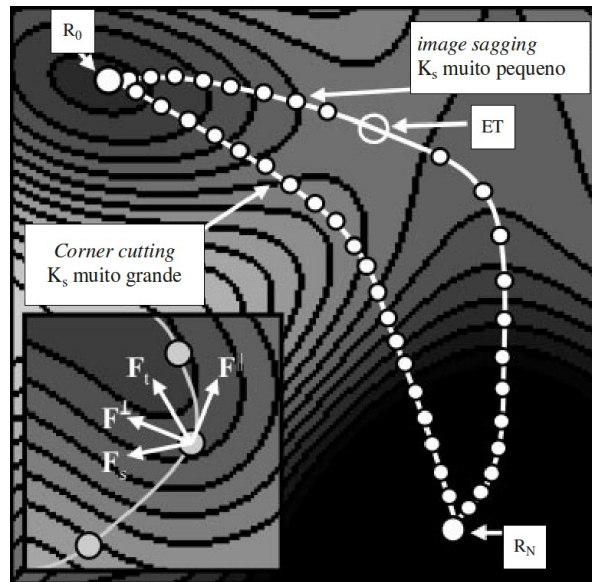


Figura 21 – Esquema dos problemas que podem ocorrer no NEB puro, *image sagging* e *corner cutting*. Figura adaptada do trabalho de Caspersen e Carter (CASPERSEN, 2005).

Este esquema de projeção das forças recebe o nome de “*nudging*” e assegura que a força mola não interfere na convergência da fita elástica ao MEP, bem como assegura que a força verdadeira não afeta a distribuição das imagens ao longo do MEP (Figura 22).

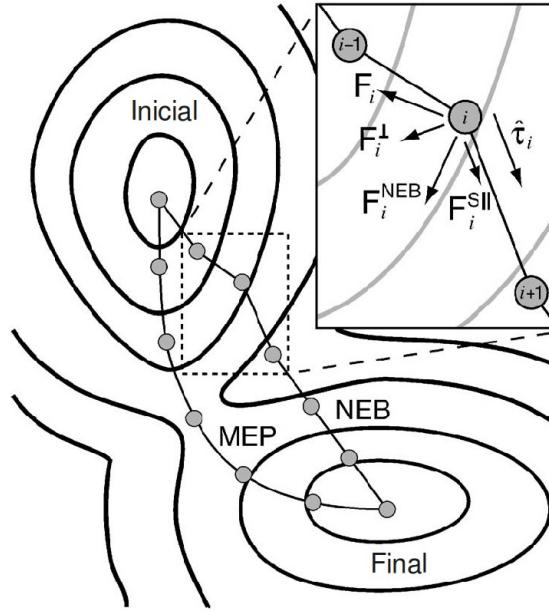


Figura 22 – Esquema das forças que agem na imagem i no método NEB. Figura adaptada do trabalho de Sheppard *et al.* (SHEPPARD, 2008).

3. 11. 2. Estimativa da tangente

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

$$\hat{\tau}_i = \frac{\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i-1)}}{|\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_{(i-1)}|} \quad (121)$$

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

$$\hat{\tau}_i = \frac{\vec{R}_i - \vec{R}_{(i-1)}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{(i-1)}|} + \frac{\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_i}{|\vec{R}_{(i+1)} - \vec{R}_i|} \quad (122)$$

e então a $\hat{\tau} = \tau/|\tau|$. Desta forma, a equação 122 garante que as imagens são equidistantes, mesmo em regiões de grande curvatura.

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

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+, & \text{se } E_{i+1} > E > E_{i-1}; \\ \tau_i^-, & \text{se } E_{i+1} < E < E_{i-1}; \end{cases} \quad (123)$$

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

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

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ \Delta E_i^{max} + \tau_i^- \Delta E_i^{min} & \text{se } E_{i+1} > E_{i-1}; \\ \tau_i^- \Delta E_i^{min} + \tau_i^+ \Delta E_i^{max} & \text{se } E_{i+1} < E_{i-1}; \end{cases} \quad (124)$$

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

3. 11. 3. Método CI-NEB

O método NEB apresenta um significativo problema. Após a convergência do MEP, nenhuma imagem está posicionada sobre o ponto de mais alta energia, a menos que o número

de imagens e o espaçamento entre essas façam com que, por coincidência, uma imagem esteja exatamente no ponto de sela. Exceto neste caso, a energia de ativação será mais baixa do que a real, pois a barreira energética e a configuração do estado de transição serão dadas pelas imagens vizinhas ao ponto de sela. Este problema pode ser resolvido com uma pequena modificação do método NEB, denominado método CI-NEB. Neste método uma rigorosa convergência na imagem de maior energia (i_{max}) é aplicada, sem aumentar significativamente o custo computacional. Após algumas poucas interações no NEB regular, a imagem com maior energia, CI (do inglês *climbing image*) é identificada. A força mola nesta imagem é zerada e o negativo da componente paralela da força verdadeira é aplicado. Assim, no CI-NEB a expressão para força total (equação 118) em i_{max} é substituída pela equação 125. Esta força resulta numa subida de i_{max} levando ao estado de transição verdadeiro, como ilustra a Figura 23.

$$F_{i_{max}} = F_{i_{max}}^{t\perp} + F_{i_{max}}^{t\parallel} = -\nabla E(R_{i_{max}}) + 2\nabla E(R_{i_{max}})^{\parallel} = -\nabla E(R_{i_{max}}) + 2\nabla E(R_{i_{max}}) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (125)$$

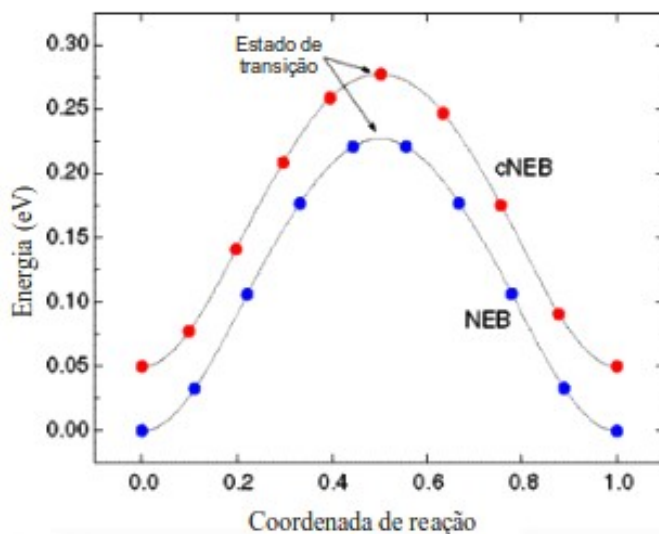


Figura 23 – Comparação entre o método NEB e o CI-NEB, pela busca do caminho de menor energia. A origem do eixo de energia para diferentes curvas foram deslocadas para facilitar a análise.

Como esta imagem não está conectada às demais imagens da fita elástica, pois a força mola é zerada, ela é forçada a se mover para cima e para baixo na superfície de energia potencial contra o gradiente de energia, sendo que a direção é determinada pelas imagens

adjacentes a i_{max} (HENKELMAN, 2002).

3. 11. 3. Constante da mola (K_s)

Para se ter uma melhor resolução do ponto de sela, que é o ponto mais importante, é necessário se ter uma boa estimativa da tangente próxima desse ponto, principalmente quando se usa o método CI-NEB. Como a função da força mola é atuar somente na distribuição das imagens ao longo do MEP, uma melhor resolução ao redor do ponto de sela pode ser conseguido usando molas com K_s maiores. Devido ao esquema “*nudaging*” não há interferência entre a força mola e a força verdadeira, sendo assim, pode-se escolher diferentes K_s para diferentes pares de imagens sem afetar a convergência da fita elástica ao MEP. A constante da mola depende linearmente da energia das imagens, de tal maneira que imagens com baixa energia são conectadas por molas mais fracas (HENKELMAN, 2000). A equação 126 relaciona K_s com a energia das imagens.

$$k_i = \left\{ \begin{array}{l} k_{max} - \Delta k \left(\frac{E_{max} - E_i}{E_{max} - E_{ref}} \right), \text{ se } E_i > E_{ref}; \\ k_{max} - \Delta k, \text{ se } E_i < E_{ref}; \end{array} \right\} \quad (126)$$

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

3. 12. ANÁLISE DE DENSIDADE DE CARGA

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

\vec{r}

\vec{r} .

A densidade de carga eletrônica está relacionada com a função de onda pela equação 127:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (127)$$

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

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

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

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\text{espécies/superfície})(\vec{r}) - [\rho(\text{espécies})(\vec{r}) + \rho(\text{superfície})(\vec{r})] \quad (128)$$

sendo $\Delta\rho(\vec{r})$ a diferença de densidade de carga eletrônica, $\rho(\text{espécies})(\vec{r})$ é a densidade de carga eletrônica da espécie isolada que será adsorvido ou intercalada, $\rho(\text{superfície})$ é a densidade de carga eletrônica da superfície limpa e $\rho(\text{espécies/superfície})(\vec{r})$ é a densidade de carga eletrônica do sistema formado pela reação dos sistemas anteriores.

A diferença de densidade eletrônica $\Delta\rho(\vec{r})$ foi calculada para um conjunto de pontos \vec{r} regularmente espaçados no espaço tridimensional da célula unitária. Todos os pontos onde

$$\Delta\rho(\vec{r}) \geq 0,003 \text{ elétrons/Bohr}^3$$

$$\Delta\rho(\vec{r}) \leq -0,003 \text{ elétrons/Bohr}^3$$

$\Delta\rho(\vec{r}) \geq 0,003$ elétrons/Bohr³ foram marcados com a cor vermelha e os pontos onde $\Delta\rho(\vec{r}) \leq -0,003$ elétrons/Bohr³ foram marcados com a cor azul. Assim sendo, pode-se avaliar as modificações sofridas pela densidade eletrônica devidas ao processo de adsorção.

4. SUMÁRIO DA METODOLOGIA ADOTADA

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

O efeito de troca e correlação foi incluído com o funcional GGA-PBE (PERDEW, 1996). Para gerar o pseudo-potencial, foi utilizado o método de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990). Já a função de onda foi expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima avaliada em 40 Ry. Esse valor de energia de corte define o número de ondas planas usadas na expansão da função de onda. A energia de corte de ondas planas para a densidade de carga e do potencial foi de até 400 Ry. Todas as estruturas deste trabalho foram encontradas pela minimização da energia e das forças nos átomos, com um critério de convergência de 10⁻⁶ Ry e 10⁻³ Ry/Bohr, respectivamente. A amostragem de pontos na Zona de Brillouin foi escolhida utilizando o critério de Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976), o valor varia de acordo com o tamanho da célula unitária, sendo o menor deles igual a 2 x 3 x 2.

Para os cálculos de moléculas e íons no estado gasoso, utilizou-se uma caixa de 10 x 10 x 10 Å, para que as imagens periódicas não interagissem entre si. A correção de Makov-Payne só foram necessárias para os sistemas iônicos: F⁻, Cl⁻, OH⁻, CO₃²⁻ e NO₃⁻.

Os caminhos de reação e as barreiras energéticas foram calculadas com o método CI-NEB. Os modos vibracionais e suas respectivas frequências foram calculados para todas as

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. 1. Preparação dos cálculos e comparação de parâmetros geométricos

Dentre os representantes da família dos hidróxidos lamelares, os compostos tipo-brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) são os de estrutura mais simples (DOVESI, 2001). Assim, entende-se que uma boa estratégia para compreender as características estruturais dos compostos lamelar mais complexos, com os HDL, passa pela investigação dos compostos tipo-brucita, como foi realizado em nosso trabalho anterior (COSTA, 2007, COSTA, 2008). Essa investigação inicial, conferiu a adaptação dos recursos humanos e metodológicos pré-requisitados para o desenvolvimento de um estudo mais elaborado dos hidróxidos lamelares de maior complexidade, como é o caso dos hidróxidos que foram investigados neste trabalho.

Neste estudo, optou-se por retomar a análise estrutural do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a brucita, pois a capacidade de simular a estrutura lamelar com boa concordância com os resultados da literatura é premissa para a elaboração e a operacionalização de um modelo adequado para qualquer hidróxido lamelar.

Sabe-se de trabalhos anteriores, que o potencial de correlação de troca do tipo GGA-PBE e as base do tipo ondas planas constituem uma metodologia apropriada para o estudo *ab initio* destes sistemas (COSTA, 2007, COSTA, 2008), e por isto serão empregados neste trabalho. Aqui porém, pretende-se investigar sistemas formados por muitos elétrons, assim optou-se por empregar os pseudo-potenciais *ultrasoft*, que tendem a reduzir a energia de corte requerida para descrever a função de onda nos cálculos. Todos os pseudo-potenciais utilizados, exceto a do átomo de Mg, estão disponíveis como parte da distribuição do código Quantum-ESPRESSO (GIANNOZZI, 2009).

O pseudo-potencial do Mg foi construído seguindo o procedimento padrão oferecido

pelo código, e os testes realizados mostraram que ele é confiável, satisfazendo os critérios exigidos para sua correta aplicabilidade. A boa elaboração do pseudo-potencial pôde ser averiguada pela observância dos seguintes critérios: os auto-valores dos orbitais de valência obtidos com o uso do pseudo-potencial foram iguais aos obtidos considerando-se todos os elétrons; a pseudo-função de onda é idêntica a função de todos os elétrons além do raio do caroço iônico, e o pseudo-potencial mostrou-se estável quando testado em diferentes situações conhecida, como a simulação de óxidos, hidróxidos e sais iônicos, indicando a sua transferibilidade.

Os testes realizados agora com o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ajudam a reforçar a investigação dos pseudo-potenciais, assim como todas as outras metodologias e critérios que serão utilizadas ao longo deste trabalho. Para tanto, simulou-se a estrutura do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tomando-se como referência as informações do experimento de difração de nêutrons de monocristal realizado por Desgrances (DESGRANCES, 1996). Os parâmetros de rede experimentais empregados foram: $a = b = 3,148$ (1) Å, $c = 4,779$ (2) Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, a rede cristalina de simetria hexagonal e o grupo espacial P-3m1. Todos os parâmetros geométricos foram minimizados, produzindo uma célula unitária compatível com a experimental. Os parâmetros de rede calculados foram: $a = b = 3,185$ Å, $c = 4,759$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Os desvios observados são pequenos e não são suficientes para ocasionar uma distorção significativa na rede.

A boa concordância entre os resultados experimentais e os calculados são importantes, pois se uma fração x dos cátions divalentes (M^{2+}) da estrutura tipo-brucita ($\text{M}(\text{OH})_2$) é substituída por cátions trivalentes (M^{3+}), obtêm-se lamelas características à dos hidróxidos duplos lamelares, $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}$. Esta aproximação foi utilizada como ponto de partida para a construção do modelo estrutural dos HDL.

5. 1. 1. Descrição do modelo estrutural

Um cristal é um material sólido composto por um empilhamento regular e periódico de átomos. Vários materiais sólidos podem existir sob a forma de cristais se as condições necessárias à boa organização dos átomos forem atingidas. É importante mencionar que a

periodicidade dos átomos no cristal depende muitas vezes das condições de cristalização, mas alguns materiais têm a capacidade de se apresentar sob diversas formas cristalinas, em uma propriedade conhecida como *polimorfismo*.

Os hidróxidos lamelares apresentam um caso particular de polimorfismo: o *politipismo*. Nesse caso, a mudança da sequência de empilhamento das lamelas leva a formação de materiais diferentes. A diversidade de compostos se torna ainda maior se for considerado a grande variedade de tipos e frações de cátions metálicos que podem compor as lamelas e os diferentes ânions que podem ser intercalados. Essa família de compostos chega a ser tão numerosa que se torna inviável o estudo sistemático de cada um de seus componentes, devido ao tempo e custo requeridos para a realização de tal tarefa. Uma alternativa para se obter informações sobre a estrutura e as propriedades destes materiais é utilizar a simulação teórica para mapear os materiais de maior relevância, e que deveriam ser investigados experimentalmente.

O desafio agora, é propor um modelo que seja capaz de descrever bem a estrutura lamelar, o comportamento dos ânions e das moléculas de águas intercalados e que reproduza o polimorfismo do material. Nenhum autor propôs, ainda, modelos que contemplem esses quatro aspectos simultaneamente, devido aos custos computacionais envolvidos no processo. Para contribuir com esse desafio, esse estudo objetivou propor um modelo de alinhamento do custos computacional ao modelo completo dos hidróxidos lamelares. Para tanto, a base do modelo se pautou pela lógica da organização dos compostos tipo-brucita e dos dados experimentais disponíveis na literatura.

Como mencionado anteriormente, os compostos lamelares têm em comum a estrutura formada pelo empilhamento de lamelas de hidróxidos, que são separadas por uma distância lamelar. Em um cristal, estas lamelas estão igualmente espaçadas, e toda a estrutura pode ser obtida pela repetição periódica do conjunto: lamela + distância interlamelar entre as lamelas, como mostra a Figura 24. A existência de ordem a longo alcance permite usar modelos baseados em célula unitária e simetria translacional para descrever os elementos que se repetem no cristal.

Desde que a célula unitária seja conhecida, é possível investigar as propriedades de interesse do material que ela representa. Assim, os cálculos dos compostos tipo-brucita (seção 5.1), puderam ser realizados pois a célula unitária destes materiais é bem conhecida. Já os hidróxidos duplos lamelares carecem de modelos estruturais, uma vez que a sua célula

unitária nem sempre pode ser determinada experimentalmente. O objetivo desta seção é apresentar uma proposta para a modelagem estrutural dos hidróxidos duplos lamelares.

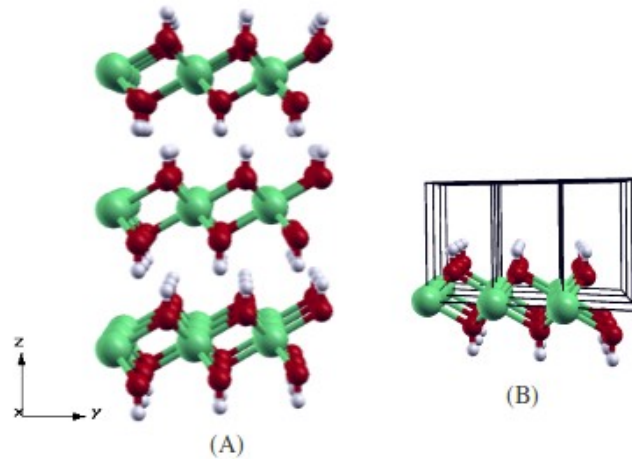


Figura 24 - (A) Representação dos hidróxidos lamelares e (B) unidade periódica dos hidróxidos.

Desde que a estrutura lamelar dos HDL pode ser descrita como o resultado de um empilhamento de lamelas, pode-se utilizar as informações conhecidas dos compostos tipo-brucita para compor um modelo para as lamelas. Os planos tipo-brucita estão associados a uma mesma rede bidimensional composta pelo vetores \vec{v}_1 e \vec{v}_2 , que definem a célula primitiva desta rede. Os vetores têm a seguinte representação: $\vec{v}_1 = (a, 0, 0)$ e $\vec{v}_2 = (-a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$, onde a é o parâmetro de rede da célula, como ilustra a Figura 25.

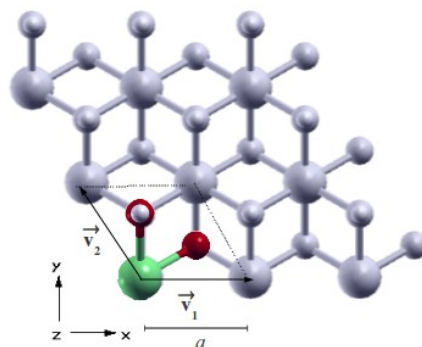


Figura 25 - Representação da célula unitária que forma o plano de hidroxila.

Note que para construir o plano de hidroxilas representado na Figura 25, basta os vetores de rede \vec{v}_1 e \vec{v}_2 , e as posições atômicas. Todos os elementos desta célula unitária são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 - Parâmetros de rede da lamela de hidroxilas

Vetores de rede	
\vec{v}_1	$(a, 0, 0)$
\vec{v}_2	$(-a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$
Posições atômicas (coordenadas reduzidas)	
M*	$(0,00; 0,00; 0,00)$
O	$(1/3; 2/3; 0,13)$
H	$(1/3; 2/3; 0,25)$
O	$(2/3; 1/3; -0,13)$
H	$(2/3; 1/3; -0,25)$

* - M é um cátion metálico, a é parâmetro de rede igual a 3,08 Å.

Para construir todo o cristal é necessário empilhar as lamelas, mantendo uma distância de separação entre elas. No entanto, a sequência de empacotamento não pode ser arbitrariamente escolhida, ela deve respeitar as características particulares de cada HDL, de modo a se obter compostos com os politipos: 1H, 2H₁, 2H₂, 3R₁, 3R₂, 6R₁, 6R₂, 6R₃, 6R₄ e 6R₅, como mostrado na seção 1.2.

Deve-se recordar da seção 1.2, que no modelo de empacotamento compacto, cada plano de grupos hidroxila ocupa um sítio especial denominado de A , B e C . O sítio A tem coordenada $(0, 0)$, o B é encontrado em $(1/3, 2/3)$, enquanto o C está posicionado em $(2/3, 1/3)$. Como pode-se perceber, existe uma relação matemática que relaciona os diferentes sítios. Cada um está transladado um em relação ao outro de um vetor $(2/3, 1/3)$ ou $(1/3, 2/3)$. Por exemplo, transladar o sítio X por $(2/3, 1/3)$ implica nas seguintes conversões: $A \rightarrow C$, $B \rightarrow A$ e $C \rightarrow B$ (RADHA, 2007).

O modelo foi inspirado nesta operação matemáticas, isto é, a uma única lamela tipobrúca de empacotamento AC é aplicado o vetor de translação $(2/3, 1/3)$, que se converte em

CB. A nova aplicação do vetor de translação faz com que de CB obtenha-se BA, que por sua vez gera novamente AC, retomando o ciclo. Como o processo é periódico estas transformações se processam progressivamente, mas basta representar a sequência ...-AC-CB-BA-AC-... para perceber que se trata do politipo $3R_1$ (como mostrado na seção 1.2). Por outro lado, se o procedimento for retomado substituindo-se agora o vetor de translação por $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$, o resultado será a sequência ...-AC-BA-CB-AC-..., que é o politipo $3R_2$. Generalizando, para descrever qualquer outro politipo é preciso informar qual é a sequência primária dos grupos hidroxila da lamela tipo-brucita e qual será o vetor de translação a ser considerando.

Os cristais podem ser classificados em termos de seus grupos de operação de simetria. Cada um desses grupos, conhecidos como *grupos espaciais*, são comumente, formados por operações de um grupo pontual e por translações dos vetores da rede. Neste caso, chamado *simórfico*, o grupo espacial é formado pelo produto direto do grupo pontual, grupo de operações de simetria que deixa pelo menos um ponto inalterado, e do grupo de translação.

Uma célula unitária convencional é aquela que possui menor volume e maior simetria. Para este trabalho é proposto uma cela unitária alternativa, em que se deseja o menor número de átomos, mantendo o grupo de simetria pontual da rede do composto, mas sem a simetria de translação, uma vez que esta operação é recuperada pelas condições periódicas de contorno.

Deste modo, qualquer politipo que apresente simetria translacional entre as suas lamelas pode ser descrito por um número menor de planos tipo-brucita, pois a construção de todo o cristal é garantida pelas condições periódicas de contorno. Este tipo de construção é possível porque, embora, exista uma célula unitária convencional, os vetores de base (ou de rede) de uma célula podem ser escolhidos de forma arbitrária, possibilitando a utilização de outros, como ilustra a Figura 26.

Note, pela Figura 26, que um mesmo composto pôde ser representado por células unitárias diferentes. O caso da Figura 26A, trata-se da célula unitária convencional. Ela é composta por tantas lamelas quanto indicado pelo seu politipo. Assim, o politipo 1H terá uma lamela, como é o caso da brucita, o politipo $3R_1$ (mostrado na Figura 26A) terá 3 lamelas, e assim por diante. Por outro lado, o caso da Figura 26B há apenas uma lamela por célula unitária, pois optou-se por utilizar um vetor de empilhamento inclinado.

A repetição por translação é um movimento que pode ser representado por um vetor, e ele não atua em um ponto específico do cristal, mas sim sobre toda a base, isto é, toda lamela é translada e não apenas um átomo. Em uma simulação a célula unitária é construída por três

vetores \vec{v}_1 , \vec{v}_2 e \vec{v}_3 que definem o seu contorno. Devido as condições periódicas de contorno, é imposto um empilhamento de lamelas idênticas na direção c do cristal, isto é, não importa o politipo do mineral os vetores \vec{v}_1 e \vec{v}_2 serão sempre equivalentes, enquanto que o vetor \vec{v}_3 é o responsável pela geração do politipismo e varia de acordo com o tipo de vetor de empilhamento.

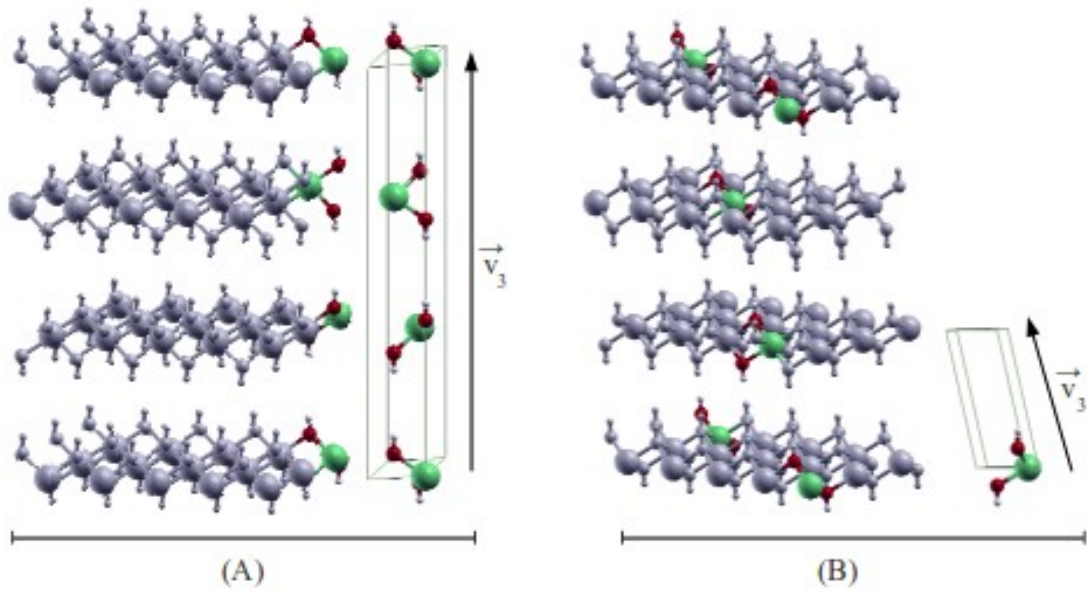


Figura 26 – (A) Cristal representado pela célula unitária convencional e (B) cristal representado pela nova célula unitária.

Para simplificar a célula unitária, a proposta deste trabalho é substituir o vetor de empilhamento convencional por um vetor inclinado dado por:

$$\vec{v}_3 = \left\{ \begin{array}{ll} (2/3\vec{v}_1 + 1/3\vec{v}_2 + c/3(0, 0, 1)); & \text{se o deslocamento entre as lamelas é } (2/3, 1/3); \\ (1/3\vec{v}_1 + 2/3\vec{v}_2 + c/3(0, 0, 1)); & \text{se o deslocamento entre as lamelas é } (1/3, 2/3); \\ (0, 0, 1); & \text{se não há deslocamento entre as lamelas;} \end{array} \right\} \quad (129)$$

Assim, cada lamela deve estar deslocada da sua adjacente por um vetor \vec{v}_3 dado pela equação 129, onde os vetores \vec{v}_1 e \vec{v}_2 são os vetores primitivos da célula tipo-brucita convencional em duas dimensões, $(0, 0, 1)$ é o vetor ortogonal a esses e c é o parâmetro de

rede da célula unitária convencional do HDL na direção z .

Com o vetor da base elaborado, foi possível reproduzir a estrutura destes compostos dispondo de apenas 33% do tamanho da célula original. Esta redução é bastante significativa, principalmente porque cálculos DFT desenvolvidos com função de base de ondas planas e condições de contorno periódicas têm seu custo computacional proporcional a $V_c \ln V_c$ (MAKOV, 1995), onde V_c é o volume da célula. Mas, para que esta simplificação seja, de fato, factível, é necessário que a lamela e a suas adjacentes estejam apenas deslocadas, não podendo haver operações de rotação, como ocorre dos HDL com simetria hexagonal. Nesse caso, os hidróxidos com simetria hexagonal só podem ser construídos se a simulação incluir o número exato de lamelas tipo-brucita requeridos por seu politipo (Figuras 27A a 27D e Tabela 3).

A Figura 27 e 28, ilustra todos os politipos dos HDL, além da sequência de empilhamento e os vetores de translação de cada um, e nas Tabelas 3, 4 e 5, são apresentados as coordenadas atômicas para a construção de qualquer umas destas redes.

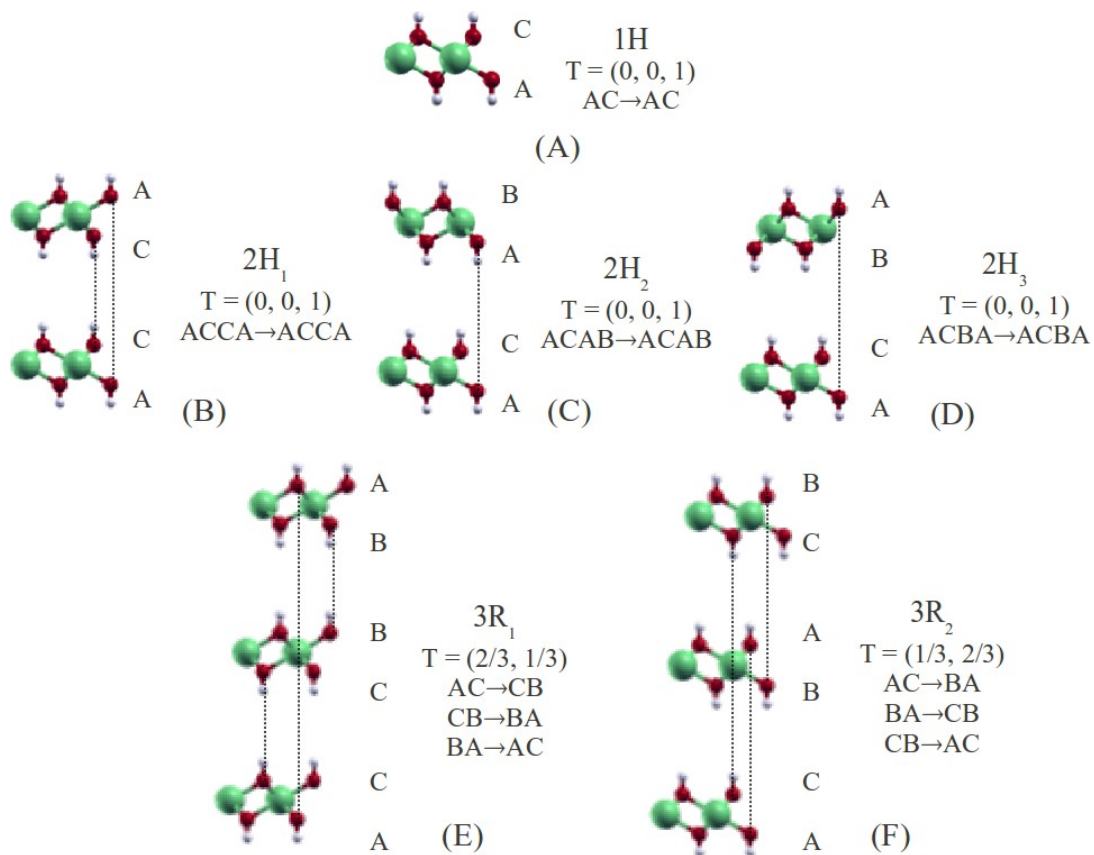


Figura 27 – Politipismo e seus respectivos vetores de translação: (A) 1H, (B) 2H₁, (C) 2H₂, (D) 2H₃, (E) 3R₁, (F) 2R₂.

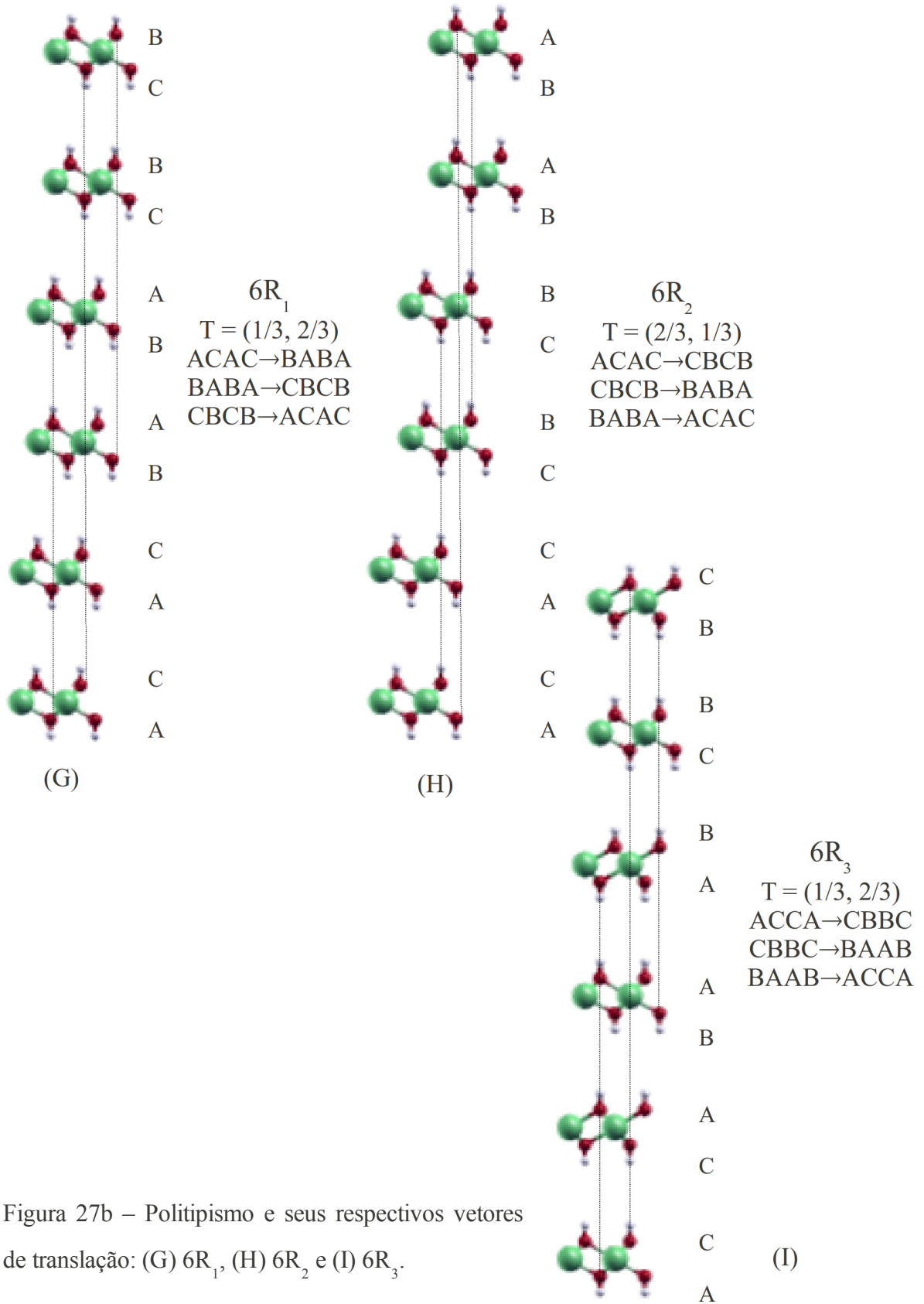


Figura 27b – Politipismo e seus respectivos vetores de translação: (G) $6R_1$, (H) $6R_2$ e (I) $6R_3$.

Tabela 3 – Sequência primária, vetor de translação, vetores de rede e coordenadas atômicas, necessárias para a construção de HDL com os politipos: 1H, 2H₁, 2H₂ e 3H₃, através de uma célula unitária alternativa.

politipo	1H	2H ₁	2H ₂	2H ₃
Sequência primária	-AC-	-AC=CA-	-AC-AB-	-AC-BA-
Vetor de translação	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)	(0, 0, 1)
Vetores de rede /Å				
\vec{v}_1	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)
\vec{v}_2	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)
\vec{v}_3	(0,00; 0,00; <i>c</i> ₁)	(0,00; 0,00; <i>c</i> ₂)	(0,00; 0,00; <i>c</i> ₂)	(0,00; 0,00; <i>c</i> ₂)
Coordenadas atômica (<i>x, y, z</i>) / (coordenadas reduzidas)				
M	(0,00; 0,00; 0,00)	(0,00; 0,00; 0,00)	(0,00; 0,00; 0,00)	(0,00; 0,00; 0,00)
O	(1/3; 2/3; 0,13)	(1/3; 2/3; 0,07)	(1/3; 2/3; 0,07)	(1/3; 2/3; 0,07)
H	(1/3; 2/3; 0,25)	(1/3; 2/3; 0,13)	(1/3; 2/3; 0,13)	(1/3; 2/3; 0,13)
O	(2/3; 1/3; -0,13)	(2/3; 1/3; -0,07)	(2/3; 1/3; -0,07)	(2/3; 1/3; -0,07)
H	(2/3; 1/3; -0,25)	(2/3; 1/3; -0,13)	(2/3; 1/3; -0,13)	(2/3; 1/3; -0,13)
M	-	(0,00; 0,00; 1/2)	(1/3; 2/3; 1/2)	(1/3; 2/3; 1/2)
O	-	(2/3; 1/3; 0,57)	(0,0; 0,0; 0,57)	(2/3; 1/3; 0,57)
H	-	(2/3; 1/3; 0,63)	(0,0; 0,0; 0,63)	(2/3; 1/3; 0,63)
O	-	(1/3; 2/3; 0,43)	(2/3; 1/3; 0,43)	(0,0; 0,0; 0,43)
H	-	(1/3; 2/3; 0,37)	(2/3; 1/3; 0,37)	(0,0; 0,0; 0,37)

- *M* é um cátion metálico, *a* e *c*_{*i*} são parâmetros de rede.
- *a* = 3,08 Å, *c*₁ = 7,82 Å e *c*₂ = 15,45 Å.
- Para as estruturas de simetria hexagonal (H), a célula alternativa é igual a célula cristalográfica convencional.

Tabela 4 – Sequência primária, vetor de translação, vetores de rede e coordenadas atômicas, necessárias para a construção de HDL com os politipos: 3R₁, 3R₂, 6R₁ e 6R₂, através de uma célula unitária alternativa, de mesma simetria e menor que a célula cristalográfica convencional.

politipo	3R ₁	3R ₂	6R ₁	6R ₂
Sequência primária	-AC=CB-	-AC=BA-	-AC-AC-	-AC-AC-
Vetor de translação	(2/3, 1/3, 1/3)	(1/3, 2/3, 1/3)	(1/3, 2/3, 1/3)	(2/3, 1/3, 1/3)
Vetores de rede /Å				
\vec{v}_1	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)
\vec{v}_2	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)
\vec{v}_3	(<i>a</i> /2; <i>a</i> √3/6; <i>c</i> ₃ /3)	(0,00; <i>a</i> √3/3; <i>c</i> ₃ /3)	(0,00; <i>a</i> √3/3; <i>c</i> ₄ /3)	(<i>a</i> /2; <i>a</i> √3/6; <i>c</i> ₄ /3)
Coordenadas atômica (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>) / (coordenadas reduzidas)				
M	(0,00; 0,00; 0,00)	(0,00; 0,00; 0,00)	(0,00; 0,00; 0,00)	(0,00; 0,00; 0,00)
O	(0,24; 0,62; 0,13)	(0,29; 0,58; 0,13)	(0,31; 0,62; 0,07)	(0,29; 0,64; 0,07)
H	(0,16; 0,58; 0,25)	(0,25; 0,50; 0,25)	(0,29; 0,58; 0,13)	(0,25; 0,62; 0,13)
O	(0,75; 0,38; -0,13)	(0,71; 0,42; -0,13)	(0,69; 0,38; -0,07)	(0,71; 0,35; -0,07)
H	(0,84; 0,42; -0,25)	(0,75; 0,50; -0,25)	(0,71; 0,42; -0,13)	(0,75; 0,37; -0,13)
M	-	-	(-0,17; -1/3; 1/2)	(-1/3; -0,17; 1/2)
O	-	-	(0,14; 0,29; 0,57)	(-0,04; 0,48; 0,57)
H	-	-	(0,12; 0,25; 0,63)	(-0,08; 0,46; 0,63)
O	-	-	(0,52; 0,04; 0,43)	(0,38; 0,19; 0,43)
H	-	-	(0,54; 0,08; 0,37)	(0,42; 0,21; 0,37)

- *M* é um cátion metálico, *a* e *c_i* são parâmetros de rede.
- *a* = 3,08 Å, *c*₃ = 23,46 Å e *c*₄ = 46,92 Å.
- Para as estruturas de simetria romboédrica (R), a célula alternativa é 1/3 da a célula cristalográfica convencional.

Tabela 5 – Sequência primária, vetor de translação, vetores de rede e coordenadas atômicas, necessárias para a construção de HDL com os politipos: 6R₃, 6R₄ e 6R₅, através de uma célula unitária alternativa, de mesma simetria e menor que a célula cristalográfica convencional.

politipo	6R ₃	6R ₄	6R ₅
Sequência primária	-AC=CB-	-AC=BA-	-AC-AC-
Vetor de translação	(1/3, 2/3, 1/3)	(2/3, 1/3, 1/3)	(2/3, 1/3, 1/3)
Vetores de rede /Å			
\vec{v}_1	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)	(<i>a</i> ; 0,00; 0,00)
\vec{v}_2	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)	(- <i>a</i> /2; <i>a</i> √3/2; 0,00)
\vec{v}_3	(0,00; <i>a</i> √3/3; <i>c</i> ₄ /3)	(<i>a</i> /2; <i>a</i> √3/6; <i>c</i> ₄ /3)	(<i>a</i> /2; <i>a</i> √3/6; <i>c</i> ₄ /3)
Coordenadas atômica (<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>) / (coordenadas reduzidas)			
M	(0,00; 0,00; 0,00)	(0,00; 0,00; 0,00)	(0,00; 0,00; 0,00)
O	(0,31; 0,62; 0,07)	(0,29; 0,64; 0,07)	(0,29; 0,64; 0,07)
H	(0,29; 0,58; 0,13)	(0,25; 0,62; 0,13)	(0,25; 0,62; 0,13)
O	(0,69; 0,38; -0,07)	(0,71; 0,35; -0,07)	(0,71; 0,35; -0,07)
H	(0,71; 0,42; -0,13)	(0,75; 0,37; -0,13)	(0,75; 0,37; -0,13)
M	(-0,17; -1/3; 1/2)	(-1/3; -0,17; 1/2)	(0,00; 1/2; 1/2)
O	(0,48; -0,04; 0,57)	(0,29; 0,14; 0,57)	(-0,38; -0,19; 0,57)
H	(0,46; -0,08; 0,63)	(0,25; 0,12; 0,63)	(-0,42; -0,21; 0,63)
O	(0,19; 0,38; 0,43)	(0,04; 0,52; 0,43)	(0,38; 0,19; 0,43)
H	(0,21; 0,42; 0,37)	(0,08; 0,54; 0,37)	(0,42; 0,21; 0,37)

- *M* é um cátion metálico, *a* e *c*₄ são parâmetros de rede.
- *a* = 3,08 Å e *c*₄ = 46,92 Å.
- Para as estruturas de simetria romboédrica (R), a célula alternativa é 1/3 da a célula cristalográfica convencional.

5. 1. 2. Identificação do politipismo através da simulação dos difratogramas de raios X de pó e espectros na região do infravermelho.

Politipismo é uma característica inerente aos hidróxidos lamelares, apesar disso, as simulações teóricas não têm levado esta propriedade em consideração em suas investigações, devido ao custo computacional que cresce com o aumento do número de lamelas que serão descritas no modelo. A aproximação mais comum é adotar o politipo 1H para todas as simulações, por esta ser a mais simples. Mas, não há estudos que mostrem a consistência desta escolha, e quais as suas consequências. Por outro lado, o estudo do polimorfismo está bem avançado na investigações experimentais, ao ponto de hoje fazer parte da descrição da patentes de produtos (STAMIREs, 2002).

O modelo proposto na seção anterior, tem por objetivo reduzir o número de átomos e lamelas necessárias para descrever diferentes sequências de empilhamento das lamelas. Mas estes modelos devem ser testados quanto a sua capacidade de reproduzir aspectos relevantes das características estruturais dos HDL reais. Por isto, foi simulado a hidrotalcita $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (abreviada por Mg-Al-CO₃) com diferentes sequências de empilhamento: 1H, 2H₁, 3R₁ e 3R₂, a fim de avaliar as características e propriedades que possam particularizar ou privilegiar cada estrutura.

A escolha destes politipos se deve ao fato de que na natureza há uma ocorrência muito expressiva do 3R₁, seguida de uma menor observação do 2H₁, enquanto o politipo 3R₂ só foi sintetizado em condições especiais (NEWMAN, 2002). Não há relatos do empacotamento 1H para esta composição, mas foi incluída aqui para se avaliar qual seria o efeito da ausência de deslocamento entre lamelas adjacentes nas propriedades do composto, uma vez que esta é a aproximação mais recorrente nos estudos teóricos destes materiais.

As células unitárias iniciais são $2\sqrt{3}$ vezes maior que a estrutura básica apresentada na Tabela 4, e todos os procedimentos adotados para esta operação serão citados na seção seguinte. Para conservar as células estudadas somente as posições atômicas foram otimizadas de modo que os parâmetros de rede $a = 3,046\text{Å}$ e $c = 22,772\text{Å}$ fossem mantidos fixos durante o cálculo, garantindo que não ocorreria mudanças na sequência das lamelas estudadas. A análise vibracional confirmou a ausência de frequências imaginárias, em todas as estruturas.

Para caracterizar um material podem ser utilizadas várias técnicas, no entanto, algumas delas são mais sensíveis às diferenças estruturais e, portanto, são mais adequadas.

Estes métodos envolvem principalmente análises difratométricas e espectroscópicas e por isto serão simuladas aqui, a fim de verificar a consistência dos modelos propostos.

Nos difratogramas de raios X de pó (DRX), a intensidade dos picos depende tanto da distribuição dos cátions na lamela quanto da posição dos grupos hidroxila. Contudo devido a similaridade dos padrões de DRX dos compostos com politipos diferentes mas que possuem a mesma simetria (ex. $2H_1$ e $2H_2$), a diferenciação entre eles só é possível quando se analisa a intensidade relativa dos picos. Para testar a estrutura dos politipos construídos, foram simulado os difratogramas de raios X de pó de cada um deles, como mostrado na Figura 29, a partir das posições atômicas otimizadas e do programa cristalográfico Mercury®, distribuído gratuitamente na internet pelo Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

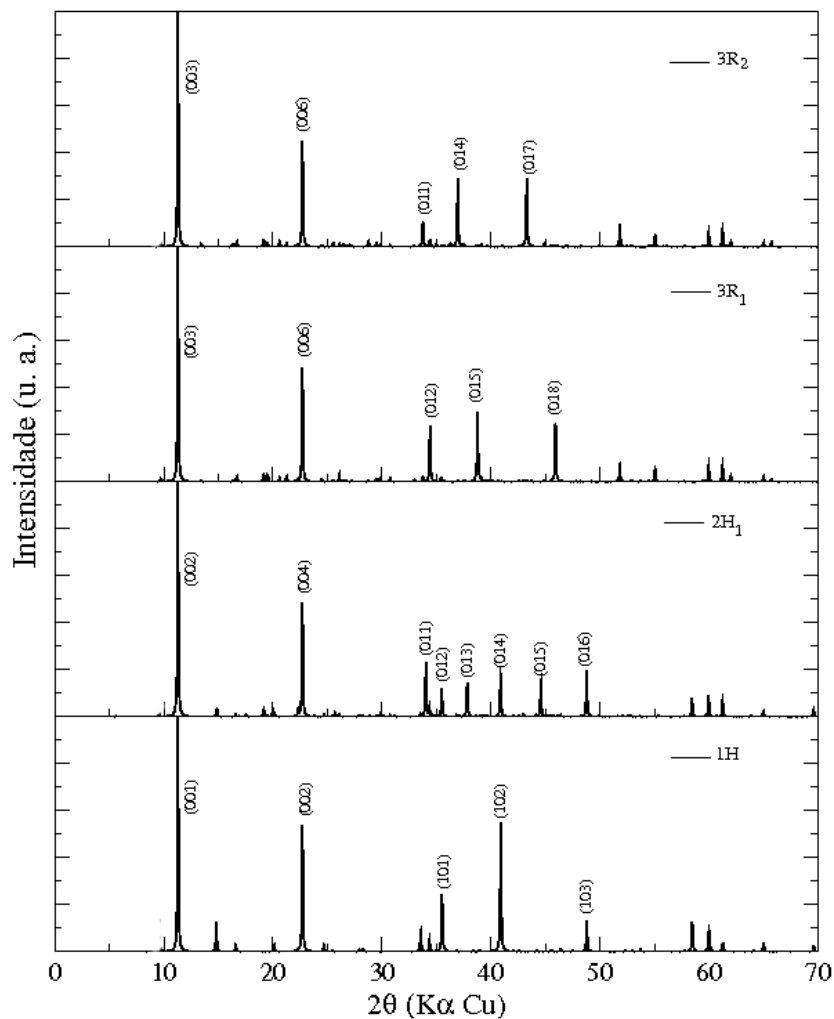
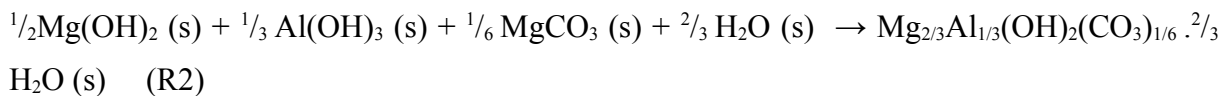


Figura 29- DRX simulados da hidrotalcita $Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(CO_3)_{1/6} \cdot 2/3H_2O$ com os politipos $1H$, $2H_1$, $3R_1$ e $3R_2$.

Assumindo que o sistema cristalino é hexagonal ou romboédrico, os principais picos foram indexados como mostrado na Figura 29. A série de reflexões intensas (00 l) são relacionadas com o espaçamento entre as lamelas (espaçamento basal), e como a distância interlamelar é comum a todos os politipos, estes picos aparecem na mesma posição em todos os materiais analisados. As reflexões em médio 2θ (30-50°) foram utilizadas para caracterizar cada politipo. A direta observação desta região mostrou que de fato as estruturas foram simuladas com diferentes politipos. A predominância das reflexões (101), (102) e (103) são características do politipo 1H, já os picos de (011) a (016) são observadas no politipo 2H₁, enquanto o trio (012), (015) e (018) e (011), (014) e (017) são encontrados em 3R₁ e 3R₂, respectivamente, de acordo com os valores experimentais (BOOKIN, 1993; NEWMAN, 2002; RADHA, 2005; RAMESH, 2006; THOMAS, 2006).

Dado que os modelos descrevem adequadamente os politipos por eles representado, pode-se investigar a estabilidade relativa destes compostos através da análise da energia livre de Gibbs de cada HDL. Para tanto, considerou-se a seguinte reação:



$$\Delta E = (\sum E_{\text{Produtos}} - \sum E_{\text{Reagentes}})/N_{\text{Mg+Al}} \quad (130)$$

onde E pode representar a energia livre de Gibbs, G , a entalpia, H , ou a entropia, S . O termo $N_{\text{Mg+Al}}$ é a o número total de cátions presentes na hidrotalcita.

Tabela 6 – Entropia, entalpia de reação e energia livre de Gibbs de formação em kJ/mol para a hidrotalcita Mg-Al-CO₃ com os politipos: 3R₁, 2H₁, 1H e 3R₂.

Politipo	TΔS	ΔH	ΔG	Δ _{percentual} /%
3R ₁	1,43	-7,75	-8,93	referência
2H ₁	2,15	-6,55	-8,44	5,41
1H	1,68	-5,81	-7,24	18,99
3R ₂	1,50	-5,04	-6,28	29,71

Pela análise da energia livre de Gibbs (Tabela 6), pode-se concluir que é possível a

formação de todas as estruturas, e elas seguem a seguinte ordem de estabilidade: $3R_1 > 2H_1 > 1H > 3R_2$, para um HDL de composição Mg-Al-CO₃, estando de acordo com as observações experimentais. A análise foi realizada à temperatura de 25°C, e nesse caso, a reação é governada pela contribuição entálpica, como mostra na Tabela 6.

Em um HDL, é esperado que as seguintes interações contribuam para a entalpia do sistema: (i) as ligações de formação da lamela, (ii) as ligações de formação das espécies intercaladas, (iii) as interações Coulombiana entre a lamela e os ânions e (iv) as ligações de hidrogênio entre as lamelas e espécies da região interlamelar. Mas desde que todos os politipos têm a mesma composição química, as contribuições dadas pelos itens (i), (ii) e (iii), são a mesma para todos os casos em estudo. Assim, a preferência por um dado politipo será dado preferencialmente pelas ligações de hidrogênio.

A sequência de empilhamento das lamelas leva a formação de sítios na região interlamelar, que pode ser de dois tipos: prismáticas ou octaédricas. Um sítio prismático possui a mesma simetria que o ânion carbonato (D_{3h}), assim a ocupação do sítio é facilitada e as interações ânion-lamela ampliada, ao contrário do que acontece com os sítios octaédricos. A distribuição e conformação das espécies na região interlamelar é importante pois as ligações de hidrogênio descrevem uma interação direcional. Assim, os politipos $3R_1$ e $2H_1$ são favorecidos em relação ao $1H$ e $3R_2$, por possuírem apenas sítios prismáticos.

A formação de uma ligação de hidrogênio é responsável pelo surgimento de novos modos vibracionais, que representam baixos comprimentos de onda (região do infravermelho), sendo o modo de estiramento da ligação intermolecular um novo modo vibracional bastante citado na literatura, no caso dos HDL este modo está principalmente relacionado com a interação OH...CO₃²⁻, que aparece entre 3100-2800 cm⁻¹ (HICKEY, 2000; JOHNSON 2002; KLOPROGGE, 1999; PALMER, 2007; PALMER, 2008; PALMER, 2009a; RIVES, 2001).

Associado à formação da ligação de hidrogênio também ocorrem mudanças nos modos vibracionais das espécies interagentes em relação às espécies livres. Por exemplo, o modo vibracional de estiramento da espécie doadora de próton, HX, é deslocado para regiões de frequência mais baixas, sendo este fenômeno acompanhado por um aumento pronunciado na correspondente intensidade de absorção. Essa mudança é um dos indícios mais utilizados para verificar a formação de uma ligação de hidrogênio, e é devida, principalmente, pela transferência de carga da espécie receptora para a espécie doadora de prótons, o que

enfraquece e alonga a ligação H-X.

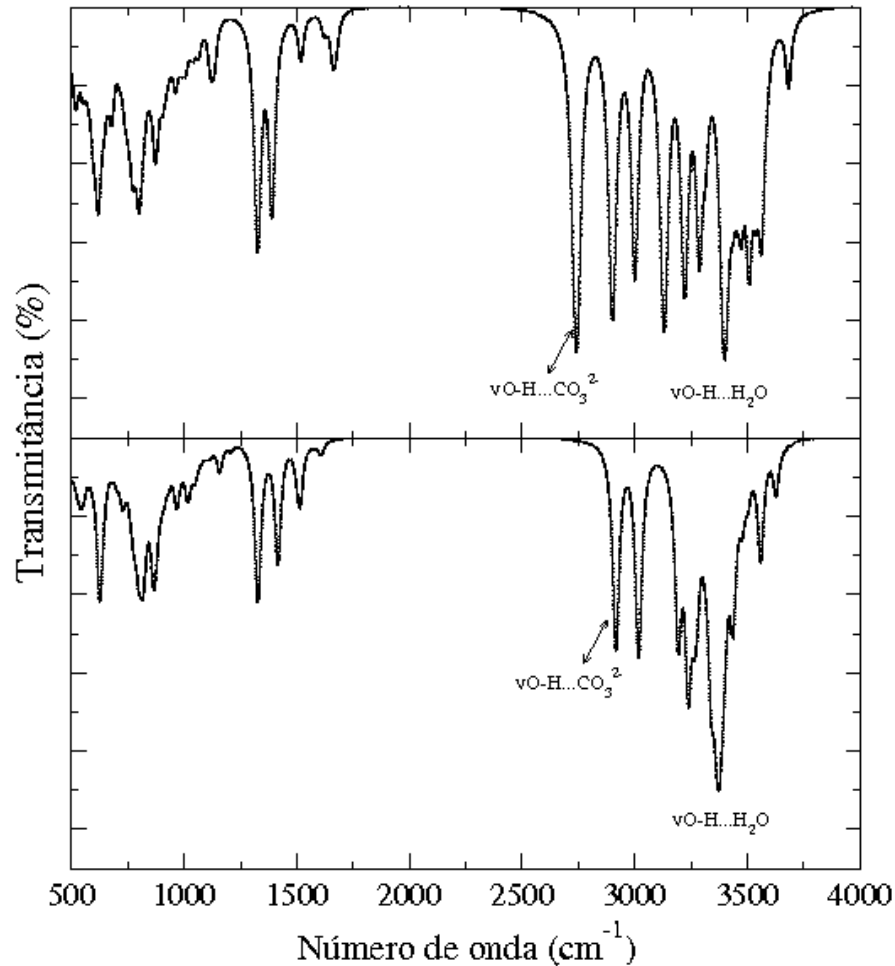


Figura 30 – Espectro IV simulado do HDL Mg-Al-CO₃ (A) com politipo 3R₁ e (B) 3R₂.

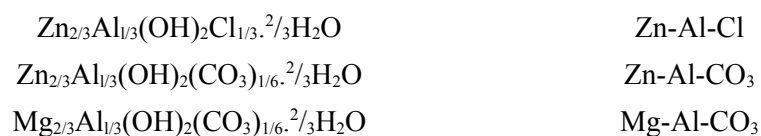
A Figura 30 mostra que, embora, os espectros IV do HDL Mg-Al-CO₃ com politipo 3R₁ e 3R₂ sejam muito semelhantes, pode-se notar um deslocamento relativo das bandas relacionadas com o estiramento O-H para menores comprimento de onda, assim como foi observado experimentalmente por Newman (NEWMAN, 2002). Os resultados mostram que, de fato, há uma interação maior nos HDL 3R₁ que no 3R₂. Os demais espectros foram omitidos por apresentarem valores ligeiramente intermediários, e não acrescentam a discussão feita. Esse comportamento ajuda a explicar as diferenças nas energias livre de Gibbs de

formação destes compostos, já que as ligações de hidrogênio apresentam energia de ligação na ordem de 6,3kJ/mol (SMITH, 2004), e conferem estabilidade aos compostos. Mesmo que a contribuição energética das ligações de hidrogênio não seja alta, o seu efeito não pode ser ignorado, visto que o maior desvio na energia livre de Gibbs das estruturas mais e menos estável (3R₁ e 3R₂) ultrapassa 29%.

Os resultados mostram que o estudo dos HDL deve contemplar o politipismo, para que se tenha uma boa descrição do sistema real. Os modelos são representações simplificadas de objetos e fenômenos reais, que ajudam a compreender as entidades por eles representadas. As informações a cerca do sistema serão vinculadas ao material simulado, e podem ser tão mais compatíveis com a realidade quão mais adequados forem os modelos utilizados. Aqui, foram apresentados modelos mais consistente com os compostos tipo-hidrotalcita, e nas análises seguintes são apresentados estudos sobre as características e propriedades dos hidróxidos duplos lamelares.

5. 2. CONSTRUÇÃO DA ESTRUTURA LAMELAR $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ PARA O POLITIPO 3R₁.

Algumas estruturas foram selecionadas a fim de testar o modelo proposto. São eles as hidrotalcitas: $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2Cl_{1/3} \cdot 2/3H_2O$, $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(CO_3)_{1/6} \cdot 2/3H_2O$ e $Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(CO_3)_{1/6} \cdot 2/3H_2O$, todas com politipo 3R₁. A escolha destas estruturas se deve ao fato de existir, para elas, trabalhos experimentais relacionados com a investigação estrutural e refinamento utilizando o método Rietveld, o que permite verificar a consistência dos modelos aqui propostos. Por simplificação, optou-se por adotar a seguinte notação para as hidrotalcitas em estudo:



Diferentemente dos compostos tipo-brucita, os hidróxidos duplos lamelares

apresentam particularidades que devem ser observadas. A célula unitária de um HDL deve conter mais de um sítio catiônico, a fim de possibilitar a substituição isomórfica de uma fração x dos cátions divalentes (M^{2+}) da estrutura tipo-brucita por cátions trivalentes (M^{3+}), além disso, deve-se evitar que os octaedros $M^{3+}(OH)_6$ sejam primeiros vizinhos uns dos outros. Para os compostos tipo-hidrotalcita com razão molar igual a $1/3$, estas condições podem ser satisfeita separando-se os cátions M^{3+} por um vetor de módulo igual a $a\sqrt{3}$. Esta relação é consistente com uma super-célula $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, a qual resulta da rotação de 30° ao redor da origem da célula unitária primária, seguida da multiplicação por $\sqrt{3}$, como representado na Figura 31. Esta operação resulta em uma nova rede bidimensional cujos vetores podem ser representados por \vec{u}_1 e \vec{u}_2 . A rede tridimensional pode ser construída pelo empilhamento destas lamelas bidimensionais.

A interconexão entre as lamelas é promovida pelo vetor de empilhamento $2/3\vec{v}_1 + 1/3\vec{v}_2 + c/N(0,0,1)$. Todos os vetores foram especificados na Tabela 7.

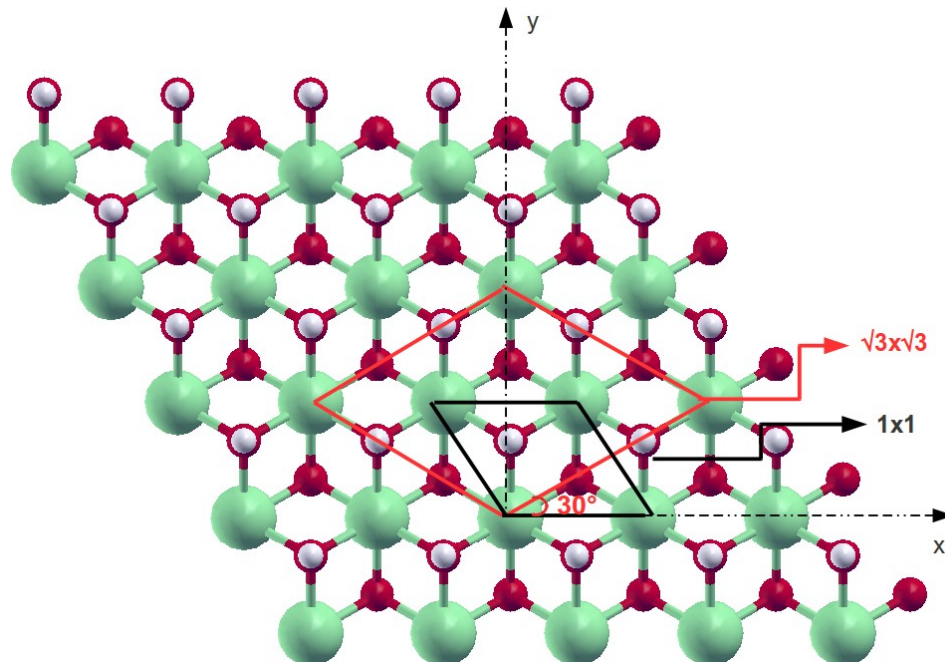


Figura 31 - Representação da construção de uma super-célula $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, obtida a partir de uma célula 1×1 .

Tabela 7 - Vetores $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$ usados para obter a super-célula $\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$ de um mineral com politipo $3R_1$.

Vetor	Célula $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
\vec{u}_1	$(3a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$
\vec{u}_2	$(-3a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$
\vec{u}_3	$(a\sqrt{3}/2, a/2, c/3)$

5. 2. 2. Descrição da região interlamelar

Para cada octaedro de composição $[M(OH)_6]^{n-}$, onde $M = M^{2+}$ ou M^{3+} , existe um sítio interlamelar (prismático ou octaédrico) que pode ser ocupado por uma molécula de água, por um ânion ou por uma vacância. Mas para inserir qualquer espécie no HDL uma questão que deve ser resolvida: onde e qual é a sua orientação?

As espécies intercaladas estão aleatoriamente distribuídas entre os sítios da região interlamelar, contudo a ordem a longa distância encontrada na disposição dos cátions metálicos da lamela podem induzir uma dispersão regular dos ânions e das moléculas de água intercaladas. Cada grupo hidroxila da estrutura tipo-brucita ocupa um sítio de simetria C_{3v} (NAHDI, 2009), assim alinhar algumas espécies na direção do eixo de simetria C_3 pode ser termodinamicamente favorável devido à atração entre as cargas de sinais opostos e pelo formação das ligações de hidrogênio entre as espécies intercaladas e as lamelas hidroxilada.

O ânion cloreto por ser esférico não privilegia qualquer região do espaço interlamelar, podendo ser posicionado diretamente na direção do eixo de simetria C_3 da célula unitária. O eixo de simetria C_2 da molécula de água e o plano molecular do íon carbonato foram dispostos paralelamente as lamelas tipo-brucita. A escolha destas conformações foi inspirada em trabalhos que mostram a preferência desta configuração tanto para a molécula de água quanto para o íon carbonato (MARCELLIN, 1989; VAN DER POL, 1994). Nos HDL com politipo

$3R_1$ todos os sítios interlamelares são trigonais prismáticos, que facilitam a inclusão do íon carbonato. Neste caso, o átomo de carbono do íon carbonato foi posicionado no centro do triângulo equilátero formado pelo grupos hidroxila da lamela, enquanto o átomos de oxigênio da molécula foram dispostos na direção dos vértices deste triangulo hipotético, como ilustra a Figura 32.

Se cada octaedro $[M(OH)_6]^{n-}$ contribui com um sítio interlamelar, um HDL composto por $Mg/Al = 2/1$, $2 H_2O$ e $1 Cl^-$, terá que ser representado por uma célula mínima igual a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Contudo, esta célula não é suficientemente grande para representar o HDL- CO_3 . O CO_3^{2-} é um íon divalente, de modo que a relação entre os cátions deva ser $Mg/Al = 4/2$, para que se tenha a neutralidade das cargas. Para acomodar este conjunto, formado por 6 sítios catiônicos, utilizou-se uma célula $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

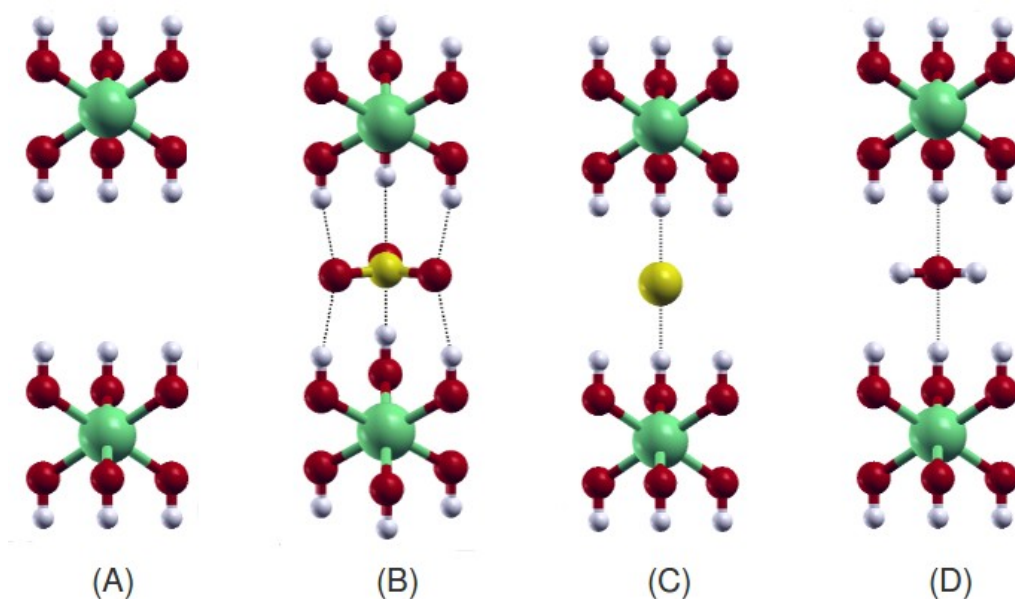


Figura 32 – Sítio prismático ocupado por: (A) vacância, (B) íon carbonato, (C) íon cloreto e (D) molécula de água.

Deve-se notar que o procedimento para construção dos HDL é genérico, ficando livre a escolha do tamanho e formato das super-células e o modo de intercalação dos ânions. Portanto, o modelo é válido para outras composições, a demonstração feita para o Cl^- , o CO_3^{2-} ,

e a H₂O exemplificam as condições relevantes para que uma espécie possa ser intercalada, por isto não serão tratados outros casos, as especificidades de cada HDL pode ser obtida com a otimização da estrutura.

5. 3. AVALIAÇÃO DO MODELO – INVESTIGAÇÃO DOS HDL: Zn-Al-Cl, Zn-Al-CO₃ e Mg-Al-CO₃ .

5. 3. 1. Difrátogramas de raios X de pó simulado

Para avaliar a estrutura dos compostos: Zn-Al-Cl, Zn-Al-CO₃ e Mg-Al-CO₃, foram realizados cálculos de otimização (posição atômica e vetores de rede), seguido da análise das frequências vibracionais, para verificar que todas as estruturas são mínimos locais. Após a otimização, observou-se que a estrutura hexagonal com politipo 3R₁ foi conservada, devido a manutenção o ângulo γ próximo de 120° e o vetor \vec{u}_3 aproximadamente como

$(a\sqrt{3}/2, a/2, c/3)$. Os parâmetros de rede a e c foram calculados considerando-se as relações:

$a = |\vec{u}_1|/\sqrt{3}$ e $c = 3\vec{u}_{3z}$, onde \vec{u}_{3z} é a componente z do vetor \vec{u}_3 . Foram observados boa concordância entre os parâmetros de rede calculados e os experimentais, como mostrado na Tabela 8. A maior diferença está relacionada com a distância C-O, contudo, acredita-se que os dados deste trabalho são mais consistentes pois a técnica de difração de raios X de pó não fornece boa informação sobre as espécies intercaladas, como é citado pelo próprio Radha *et al.* em seu trabalho (RADHA, 2007).

Tabela 8 – Parâmetros geométricos da célula unitária dos compostos tipo-hidrotalcita M-Al-A (onde M = Zn ou Mg e A = Cl ou CO₃²⁻) calculados e experimentais.

	Zn-Al-Cl		Zn-Al-CO ₃		Mg-Al-CO ₃	
	Exp. ^a	Calc.	Exp. ^a	Calc.	Exp. ^b	Calc.
<i>a</i> /Å	3,081(3)	3,130	3,074(1)	3,004	3,042(2)	3,047
<i>c</i> /Å	23,351(5)	23,474	22,743(2)	22,631	22,664(4)	22,166
[M-OH]/Å	2,054	2,070	2,034	2,003	1,991(4)	2,000
[OH...OH]/Å	2,715	2,743	2,665	2,715	2,569(9)	2,569
[HO...O _{H2O} ou [OH...O _{CO3}]/Å	-	2,924	2,861	2,805	2,915(9)	2,915
HO-M-OH/°	82,8	82,0	81,9	82,5	80,4(4)	83,3
HO-M-OH/°	-	99,1	99,6	99,4	98,3	97,8
O-C-O/°	-	-	120,0	120,0	120,0(9)	120,0
C-O/Å	-	-	1,170	1,303	1,098(11)	1,298

* a - RADHA, 2007; b - BELLOTO, 1996.

A análise dos difratogramas de raios X de pó foi realizada via simulação, e os resultados foram apresentados na Figura 33, que mostrou que o difratograma de cada estrutura tem o perfil característico dos hidróxidos duplos lamelares obtidos experimentalmente. As reflexões (00*l*) estão relacionadas com o espaçamento basal e são caracterizados pela alta intensidade. A concordância na descrição destes picos são bons indicativos da qualidade do modelo, pois cristais baseados em rede compactas do tipo 3R produzem fortes reflexões em $l = 3n$, onde n é um número inteiro. Os picos com alto valores de 2θ revelam um pequeno desvio entre o DRX simulado e o experimental em função, provavelmente, da distorção da célula unitária otimizada ocorrida pela substituição do cátion M²⁺ por Al³⁺. A diferença entre o raio iônico do Mg²⁺ para o Al³⁺ é de 0,115Å enquanto que o Zn²⁺ dista do Al³⁺ de 0,23Å (ARIZAGA, 2007), sendo que este último par é justamente aquele que apresenta maiores desvios na comparação entre os DRX simulado e experimental. Apesar disso, pode-se concluir que o minerais simulados mantiveram a estrutura lamelar, sem grandes distorções de suas redes cristalinas.

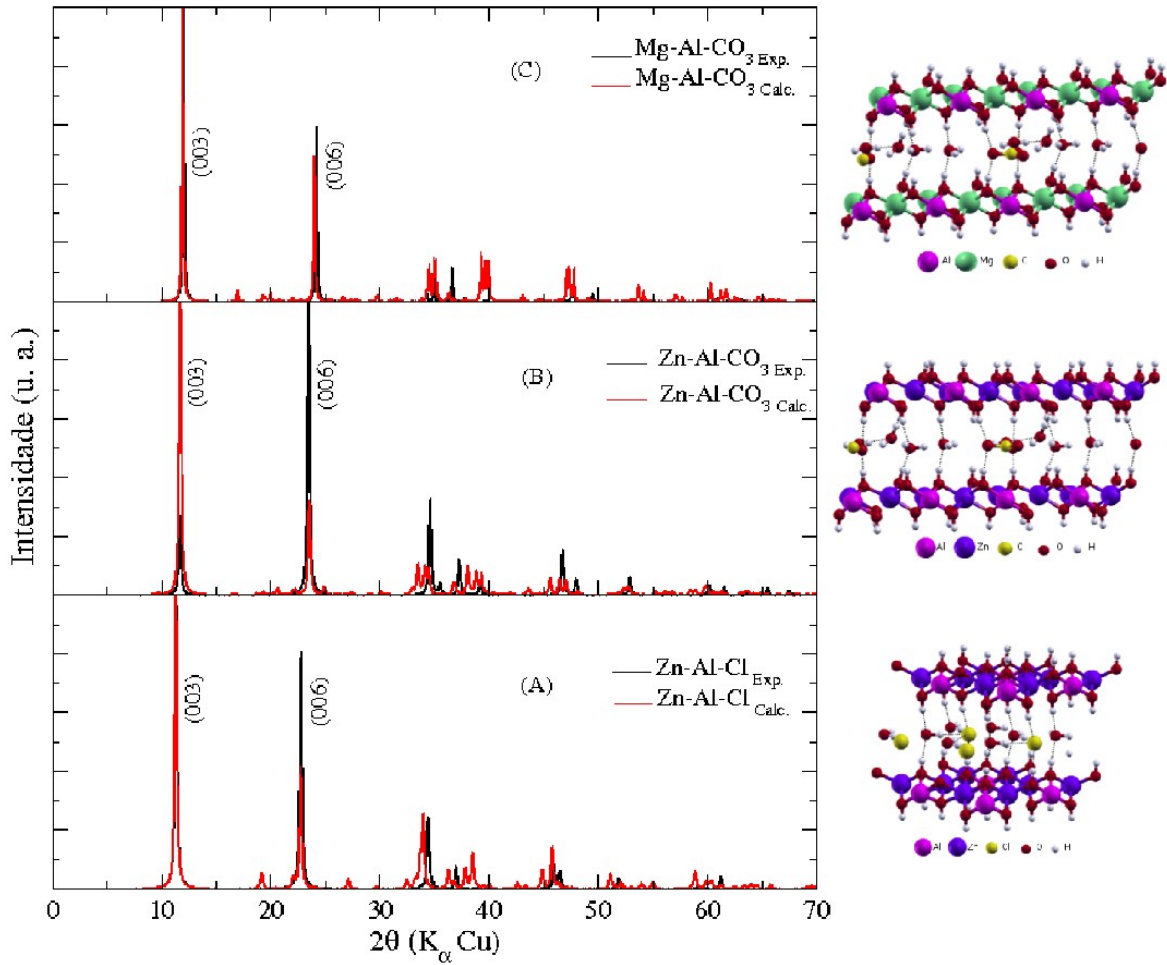


Figura 33 – Comparação entre o difratograma de raios X de pó do HDL calculado (linha vermelha) com o experimental (linha preta). (A) HDL- $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, (B) HDL- $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 2/6\text{H}_2\text{O}$ e (C) HDL- $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 2/6\text{H}_2\text{O}$.

5.3.2. Transferência de carga

É esperado que o espaçamento entre as lamelas varie de acordo com o tamanho do raio do ânion intercalado, com a orientação e posição de equilíbrio das espécies intercaladas e as

interações intermoleculares que podem existir entre os ânions e as lamelas, entre os ânions e as moléculas de água, entre as próprias moléculas de água e entre as lamelas e os H₂O. As investigações estruturais mostraram que houve um decréscimo do parâmetro de rede basal quando o HDL está intercalado com CO₃²⁻ em comparação com o HDL-Cl (Tabela 8). Este resultado sugeriu a existência de uma forte atração eletrostática entre as lamela e as espécies intercaladas, sendo esta mais acentuada para os hidróxidos em que o íon carbonato estava presente, uma vez que o íon Cl⁻ é mais volumoso que o íon CO₃²⁻.

Na ligação de hidrogênio existe uma apreciável transferência de carga, de modo que foi possível investigar qualitativamente a sua presença com o cálculo de diferença de densidade de carga, mostrado na Figura 34.

As diferenças de densidade de carga mostrada na Figura 34 foram calculadas através da seguinte equação:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{HDL} - \left(\rho(\vec{r})_B + \rho(\vec{r})_{A^-} + \sum_{j=1}^N \rho(\vec{r})_{H_2O_j} \right) \quad (22)$$

onde, $\rho(\vec{r})_{HDL}$ é a densidade do HDL estudado, $\rho(\vec{r})_B$, $\rho(\vec{r})_{A^-}$ e $\sum_{j=1}^N \rho(\vec{r})_{H_2O_j}$ são o a densidade da lamela tipo-brucita, a densidade do ânion e a densidade de cada molécula de água intercalada, assumindo valores de -0,003 eV/Bohr e 0,003 eV/Bohr, respectivamente.

Como se pode observar, existe uma interação entre os grupos hidroxila da lamela e as espécies intercaladas que é indicado pelas regiões azuis e vermelhas que representam a diminuição e o ganho de densidade de carga, respectivamente. Embora, as espécies intercaladas interajam muito mais entre si do que com as lamelas, de modo que as moléculas de água estivessem fortemente conectadas por ligação de hidrogênio, principalmente nos HDL intercalados com íons carbonatos, há interação entre as espécies intercaladas e as hidroxilas da lamela, que são as responsáveis pela contração do espaçamento basal. Esta última interação é mais acentuada nos HDL-CO₃ que no Zn-Al-Cl.

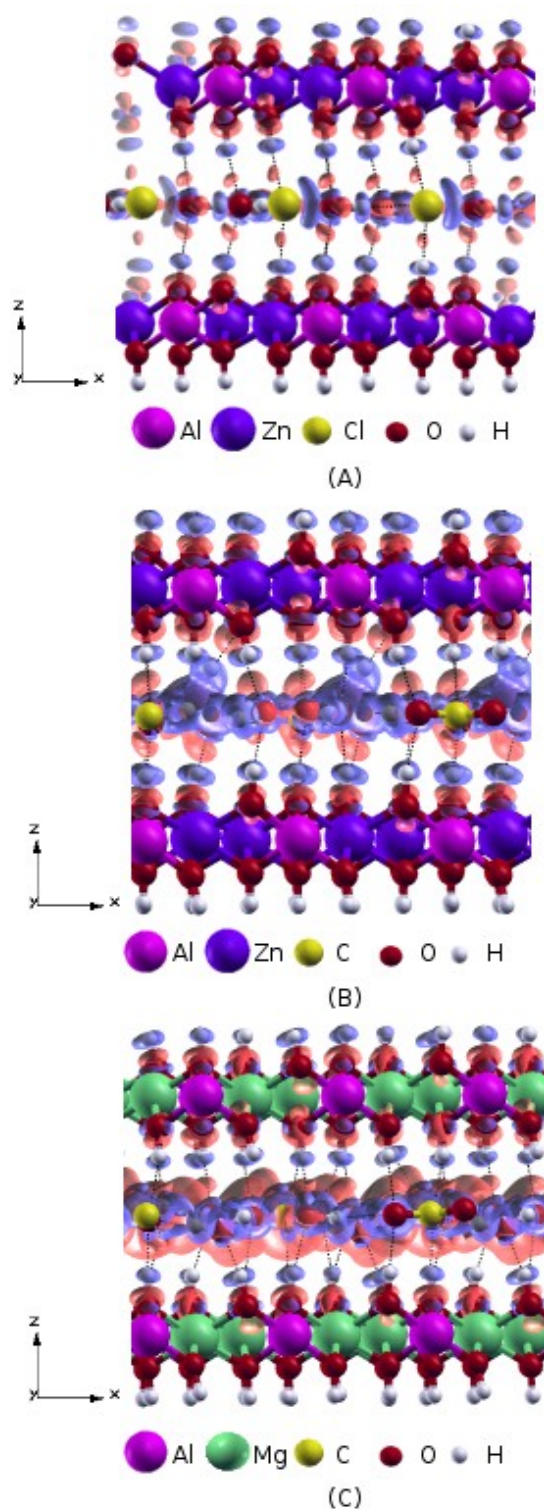


Figura 34 – Diferença de densidade de carga calculada para os compostos Zn-Al-Cl, Zn-Al-CO₃ e Mg-Al-CO₃. A densidade de carga flui da região azul para a vermelha.

5. 3. 3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

5. 3. 3. 1. VIBRAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE ÁGUA

Um caminho para provar a presença de ligação de hidrogênio nos HDL é investigando os modos vibracionais da moléculas de água intercaladas via espectroscopia no infravermelho (IR), devido ao grande momento de dipolo destas moléculas. No espectro de infravermelho a ligação de hidrogênio pode ser indicada, principalmente, pelo deslocamento das bandas referentes ao estiramento do grupo OH (ν -OH) da molécula de água, juntamente com a deformação angular H-O-H (δ -H₂O), a qual também é sensível ao ambiente no qual a molécula está inserida.

Se a molécula de água não está sob a interação da ligação de hidrogênio, como a molécula de água no estado vapor, ela pode ser detectada no espectro de IR como uma banda larga na região de 3756 cm⁻¹ e outra menos intensa em 1595 cm⁻¹ relacionadas com o ν -OH e o δ -H₂O, respectivamente. Se por outro lado, se as moléculas de água estão interagindo por ligações de hidrogênio, como na água líquida, os mesmos modos de vibração serão encontrados em 3455 cm⁻¹ e 1645 cm⁻¹, ou em torno de 3255 cm⁻¹ e 1655 cm⁻¹, quando se investigar as moléculas de água no estado sólido. Genericamente, moléculas de água com forte ligação de hidrogênio apresentam sua banda referente ao ν -OH deslocado para comprimentos de onda menores que 3420 cm⁻¹ e as da δ -H₂O acima de 1640 cm⁻¹ (LI, Y. H. 2006).

Os espectros vibracionais dos compostos tipo-hidrotalcita exibem várias formas de estiramento-OH, que resulta do fato da molécula de água atuar simultaneamente como receptor e doador de ligação de hidrogênio nas interações com as unidades M₃OH (onde M pode ser Zn, Mg, Al ou mistura destes dois a dois), com outras moléculas de água, com os ânions intercalados ou qualquer associação destes. Além disso, a atribuição das bandas é matéria de debate, especialmente pela distinção entre os modos de vibração do estiramento do grupo hidroxila da lamela do ν -OH das moléculas de água, as quais aparecem na mesma

região (4000-2500 cm^{-1}). A distinção entre ambos os estiramentos e a correta atribuição destas bandas pode ser realizada com a simulação do espectro de infravermelho.

Realizou-se a simulação e optou-se por discutir somente as principais frequências relacionadas com as vibrações das moléculas de água e dos íons carbonato (Figuras 35 e 36), porque desejou-se dar maior atenção para a avaliação das interações existentes no interior dos compostos tipo-hidrotalcita. Na Tabela 9, foram mostrados estas e outras frequências vibracionais e seus valores experimentais.

Em vista da complexidade de se fazer a atribuição nos espectros IR dos HDL, optou-se por analisar os comprimentos de onda de vibração das moléculas de água intercaladas, comparando-as com aquelas que são observadas nos espectros IR da molécula de água no estado vapor (Figura 35A) e no estado sólido (Figura 35E). O objetivo é fazer análises qualitativas, observando-se um dado modo vibracional em diferentes ambientes químicos. Deste modo, o IR de uma molécula de água isolada e do gelo na conformação I_h , são tomados como referência de um ambiente em que não há ligação de hidrogênio, e um sistema em que esta interação é a principal responsável pelo arranjo cristalino, respectivamente. A conformação I_h para o gelo foi escolhida devido ao fato desta corresponder a geometria de equilíbrio para água no estado sólido à temperatura de 0 °C.

A Figura 35A corresponde ao espectro vibracional no infravermelho da água vapor. Como não há ligação de hidrogênio os modos de estiramento OH assimétrico e simétrico aparecem em 3815 cm^{-1} e 3708 cm^{-1} , respectivamente, enquanto a deformação angular é observada em 1582 cm^{-1} . Existe um notável desvio entre os valores calculados e os experimentais, que para o ν -OH a literatura reporta 3756 cm^{-1} e 3657 cm^{-1} enquanto para o δ - H_2O era esperado 1595 cm^{-1} (SHIMANOUCI, 2001). Esta superestimação das frequências é sempre observada quando se negligência o efeito da anarmonicidade no tratamento teórico.

Todavia, devido a alta transferência de carga nos HDL é esperado um deslocamento na direção de baixa frequência associada com a ligação de hidrogênio bem mais significativa, causando um cancelamento de erros, como mostra a Tabela 9. Corroborando com esta afirmativa, as Figuras 35B, 35C e 35D do espectro IR dos compostos tipo-hidrotalcita Zn-Al-Cl, Zn-Al- CO_3 e Mg-Al- CO_3 respectivamente, mostram que a banda referente ao estiramento OH sofre um apreciável deslocamento para baixas frequências se comparados com o ν -OH da água vapor.

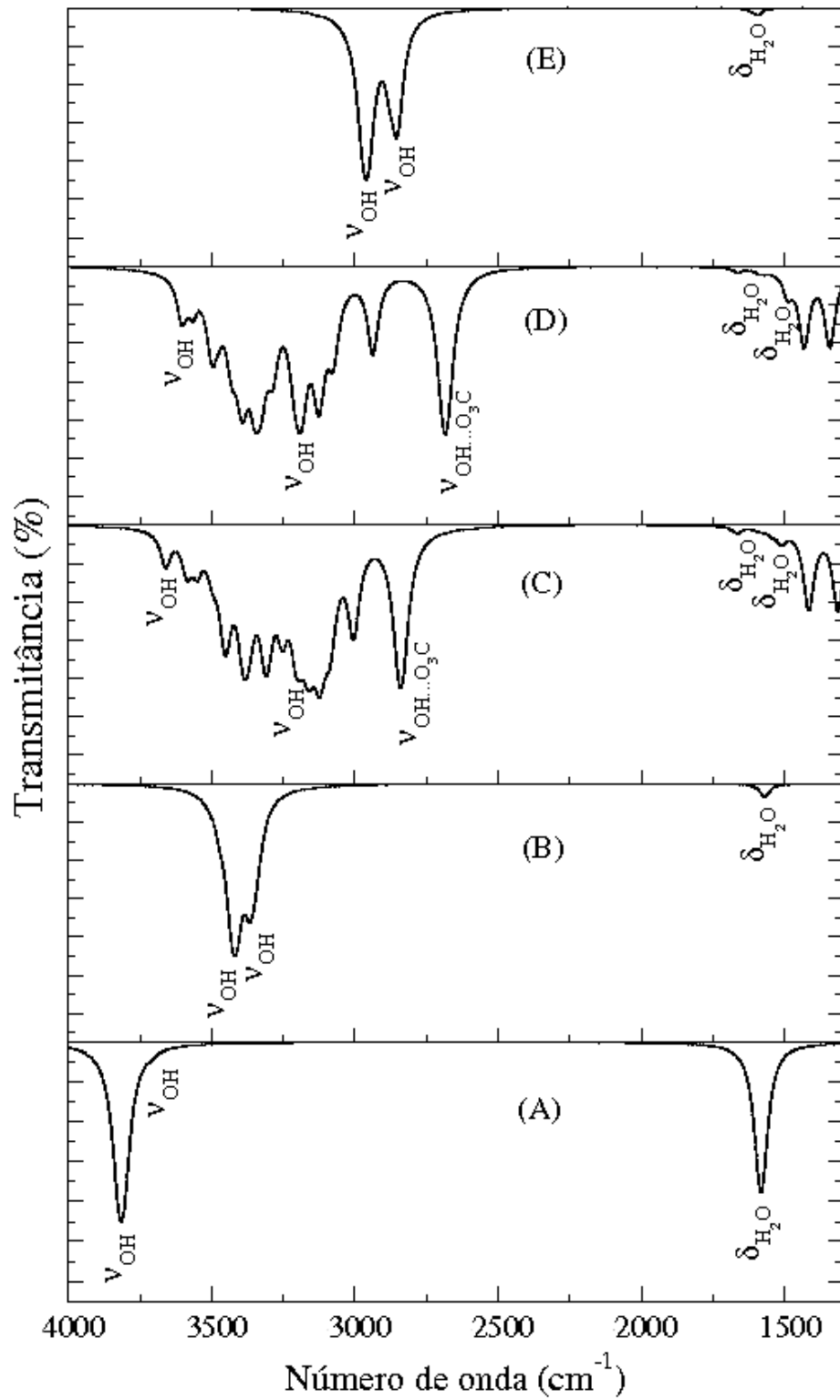


Figura 35 – Espectro de infravermelho simulados da (A) água no estado vapor, (B) HDL-Zn-Al-Cl, (C) HDL-Zn-Al-CO₃, (D) HDL-Mg-Al-CO₃ e (E) gelo Ih.

A posição da banda depende do comprimento da ligação de hidrogênio, que está associada com a capacidade relativa da molécula de água de atuar como doador e receptor de hidrogênio. O espectro IR simulado mostrou que cada molécula intercalada e os grupos HO-M (onde M pode ser Zn, Mg ou Al) estão em diferentes conectividades e conseqüentemente apresentam números de onda variáveis como mostrou as Figuras 35B, 35C e 35D. Tipicamente as bandas entre 3661-3203 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento OH das unidades M-OH da lamela e as banda contidas em 3206-2684 cm^{-1} são associadas ao estiramento OH das moléculas de água. As bandas observadas em torno de 2840-2684 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração da molécula de água interagente aos íons carbonato $\text{H}_2\text{O}\dots\text{CO}_3^{2-}$ enquanto as bandas em 3253-3203 cm^{-1} se devem ao estiramento de hidroxilas da lamela que também apresentam ligação de hidrogênio com o íon carbonato $\text{M-OH}\dots\text{CO}_3^{2-}$, respectivamente. As bandas entre 1666-1489 cm^{-1} são relacionadas com o modo de deformação angular das moléculas de água intercaladas.

O deslocamento do ν -OH para menores comprimentos de onda é mais acentuado para os grupos que interagem com o íon carbonato, de modo que estas bandas se aproximem aquelas observadas no gelo Ih (Figura 35E). A posição e a intensidade das bandas relacionadas com o estiramento OH indicam que as moléculas de água estão interagindo fortemente por ligação de hidrogênio nos HDL, propiciando uma organização no interior das lamelas. Este certamente é uma fator que contribuiu para o bom resultado encontrado na simulação do DRX da região interlamelar, ou seja, a aproximação de estado sólido é capaz de descrever este sistema com eficiência.

Tabela 9 – Algumas frequências (cm^{-1}) simuladas e calculadas no espectro infravermelho dos HDL Zn-Al-Cl, Zn-Al- CO_3 e Mg-Al- CO_3 .

Modo	Zn-Al-Cl		Zn-Al- CO_3		Mg-Al- CO_3	
	Exp. ^a	Calc.	Exp. ^b	Calc.	Exp. ^b	Calc.
ν -OH	3392	3410	-	3388	-	3393
δ - H_2O	1634	1571	-	1666	-	1664
$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	1438 ^c	-	-	1416	-	1432
$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	1352 ^c	-	1368	1313	1368	1342
O-H	1074	1020	1050	1041	1090	1100

Tabela 9 continuação ...

Modo	Zn-Al-Cl		Zn-Al-CO ₃		Mg-Al-CO ₃	
γCO_3	853	-	860	870	880	868
M-OH	-	794	796	795	790	789
$\delta_d(\text{OCO})$	-	-	620	641	668	678
$\delta_d(\text{OCO})$	-	-	-	594	620	633
M-OH	584	582	584	560	560	562
M-OH	-	422	430	428	428	432

**a*- LÓPEZ, 1997, *b*- PRIKHO'KO, 2001 e *c* – Contaminação por CO₃²⁻ na amostra de HDL Zn-Al-Cl.

5. 3. 3. 2. VIBRAÇÃO DOS ÍONS CARBONATOS

É possível obter informações a respeito do ambiente no qual o íon carbonato está inserido avaliando-se a relação entre a sua frequência vibracional e com aquela que seria esperada para o íon livre em solução. O íon carbonato não perturbado tem a estrutura trigonal plana (simetria D_{3h}) e seu espectro vibracional no infravermelho contém três bandas: O modo ν_2 de deformação angular do O-C-O fora do plano (γCO_3), que tem simetria A''₂ e é encontrado a 874 cm⁻¹, o ν_3 (E') referente ao estiramento assimétrico C-O ($\nu_{as}(\text{CO})$) observado em 1415 cm⁻¹ e o ν_4 (E') relacionado com a deformação angular O-C-O no plano ($\delta_d(\text{OCO})$) aparece em 680 cm⁻¹. O modo ν_1 (A'₁) associado com o estiramento simétrico C-O ($\nu_s(\text{CO})$) não é ativo no espectro de infravermelho (NAKAMOTO, 1997). No estado sólido, em consequência das interações com os átomos da vizinhança, foram observadas diversas alterações nos espectros, que serviram para inferir o ambiente químico da região interlamelar .

As Figuras 36A e 36B mostram os espectros relacionados com o íon CO₃²⁻ intercalado nas hidrotalcitas Zn-Al-CO₃ e Mg-Al-CO₃, respectivamente. Em comparação com o íon livre, geralmente, se observa um deslocamento para baixos números de onda, indicando a presença de interações entre o ânion e a sua vizinhança. Além da alteração nas frequências, observou-se o desdobramento da modos ν_3 e ν_4 , mostrando uma redução da simetria do ânion

intercalado em relação a sua espécie livre. O ν_3 é desdobrado nas frequências de 1416 cm^{-1} e 1313 cm^{-1} no Zn-Al-CO_3 e em 1432 cm^{-1} e 1342 cm^{-1} no Mg-Al-CO_3 . Já o modo ν_4 passa a ser encontrado em $870\text{-}863\text{ cm}^{-1}$ e $893\text{-}863\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, para as hidrotalcitas Zn-Al-CO_3 e Mg-Al-CO_3 . Contudo, somente para a hidrotalcita Mg-Al-CO_3 é observado uma banda em 1060 cm^{-1} , indicando a ativação do modo ν_1 . O aparecimento desta banda mostra que o íon carbonato está interagindo mais fortemente com a vizinhança na hidrotalcita Mg-Al-CO_3 que na Zn-Al-CO_3 , confirmando a observação da diferença de densidade de carga (Figuras 34B e 34C).

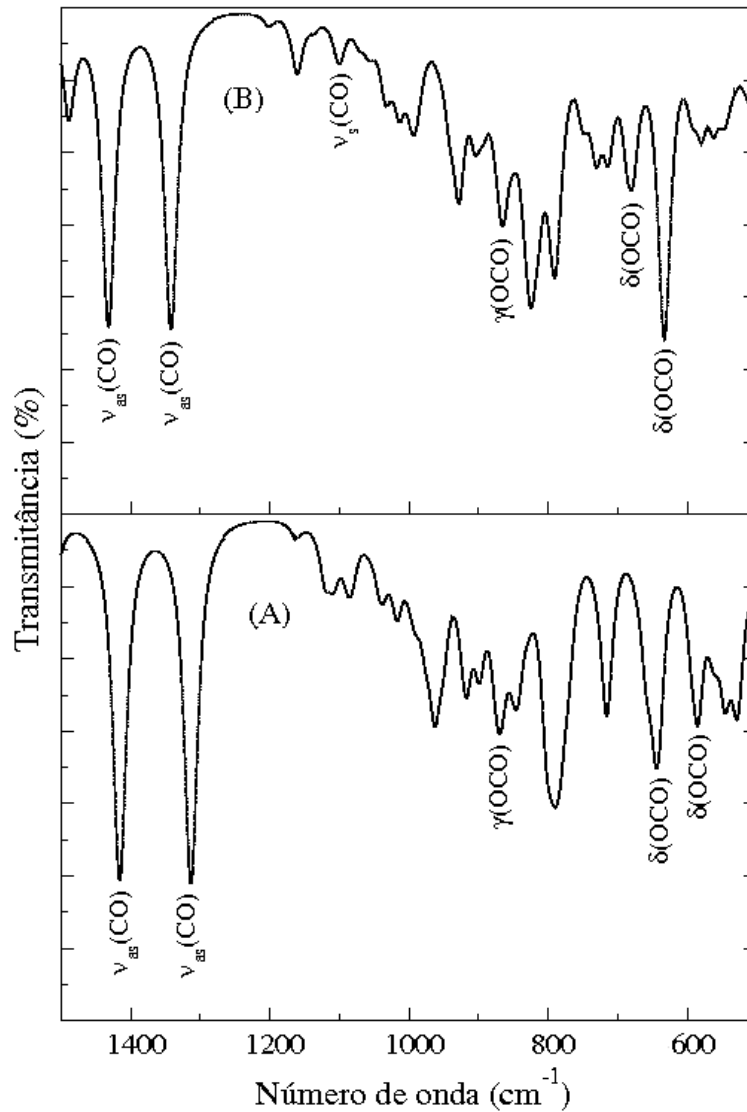


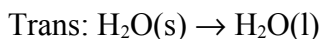
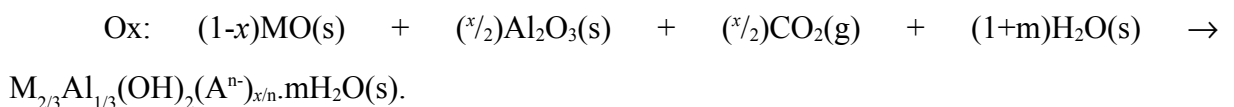
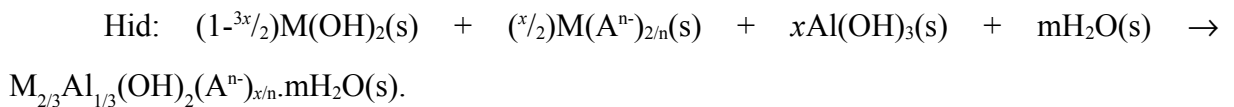
Figura 36 – Espectro vibracional simulado das hidrotalcitas (A) Zn-Al-CO_3 e (B) Mg-Al-CO_3 .

5. 3. 4. ANÁLISE TERMODINÂMICA

Dados termodinâmicos são essenciais para o desenvolvimento de novos processos químicos e obtenção de materiais. No esforço de auxiliar na aquisição de informações pertinentes ao entendimento e caracterização dos hidróxidos duplos lamelares, calculou-se a energia de formação destes materiais.

Desde que as moléculas de água e os ânions intercalados estão interagindo fortemente por ligação de hidrogênio, optou-se por calcular a energia de formação dos HDL tomando por referência o gelo Ih, que é o polimorfo mais comum deste mineral. Contudo, para comparar os valores calculados com os disponíveis na literatura, que foram obtidos considerando a água em seu estado líquido (ALLADA, 2005; ALLADA, 2006), incluiu-se a energia de liquefação experimental (ΔE_{trans}) para corrigir e torná-los equiparáveis. Na Tabelas 10, foi apresentado a lista completa dos minerais utilizados nos cálculos de energia de formação e na Tabela 11 foi apresentado os valores de energia de formação incluindo a correção da energia vibracional e de ponto zero.

As reação utilizadas para o cálculo da energia de formação foram:



onde, a reação Hid. mostra a formação da hidrotalcita a partir de uma combinação de seus hidróxidos e com os sais de metais divalentes, e Ox., a obtenção de HDL a partir de seus óxidos. A reação Trans. mostra a transição de fase da água, do estado sólido (gelo Ih) para a água líquida à 298K e 1bar. Nesta transição $\Delta H_{\text{trans}} = 1,65 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta G_{\text{trans}} = 0,14 \text{ kJ/mol}$ (Mercury, 2001). A inclusão destes valores permite a direta comparação com os valores experimentais (Allada, 2006).

Tabela 10 – Fases sólidas utilizadas na análise da energia de formação dos compostos tipo-hidrotalcita, a partir da reação Hid. e Ox.

Hid.		Ox.	
Zn-Al-CO ₃	Mg-Al-CO ₃	Zn-Al-CO ₃	Mg-Al-CO ₃
ε-Zn(OH) ₂	Mg(OH) ₂ -brucita	ZnO	Mg(OH) ₂ -brucita
Al(OH) ₃ - gibbsita	Al(OH) ₃ - gibbsita	α-Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃
ZnCO ₃	MgCO ₃	H ₂ O-lh	H ₂ O-lh
H ₂ O-lh	H ₂ O-lh		

Assumindo o equilíbrio termodinâmico das reações acima, a entalpia de formação e a energia livre de Gibbs foram calculadas com a seguinte equação:

$$E_f = (\sum E_{\text{prod}} - \sum E_{\text{reag}} + \Delta E_{\text{trans}} + \Delta E_{\text{EPZ}}) / N_{\text{M+Al}} \quad (131)$$

onde E é a energia livre de Gibbs (G), a entalpia (H) ou a entropia (S) e $N_{\text{M+Al}}$ representa o número de cátions na célula unitária.

Tabela 11 – Entalpia de reação e energia livre de Gibbs de formação em kJ/mol para as hidrotalcitas Zn-Al-CO₃ e Mg-Al-CO₃. Valores calculados e experimentais são apresentados para os HDL formados a partir dos reagentes hidróxidos (Hid.) e de óxidos (Óx.).

	Zn-Al-CO ₃	Mg-Al-CO ₃
$\Delta H_{\text{exp.}}^{\text{hid. a}}$	-21,97±1,5	-11,62±1,42
$\Delta H_{\text{calc.}}^{\text{hid.}}$	-22,63	-19,71
$\Delta G_{\text{calc.}}^{\text{hid.}}$	-23,01	-20,38
$\Delta ZPE^{\text{hid.}}$	-1,97	3,77
$T\Delta S_{\text{calc.}}^{\text{hid.}}$	0,38	0,71
$\Delta H_{\text{exp.}}^{\text{ox. a}}$	-45,32±0,91	-57,99±1,68
$\Delta H_{\text{calc.}}^{\text{ox.}}$	-42,09	-65,23
$\Delta G_{\text{calc.}}^{\text{ox.}}$	-38,66	-59,83
$\Delta ZPE^{\text{ox.}}$	-2,51	-3,64
$T\Delta S_{\text{calc.}}^{\text{ox.}}$	-3,43	-5,40

*a- ALLADA, 2006.

A Tabela 11 mostra bons acordos entre os valores de entalpia de formação calculados e experimentais, indicando que o modelo e a metodologia utilizados podem ser ferramentas úteis na investigação de propriedades termodinâmicas destes materiais. No entanto, o tratamento dos hidróxidos duplos lamelares com modelos periódicos implica na perda de parte da entropia estrutural, e em especial, aquelas energias relacionada com a desordem vindas da distribuição aleatória das espécies intercaladas. Assim, não é possível garantir a descrição correta do efeito de desordem do material que é computado no termo entrópico. A fim de corrigir parte deste erro, foi incluída a entropia configuracional, $S_{config,i}$, para a região interlamelar, considerando-se a seguinte equação proposta por Allada (Allada, 2005), que se baseia na possibilidade de um sítio da região interlamelar ser ocupado por ânions (A), moléculas de água (W) ou vacâncias (V):

$$S_{config,i} = -RN_T[X_A \ln X_A + X_W \ln X_W + X_V \ln X_V]$$

onde N_T é o total de moles nas espécies envolvidas na mistura, X_A , X_W e X_V são as frações molares do ânion, molécula de água e vacância, respectivamente. Neste trabalho, a temperatura considerada foi de 298,15K.

Assim, a energia livre de Gibbs, que depende diretamente da entropia, foi calculada como:

$$G_f = (\Sigma G_{prod} - \Sigma G_{reag} + \Delta E_{trans} + \Delta E_{ZPE} + TS_{config,i})/N_{M+Al} \quad (132)$$

Os cálculos indicam que o termo entrópico só é realmente relevante para as reações Ox., caso em que $T\Delta S$ é cerca de 7-9% do valor da energia. Já os valores de ΔE_{ZPE} são importantes, apresentando um grande contribuição no valor da energia calculada, particularmente nos cálculos de variações de entalpia para as reações Hid, cuja contribuição pode representar mais de 20% do valor total da energia (Tabela 11).

Acredita-se que as aproximações adotadas aqui sejam suficientes para que os valores da energia livre de Gibbs calculados estejam em boa concordância com as observações experimentais, no entanto, não há resultados disponíveis na literatura que permitam a confirmação desta hipótese. Apesar disto, o conjunto dos resultados demonstram que o modelo pode ser utilizado para prever e racionalizar sobre as rotas de preparação destes materiais, assim como, acessar qualitativamente informações sobre a termodinâmica da

reação. Para alguns casos, até mesmo a análise da variação de entalpia de reações do tipo Hid em HDL M-Al-CO₃, poderia ser utilizada para as primeiras conclusões em estudos termodinâmicos comparativos, desde que o termo entrópico não é tão importante, a 298 K. Os principais resultados desta secção podem ser consultados no artigo da referência COSTA, 2010.

5. 4. SIMULAÇÃO *AB INITIO* DAS MUDANÇAS GEOMÉTRICAS, ESTRUTURA ELETRÔNICA E ENERGIA LIVRE DE GIBBS CAUSADA PELA DESIDRATAÇÃO DAS HIDROTALCITAS CONTENDO OS CONTRA-ÍONS Cl⁻ E CO₃²⁻.

Embora os compostos tipo-hidrotalcita apresentem moléculas de água em sua estrutura cristalina, é possível obter HDL anidros através de seu tratamento térmico (BESSERGUENEV, 1998). As moléculas de água são removidas à temperatura moderada, menos que 200°C, mas devido sua alta natureza hidrocópica os HDL se reidratam absorvendo moléculas de água do ar ou de soluções (PETROVA, 1993). A presença de moléculas de água é bem vista, uma vez que elas contribuem para a estabilidade da estrutura lamelar via as ligações de hidrogênio que envolvem os ânions e os grupos tipo-brucita (COSTA, 2010; KIM, 1997; WANG, 2001).

Algumas propriedades dos compostos tipo-hidrotalcita tais como a distância entre as lamelas, o poder de troca-iônica e a atividade catalítica, podem ser influenciadas pela quantidade de moléculas de água presente em sua estrutura. A experiência de RMN Cl³⁵ mostrou que os ânions ClO₄⁻ e Cl⁻, intercalados nos HDL, apresentam modificações em seus ambiente químico, dependendo do grau de hidratação do material (HOU, 2002a; HOU, 2002b). A umidade relativa afeta ainda a distância entre as lamelas e a dinâmica das espécies intercalas nos HDL, quando estes são o Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, SeO₄²⁻ ou MoO₄²⁻. No entanto, a influencia da pressão de vapor de água não é observada quando os ânions são F⁻, OH⁻ ou CO₃²⁻ (HOU, 2003).

A simulação computacional pode ser utilizada para compreender o sistema água-argilas à nível microscópico e auxiliar na interpretação dos resultados experimentais. Apesar

destes fatos, o número de cálculos *ab initio* realizados com HDL hidratados (COSTA, 2010; QIAN, 2008; ZHEN-MING, 2009) ou anidros (COSTA, 2008; TRAVE, 2002; GREENWELL, 2003) ainda é pequeno. A correlação entre as moléculas de água intercaladas e o HDL vem sendo investigado principalmente por dinâmica clássica (KIM, 2007; WANG, 2001; TRAN 2008, LI, 2006; KIM, 2005; LOMBARDO, 2005; KIRKPATRICK, 2005; LOMBARDO, 2008), de tal modo que muitos aspectos relacionados com a estrutura, a energia e particularmente as reações ocorridas em HDL hidratados, ainda não são bem entendidos.

Apesar dos compostos tipo-hidrotalcita formarem uma classe de minerais hidratados, a maioria dos estudos com DFT para estes materiais são realizados com suas formas anidras. A principal razão para esta aproximação se deve a necessidade de se reduzir o custo computacional, mas este procedimento pode algumas vezes prejudicar as análises dos resultados, desde que a estrutura, a dinâmica e a estabilidade das espécies intercaladas são influenciadas pela interação destes com as moléculas de água.

Nesta seção, foram investigados a geometria e a estrutura eletrônica dos HDL de composição: $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2Cl_{1/3}.2/3H_2O$ e $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(CO_3)_{1/6}.2/3H_2O$ e suas formas desidratadas $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2Cl_{1/3}$ e $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(CO_3)_{1/6}$. Todas as estruturas têm o politipo $3R_1$ e são denominadas por Zn-Al-Cl, Zn-Al- CO_3 , D-Zn-Al-Cl e Zn-Al- CO_3 , respectivamente. A energia livre de Gibbs do processo de desidratação foi calculada, assim como a temperatura de desidratação do Zn-Al-Cl e Zn-Al- CO_3 .

As estruturas foram otimizadas e os parâmetros de rede calculados foram obtidos com bom acordo com os valores experimentais, para ambas as estruturas dos HDL, Zn-Al-Cl e Zn-Al- CO_3 , como pode ser visto na Tabela 12.

O parâmetro c calculado foi de 23,47Å para o Zn-Al-Cl e de 22,63Å para Zn-Al- CO_3 , sendo estes valores bem similares àqueles apresentado em trabalhos experimentais (LOMBARDO, 2005; RADHA, 2007; VIEIRA, 2009; VELU, 1997). Apesar dos funcionais de correção e troca do tipo-GGA tenderem a superestimar os parâmetros rede devido ao fato das interações de van de Waals não serem descritas propriamente, é possível obter bons resultados na descrição estrutural dos compostos tipo-hidrotalcita (Tabela 12). Os HDL consistem do empilhamento de lamelas tipo-brucita positivamente carregadas em que a carga é contrabalanceada por ânions presentes na região interlamelar, de modo que as interações responsáveis pela coesão lamelar são principalmente Coulombianas e ligações de hidrogênio

(COSTA, 2010). A discordância entre os cálculos teóricos e as medidas experimentais foi de aproximadamente de 2% para o parâmetro a e de 0,5% para o parâmetro c .

Tabela 12 – Principais parâmetros geométricos para os HDL Zn-Al-Cl, Zn-Al-CO₃, D-Zn-Al-Cl, and D-Zn-Al-CO₃.

	Zn-Al-Cl		D-Zn-Al-Cl	Zn-Al-CO ₃		D-Zn-Al-CO ₃
	Exp. ^a	Calc.	Calc.	Exp. ^a	Calc.	Calc.
$a/\text{Å}$	3,08(3)	3,13	3,11	3,07(1)	3,00	3,10
$c/\text{Å}$	23,35(5)	23,47	21,87	22,74(2)	22,63	20,85
α°	90,0	88,6	89,7	90,0	90,1	84,3
β°	90,0	90,7	90,3	90,0	91,0	89,3
γ°	120	120,0	120,2	120,0	119,4	121,3
M-OH/Å	2,05	2,07	2,66	2,03	2,00	2,05
(OH-OH)/Å	2,72	2,74	-	2,67	2,71	2,67
(H ₂ O,A ⁿ⁺)- (H ₂ O,A ⁿ⁺)/Å	-	2,92	-	2,86	2,81	-
(OH)-(M)-(OH) ^o	82,8	82,0	96,3	81,9	82,5	99,6
O-C-O ^o	-	-	-	120,1	120,1	120,0
C-O/Å	-	-	-	1,17	1,30	1,31

a – RADHA, 2007.

Quando as moléculas de água são removidas, a estrutura lamelar do HDL não é destruída e sua rede hexagonal é mantida quase sem alterações, como pode ser visto na Tabela 12. Os ângulos otimizados α , β e γ foram 89°, 90° e 120°, e 84°, 98° e 120° para os minerais desidratados, D-Zn-Al-Cl e D-Zn-Al-CO₃, respectivamente. A ausência das moléculas água levou a uma pequena alteração do parâmetro de rede a , e uma contração mais significativa na direção do eixo c , que foi de aproximadamente 3,6% e 5,0% para o D-Zn-Al-Cl e D-Zn-Al-CO₃, respectivamente (Tabela 12).

O DRX simulado (Figura 37), corrobora com estes resultados através das pronunciadas reflexões em (00 l), observadas abaixo de $2\theta = 30^\circ$, as quais são indicadores de sólidos lamelares. A Figura 37, exibe o típico aspecto dos compostos lamelares, indicando que a estrutura lamelar foi conservada, mesmo sem a presença de moléculas de água no

interior dos HDL. No entanto, foi observado, depois da remoção das moléculas de água, que o pico (003) e (006) sofreram um pequeno deslocamento em direção aos altos ângulos, se comparados como Zn-Al-Cl e o Zn-Al-CO₃, indicando uma redução da distância interlamelar dos materiais.

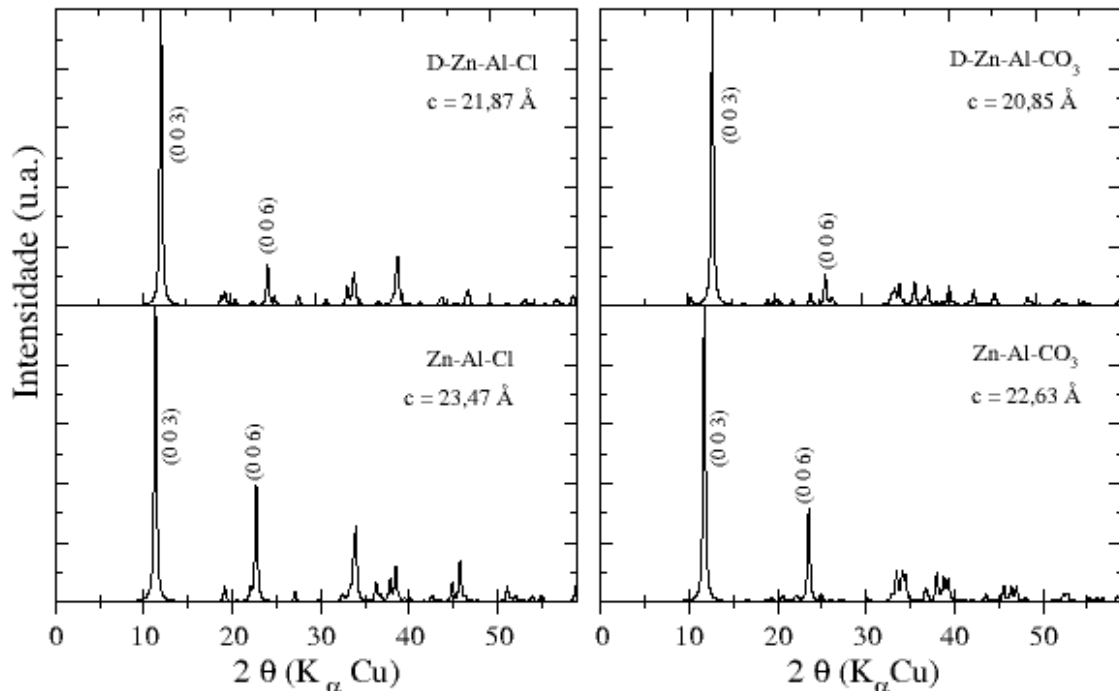


Figura 37 – DRX simulado do Zn-Al-Cl e Zn-Al-CO₃, hidratados e desidratados.

As espécies confinadas na região interlamelar têm suas mobilidades restringidas, e nos HDL hidratado, é reportado ainda que a interação das moléculas de água com o restante da estrutura faz com que esta região seja mais organizada (FROST, 2003a; FROST, 2003b; FROST, 2003c; FROST, 2003d, FROST, 2002). Esta característica é consistente com a alta transferência de carga em ambos os minerais hidratados em estudo, como mostra as Figuras 38A e 38B, no qual a isosuperfície no espaço 3D é representada pelas regiões em vermelho e azul quando a $\Delta\rho(\vec{r})$ assume os valores de -0,003 e 0,003 elétrons/Bohr³, respectivamente. Em ambos os casos, os ânions formam ligações de hidrogênio com os grupos OH da lamela e com as H₂O, e também é certo que as moléculas de água interagem umas com as outras. Deste modo, as ligações de hidrogênio não são entidades isoladas, mas aparecem como um conjunto

extenso e complexo de ligações múltiplas de hidrogênio. Por outro lado, quando as moléculas de água são removidas é observado um decréscimo da transferência de carga (Figuras 38C e 38D). Isto indica que a extensão destas ligações de hidrogênio variam grandemente com o tipo de ânion e a quantidade de moléculas de água presentes, e que este conjunto de fatores têm um importante papel no controle da expansão ou contração das lamelas e da dinâmica no interior das mesmas.

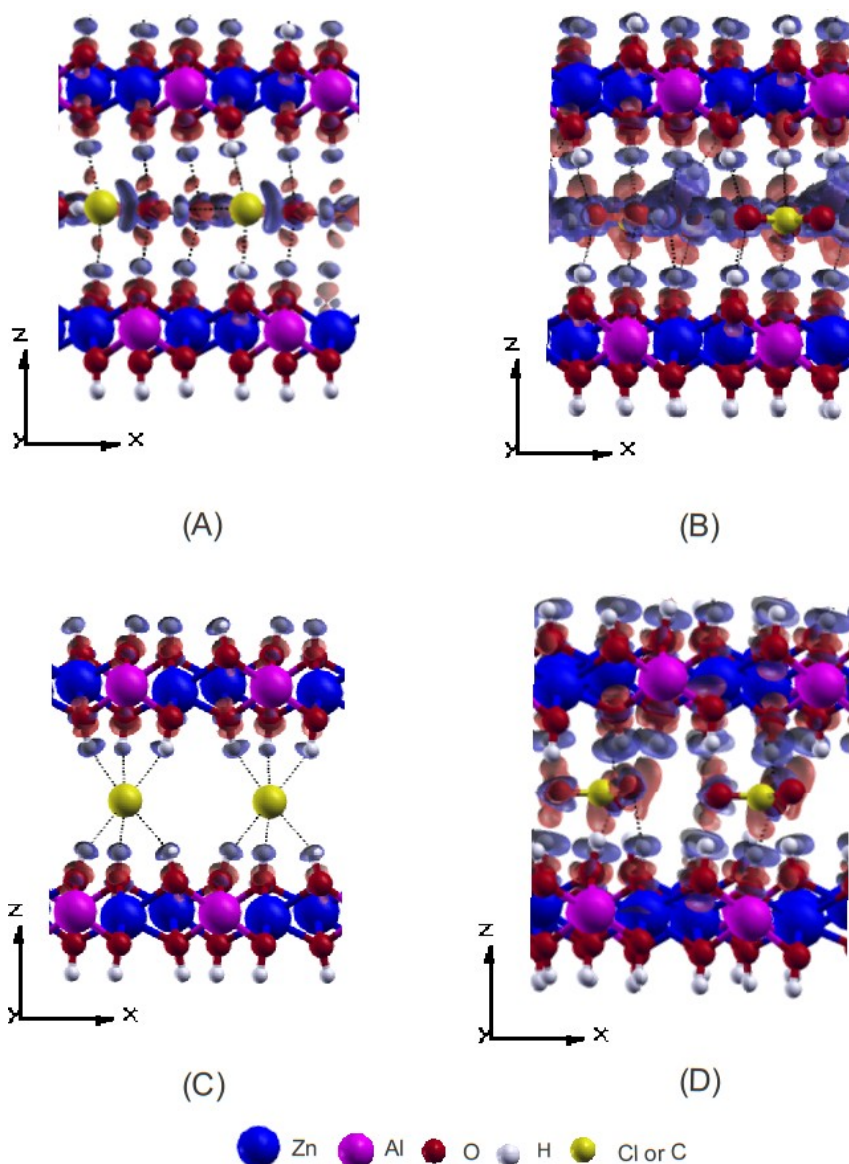


Figura 38 – Diferença de densidade de carga do (A) Zn-Al-Cl, (B) Zn-Al-CO₃, (C) D-Zn-Al-Cl e (D) D-Zn-Al-CO₃. A região em azul representa a diminuição da densidade de carga e a região em vermelho o aumento de densidade de carga. Os espaços de contorno são de 0,003 elétrons/Bohr³.

Quando as moléculas de água são removidas, posições vacantes são geradas próximas à localização dos ânions, permitindo a sua migração. Comparando das Figuras 39A e 39B, pôde-se perceber que o íon Cl^- foi deslocado do vértice para o centro do sítio prismático do HDL. No caso do HDL intercalado com o ânion CO_3^{2-} , os cálculos mostram que este ânion permaneceu no mesmo sítio após o processo de desidratação, como mostra as Figuras 39C e 39D. Estes resultados indicam que depois da quebra das ligações de hidrogênio devido a remoção das moléculas de água, o sistema tende a se reordenar a fim de restabelecer completamente ou parcialmente as ligações de hidrogênio antes existentes. Como resultado, é possível observar a migração de um ânion, a distorção das lamelas ou ainda, a contração do espaço interlamelar.

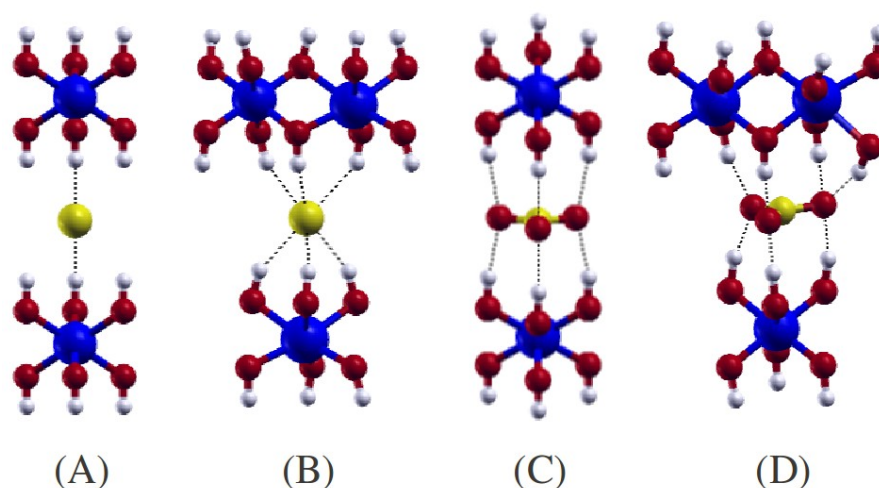


Figura 39 – (A) Íon Cl^- ocupando o vértice de um sítio prismático no HDL Zn-Al-Cl, (B) Íon Cl^- ocupando o centro de um sítio prismático no HDL D-Zn-Al-Cl, (C) Íon CO_3^{2-} ocupando um sítio prismático no HDL Zn-Al- CO_3 e (D) Íon CO_3^{2-} ocupando um sítio prismático no HDL D-Zn-Al- CO_3 .

O material D-Zn-Al- CO_3 exibe uma grande transferência de carga em comparação ao D-Zn-Al-Cl. Este resultado está relacionado com a geometria trigonal plana dos ânions carbonato, o qual favorece a formação de forte ligação de hidrogênio com ambas as espécies, as moléculas de água co-intercaladas e os grupos hidroxila das lamelas. Se um certo número de ligações de hidrogênio é quebrado devido a remoção das moléculas de água, restará ainda

uma forte interação entre este ânion e as lamelas. Além disto, uma fração de ligações de hidrogênio quebradas devido a remoção das moléculas de água pode ser recuperada com um pequeno deslocamento dos planos lamelares (Figura 39D), promovendo um certo grau de desordem no empilhamento mas não o suficiente para alterar substancialmente a sua estrutura.

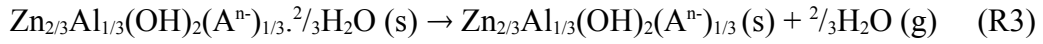
Para o HDL D-Zn-Al-Cl, o ânion foi deslocado do vértice para o centro do sítio prismático de hidroxilas (o mesmo ocupado pelo átomo de C do CO_3^{2-}), o qual é um sítio mais simétrico que o anteriormente ocupado por ele, e isto leva a um aumento da organização da região interlamelar. Então, as moléculas de água intercaladas não estão somente associadas ao espaçamento interlamelar, mas elas ainda são as espécies responsáveis pela interações entre as lamelas. A remoção pode favorecer o deslocamento entre as lamelas levando a um aparecimento de falhas de empacotamento e troca de politipos.

A migração do Cl⁻ pode ajudar a compreender o mecanismo de remoção desta espécie do interior da lamela. Esta migração acontece próximo dos átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila das lamelas, de modo a facilitar a liberação de HCl durante a decomposição térmica do Zn-Al-Cl, como reportado por Velu (VELU, 1997). Além disso, a migração do halogênio e a reorganização da região interlamelar, como uma função do processo de desidratação foram observadas em estudos experimentais (THOMAS, 2007; PRASANNA, 2009). Similarmente, experimentos de RMN ^{35}Cl têm mostrado que o ânion Cl⁻ em diferentes estados de hidratação, mudam sua característica, mas o mesmo comportamento não é esperado para o ânion CO_3^{2-} (HOU, 2002; HOU, 2003).

Estes resultados mostram que as interações no interior da lamela mudam significativamente quando o HDL é desidratado. O deslocamento das lamelas acontecem para permitir o aumento de interações delas com os ânions, como é o caso do CO_3^{2-} , ou o contra-íon pode se mover para uma posição diferente, como é o foi observado para o íon Cl⁻. Em ambos os casos, as mudanças ocorrem a fim de maximizar as ligações de hidrogênio na região interlamelar, assim como para estabilizar a estrutura lamelar na ausência de moléculas de água intercaladas. Neste trabalho, tanto o HDL hidratado e o desidratado foram analisados, mas podem existir minerais com estrutura parcialmente hidratadas, mas estes sistemas não foram estudados aqui.

O número total de moléculas de água nos HDL varia dependendo das condições do ambiente tais como temperatura e pressão externa, ou da rota sintética utilizada na preparação do material. Para avaliar a influência da temperatura no processo de desidratação, investigou-

se a variação da energia livre de Gibbs para a reação abaixo, no intervalo de temperatura de 25 a 275°C.



onde, A^n é o ânion Cl^- ou o ânion CO_3^{2-} .

$$\Delta G = ((G_{\text{desid}} + mG_{\text{W}}) - G_{\text{hyd}})/N_{(\text{Al}+\text{Zn})} \quad (133)$$

onde, G_{desid} e G_{hyd} são a energia livre de Gibbs calculadas para o HDL anidro e hidratado, respectivamente. G_{W} e $N_{(\text{Al}+\text{Zn})}$ são a energia livre de Gibbs calculada para as moléculas de água no estado gasoso e o número de cátions na super-célula, respectivamente.

As variações da energia livre de Gibbs, apresentadas na Figura 40, são positivas a baixa temperatura para ambos os HDL, mostrando que a reação não é espontânea nestas condições. Este resultado é coerente como o fato de que, a temperatura ambiente, estes HDL são encontrados na suas formas hidratadas. Os cálculos mostraram que há uma relação linear entre a energia livre de Gibbs e a temperatura e, como esperado, com o aumento da temperatura as formas desidratadas tornam-se a forma mais estáveis para estes minerais.

A temperatura mínima para se obter a desidratação completa do Zn-Al-Cl foi de 125°C, enquanto o Zn-Al- CO_3 foi encontrado a temperatura de 175°C. Estes valores estão de acordo com os valores experimentais, os quais têm reportado que o Zn-Al-Cl desidrata entre 127-130°C, e o Zn-Al- CO_3 à 166°C (VIEIRA, 2009; VELU, 1997), confirmando a consistência do modelo. A alta temperatura de vaporização da molécula de água nos HDL, comparada com a água líquida, pode ser atribuída a presença de um forte ligação de hidrogênio a qual confere uma força de atração adicional entre as moléculas, afetando as propriedades que dependem das forças intramoleculares. A energia necessária para se quebrar múltiplas ligações de hidrogênio explicam a alta temperatura de vaporização. A energia de desidratação calculada é um parâmetro útil para discutir a estabilidade termodinâmica dos compostos lamelares hidratados, confirmando a observação experimental de que os HDL são materiais higroscópicos.

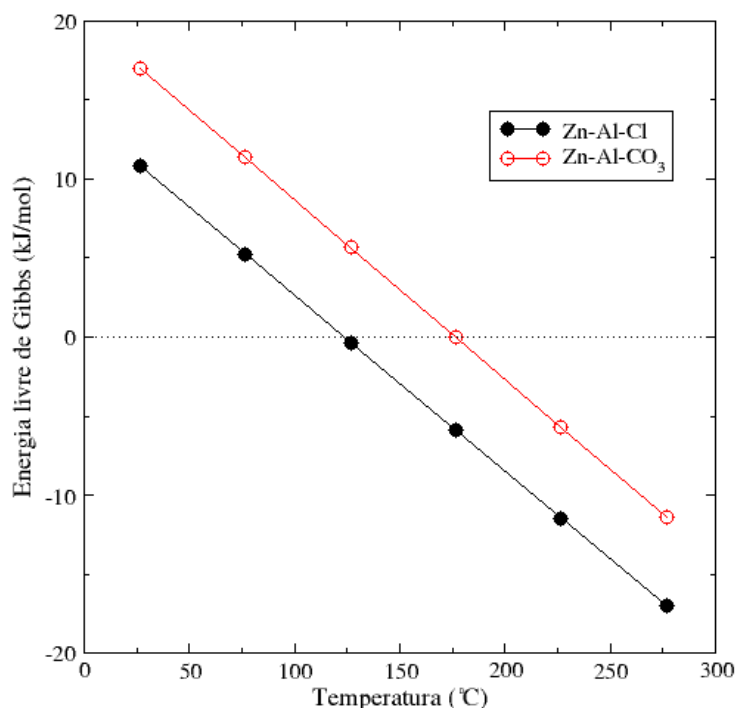


Figura 40 – Dependência entre a energia livre de Gibbs e a temperatura para obter a desidratação completado do Zn-Al-Cl e Zn-Al-CO₃.

A fim de entender a redistribuição de densidade de elétrons no interior da lamela, foram calculadas a densidade de estado e sua projeção denominadas de DOS e pDOS (Figura 41), respectivamente. Para este estudo, o nível de energia de Fermi foi igualada a 0 eV. A DOS total (linha preta Figura 41) mostrou que o *gap* de energia entre o topo da banda de valência e os primeiros níveis da banda de condução para os HDL Zn-Al-Cl e Zn-Al-CO₃ é de 3,8 eV e 3,4 eV, enquanto que para o D-Zn-Al-Cl e D-Zn-Al-CO₃ foram observados 3,8 eV e 2,1 eV, respectivamente. A mudança do tamanho do *gap* de energia no HDL com íons CO₃²⁻, indicam que houve um aumento da acidez no composto desidratado, então suas bandas de condução podem interagir mais facilmente com bases de Lewis como as moléculas de água. Os cálculos para os *gap*, estão provavelmente em menores valores que aqueles que seriam obtidos por experimentos, devido a típica superestimação feita pelos cálculos DFT para deste parâmetro, mas eles devem estar ao menos qualitativamente corretos.

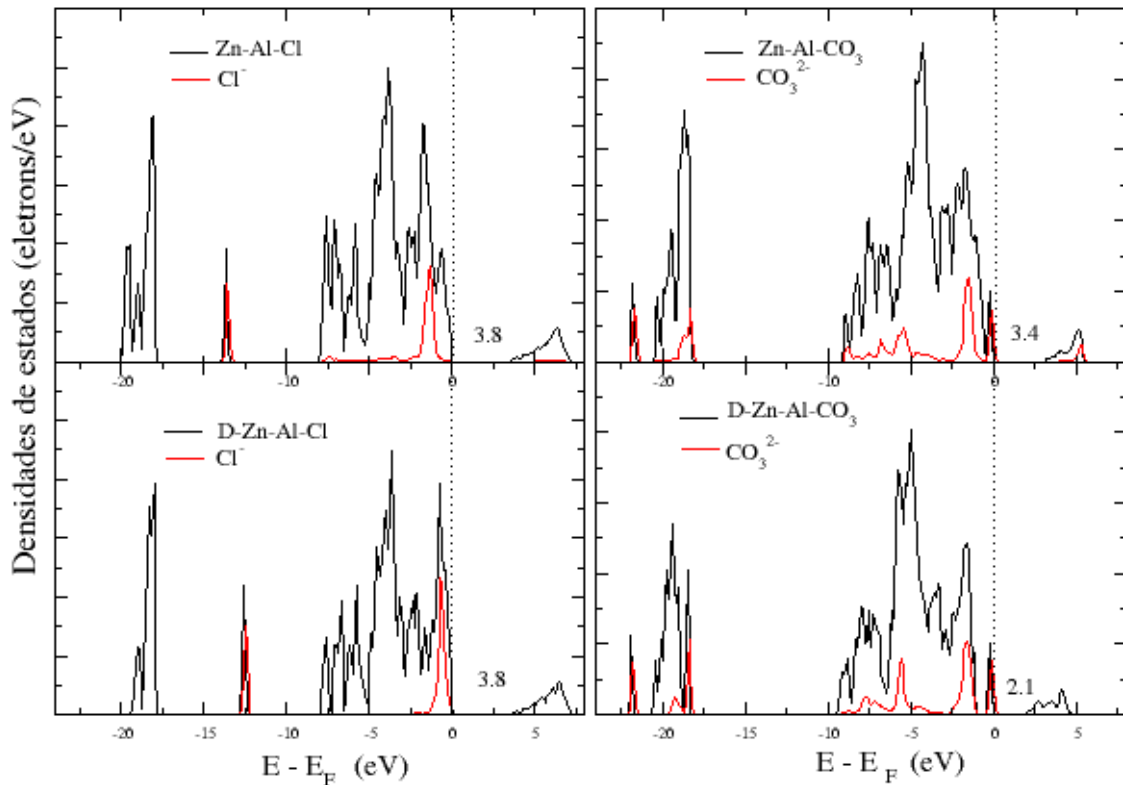


Figura 41 – Densidade de estados (DOS) dos HDL Zn-Al-Cl e Zn-Al-CO₃ hidratados e desidratados. A linha vermelha indica a densidade de estados projetada (pDOS) dos ânions intercalados. O nível da energia de Fermi foi escolhido como zero e é indicado pelas linhas pontilhadas.

Como pode ser visto na Figura 41 (linhas pretas), os HDL desidratados foram acompanhados por uma redução do número de elétrons de valência, mas as características básicas dos DOS foram compartilhadas por todas as fases. Isto indica que a contribuição dos orbitais da estrutura lamelar domina os aspectos gerais da DOS total. A fim de investigar as ligações químicas das espécies intercaladas e verificar como a ausência de moléculas de água afetam a densidade eletrônica da região, foi calculado a densidade de estados parcial (pDOS) dos ânions inseridos nos HDL. Este resultado foi apresentado na Figura 41 (linhas vermelha). O pDOS do ânion CO₃²⁻ no HDL Zn-Al-CO₃ não se alterou quando comparado com aquele do HDL D-Zn-Al-CO₃. Por outro lado, a comparação do pDOS do íon Cl⁻ no HDL Zn-Al-Cl e no

HDL D-Zn-Al-Cl mostrou que o segundo sofreu um deslocamento de aproximadamente 1,2 eV em direção a energia de Fermi. Estes resultados são consistente com o experimento de RMN ^{35}Cl (HOU, 202; HOU, 2003) e com as observações deste trabalho para os cálculos de geometria e de diferença de densidade de carga, nos quais o ânion Cl^- intercalado muda suas características em diferentes estados de hidratação, em contraste com o ânion CO_3^{2-} intercalado.

As cargas de Löwdin, mostrada na Tabela 13, confirmam aquela observação. Para a análise de população de carga, foi observado que o íon cloreto era menos iônico, $\text{Cl}^{-0,43}$ e passou a ser mais iônico $\text{Cl}^{-0,58}$ após a remoção das moléculas de água. Em um HDL típico, a direção da transferência de elétrons se dá do ânion para as lamelas e para as moléculas de água. Então, o aumento da carga no Cl^- indica que a transferência de elétrons foi menos pronunciada na desidratação, enquanto a carga nos íons carbonato permanecem invariantes em consequência do realce das interações Coulombianas entre o ânion intercalado e a lamela.

Tabela 13 – Cargas de Löwdin dos HDL ($|e^-|$).

	Zn-Al-Cl	D-Zn-Al-Cl	Zn-Al-CO ₃	D-Zn-Al-CO ₃
Al	1,14	1,14	1,14	1,14
Zn	1,48	1,48	1,48	1,48
O	-0,86	-0,86	-0,86	-0,86
H	0,35	0,38	0,38	0,38
Cl	-0,43	-0,58	-	-
O_{H₂O}	-0,67	-	-0,67	-
H_{H₂O}	0,36	-	0,38	-
C	-	-	0,67	0,67
O_{CO₃²⁻}	-	-	-0,54	-0,54

Acredita-se que a mudança na estrutura eletrônica do Zn-Al-Cl ocorre próximo ao topo da banda de valência do material (Figura 41). Então, estas conclusões podem ser confirmadas ainda pelo cálculo do módulo quadrado da banda de valência, mostrado na Figura 42. Para materiais hidratados, o módulo quadrado da valência é dominado pela

contribuição dos orbitais moleculares dos grupos da lamela (Figura 42A). Para compostos desidratados, foi observado uma contribuição adicional dos orbitais do íon cloreto (Figura 42B). Este último resultado já vem sendo observado por outros cálculos *ab initio* realizados sem moléculas de água (TRAVE, 2002; XU, 2009). Isto significa que o D-Zn-Al-Cl reagindo com espécies ácidas (doadoras de prótons) poderá interagir com ambos as espécies, os grupos da lamela e os ânions cloreto, uma vez que a basicidade é proporcional a densidade de carga e o processo de transferência de carga ocorre via estados de fronteira. A presença de diferentes sítios ativos para o sólido básico pode afetar a seletividade da reação, quando o material atuar como catalisador e as propriedades de adsorção, favorecendo ou dificultando certas reações. Neste caso, muitas investigações podem ser afetadas quando o modelo utilizado não é capaz de descrever adequadamente a estrutura eletrônica do HDL e suas interações químicas. Parte dos resultados desta seção podem ser encontrado no artigo da referência COSTA, 2011.

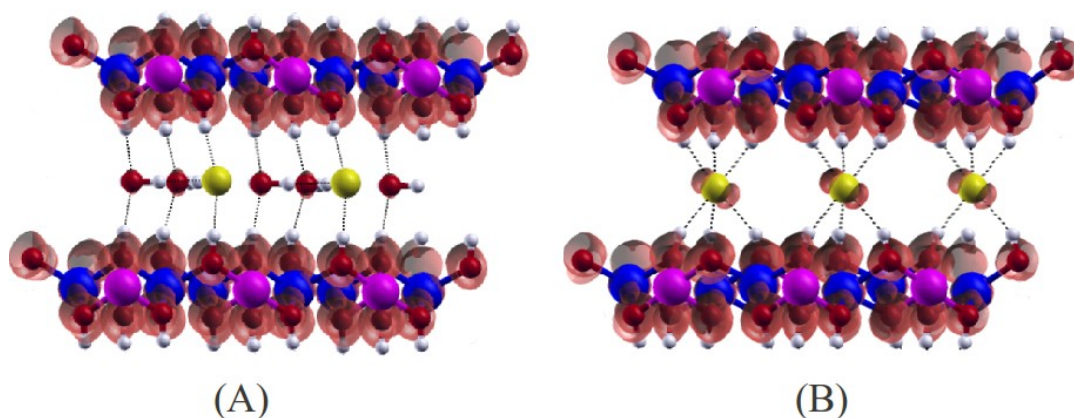


Figura 42 – Módulo quadrado dos orbitais de valência do (A) hidratado e (B) anidro Zn-Al-Cl. A superfície de isodensidade é de 0,001 elétrons/Bohr³ em ambos os casos.

5. 5. ANÁLISE ESTRUTURAL E ENERGÉTICA DE HDL OBTIDOS POR TROCA-IÔNICA

5. 5. 1. Análise estrutural

A água potável contém muitos íons, que são facilmente absorvidos pelas células. Muitos deles são benéficos e essenciais para a vida, tais como K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} . Outros, como o F^- , Cl^- , Br^- e NO_3^- , podem ser benéficos ou prejudiciais para a saúde humana ou animal, dependendo de suas concentrações na água potável.

Uma baixa dose de flúor é útil para inibir a cárie dentária. No entanto, seu excesso causa intoxicação, sendo responsável por uma doença conhecida como fluorose, resultantes da acumulação desse íon nos ossos e dentes. A elevada quantidade de cloreto favorece a formação de subprodutos cancerígenos como os trihalometanos, ácidos haloacéticos e outros (BULL, 1995, MEYER, 1994). Íons brometo não são prejudiciais à saúde humana, mas eles podem ser oxidados à bromato, que é classificado como um possível agente carcinogênico (BONACQUISTI, 2006). Os níveis elevados de íons nitrato são um risco à saúde, especialmente para as crianças, pois eles podem causar a síndrome do bebê azul ou metahemoglobinemia (KNOBELOCH, 2000, WARD, 2005), ou podem ser convertidas em uma classe de compostos conhecidos como nitrosaminas, que são cancerígenos.

Por todas as razões acima citadas, a determinação e a redução dos níveis destes ânions perigosas na água potável têm recebido atenção considerável. Hoje em dia, as principais tecnologias para remover espécies carregadas são baseadas na em carvão ativado, alumina ativada e resinas de troca iônica (GU, 2004). No entanto, devido à dificuldade e gastos envolvidos na sua regeneração, as argilas estão sendo consideradas adsorventes alternativos de baixo custo, desde que muitas delas podem ser facilmente preparadas e regeneradas. Neste sentido, os HDL se destacam por ser um dos poucos minerais argilosos, com significativa e permanente capacidade de troca iônica.

As propriedades e aplicações originadas da capacidade de troca-iônica dos HDL podem ser realçadas conhecendo-se os fatores que a influenciam. As simulações com cálculos quânticos podem auxiliar nessas investigações, através da avaliação das orientações

preferidas energeticamente pelas espécies intercaladas e assistindo na interpretação de experimentos. As simulações permitem investigar também as interações que controlam a capacidade de troca-iônica dos HDL. A maioria dos estudos DFT de troca iônica disponíveis na literatura, foram realizadas com minerais anidro (TRAVE, 2002, LI, 2006, XU, 2009). Sabendo-se agora, que as moléculas de água influenciam a dinâmica e a estabilidade da espécies intercaladas (HOU, 2003, COSTA, 2011), e que sua falta leva a resultados de energia de interação subestimados, devem-se realizar estudos de revisão, representando mais realisticamente o comportamento das espécies no interior das lamelas.

Nesta seção, foi investigado a reação de troca-iônica nos hidróxidos duplos lamelares. Para este estudo a hidrotalcita $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2Cl_{1/3} \cdot 2/3H_2O$, abreviada por Zn-Al-Cl, foi escolhida como precursora para as demais substituições. O íon Cl^- foi substituído por F^- , Br^- , OH^- , CO_3^{2-} e NO_3^- , que são os contra-íons mais comuns. A escolha do HDL Zn-Al-Cl como um precursor, se fez devido aos cálculos *ab initio* reproduzirem sua estrutura e propriedades com uma precisão razoável, como foi mostrado nas seções anteriores (COSTA, 2010, COSTA, 2011), além do ânion cloreto poderem ser facilmente deslocados.

A capacidade de troca foi avaliada substituindo-se o íon Cl^- do HDL Zn-Al-Cl por F^- , Br^- , OH^- , CO_3^{2-} e NO_3^- , produzindo um novo material, de composição Zn-Al-X, onde X é o ânion intercalado. Para cada substituição, realizou-se uma nova otimização de estrutura, a fim de determinar a configuração mais estável dos ânions no interior do HDL. A fórmula química que representa estes minerais e as super-células utilizadas em cada cálculo são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Fórmulas química e as super-célula utilizados em cada simulação de troca-iônica.

Ânion	Fórmula química	Abreviação	super-célula
Cl^-	$Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2Cl_{1/3} \cdot 2/3H_2O$	Zn-Al-Cl	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
F^-	$Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2F_{1/3} \cdot 2/3H_2O$	Zn-Al-F	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
Br^-	$Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2Br_{1/3} \cdot 2/3H_2O$	Zn-Al-Br	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
OH^-	$Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(OH)_{1/3} \cdot 2/3H_2O$	Zn-Al-OH	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
CO_3^{2-}	$Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(CO_3)_{1/6} \cdot 2/3H_2O$	Zn-Al- CO_3	$(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
NO_3^-	$Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(NO_3)_{1/3} \cdot 2/3H_2O$	Zn-Al- NO_3	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
NO_3^-	$Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(NO_3)_{1/3}$	D-Zn-Al- NO_3	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$

Em um HDL Zn-Al-Cl, os átomos de oxigênio das moléculas de água intercaladas e os ânions Cl⁻ têm preferência por ocupar um mesmo tipo de sítio no interior das lamelas. Ambos são localizados próximo ao grupo OH das lamelas. Nessa conformação, os ânions Cl⁻ interagem por ligações de hidrogênio com moléculas de água interlamelar e os grupos OH das lamelas adjacentes: Cl...HOH e HO-(Zn, Al)-OH...Cl...HO-(Zn, Al)-OH, respectivamente.

Quando o ânion Cl⁻ foi substituído por F⁻, OH⁻ e Br⁻, não foi observada nenhuma mudança significativa na estrutura lamelar dos compostos. Isso aconteceu porque os ânions são muito semelhantes. Além disso, as ligações de hidrogênio são direcionais, e o ânion introduzido não poderia ocupar uma posição muito diferente da inicial, para que as interações fossem mantidas. Sem falar que a migração para um novo sítio é obstruída pelas moléculas de água da vizinhança. A alteração mais frequente está relacionada com a variação do parâmetro *c*.

A distância interlamelar é um importante parâmetro para os HDL, e ele pode ser determinado experimentalmente por DRX através da reflexão basal, (00*l*) (THOMAS, 2006). Seria esperado no processo de troca-iônica que os HDL mais hidratados ou com contra-íon de maiores volumes, apresentassem uma expansão da região interlamelar mais acentuada. Neste estudo, todos os HDL foram construídos com quantidades proporcionais de moléculas de água, o que deixaria a variação do espaçamento basal função apenas do ânion intercalado. Os íons F⁻, OH⁻, Cl⁻ e Br⁻ apresentam raios iônicos iguais a 1,33, 1,33, 1,81 e 1,96 Å (MARCUS, 1991), respectivamente, e seus parâmetros de rede basais calculados formam de: 22,24; 22,70; 23,47 e 23,76 Å (Tabela 15).

Tabela 15 – Parâmetros de rede de rede basais, experimentais e calculados, para HDL obtidos por troca-iônica.

HDL	<i>c</i> _(exp.)	<i>c</i> _(calc.)
Zn-Al-Cl	23,25 ^a	23,47
Zn-Al-F	22,89 ^a	22,24
Zn-Al-Br	22,78 ^a	22,70
Zn-Al-OH	23,37 ^a	23,76
Zn-Al-CO ₃	22,74 ^b	22,67
Zn-Al-NO ₃	26,79 ^c	26,81
D-Zn-Al-NO ₃	22,20 ^d	22,61

a – ISRAELI, 2000, *b* – RADHA, 2007, *c* – LV, 2009 e *d* – JOHNSON, 2002.

Ânions de reduzidas dimensões, tais como F^- e o OH^- interagem mais fortemente com os sítios positivos da lamela que os ânions mais volumosos, como o Cl^- e o Br^- . O íon OH^- está paralelo as lamelas e esta conformação também é favorável porque ele é muito semelhante ao das moléculas de água intercaladas, o que faz com que o seu arranjo interlamelar seja ainda mais compacto, como foi reportado por Israëli (ISRAËLI, 2000). Existe um bom acordo entre os valores experimentais e calculados, como foi mostrado na Tabela 15, os desvios observados são devido provavelmente a diferença na quantidade de moléculas de água presentes na região interlamelar do HDL calculado com relação a experimental.

Quando as espécies NO_3^- e CO_3^{2-} estão presentes como íons livres em solução, eles exibem uma geometria trigonal plana com simetria D_{3h} . Em geral, para os ânions com esta simetria, as ligações de hidrogênio são maximizadas quando os sites prismáticos são ocupados (THOMAS, 2006). Assim, eles foram colocados inicialmente nesse tipo de site e orientados com seu plano molecular paralelo às lamelas.

Embora a simetria desses íons sejam idênticas em solução, os seus comportamentos como ânions interlamelar nos HDL é muito diferente. Isso indica que eles não são uniformemente influenciados pelas interações com as moléculas de água co-intercaladas ou com os grupos OH das lamelas. Cada um destes ânions foram discutidos em detalhes abaixo.

Após o processo de otimização, o ânion carbonato mantém-se paralelo às lamelas. Essa configuração é energeticamente mais favorável, pois os três átomos de oxigênio do CO_3^{2-} podem interagir bem com os grupos hidroxila da lamela por ligações de hidrogênio. Essa orientação também maximiza a interação eletrostática entre o ânion e as lamelas, desde que a distância lamelar foi comprimida em relação ao HDL Zn-Al-Cl. Foi observado uma diminuição de cerca de 1Å no parâmetro c da célula, e o Zn-Al- CO_3 passa a apresentar uma das estruturas mais compactas, com $c = 22,67 \text{ \AA}$ (Tabela 15). Todos esses fatores ajudam a explicar a alta afinidade do ânion carbonato pelos HDL e a dificuldade de removê-lo da estrutura.

Para o Zn-Al-Cl e o Zn-Al- CO_3 , observou-se que os ânions interlamelares e as moléculas de água tendem a formar um filme entre as lamelas. No entanto, para construir o Zn-Al- NO_3 , não foi possível adotar a mesma distribuição na região interlamelar. Dentro do HDL, os átomos de oxigênio das espécies intercaladas, bem como os da molécula de água, ocupam o mesmo sítio. Essa posição frequentemente ocupada pelas espécies intercaladas é gerada quando os grupos hidroxila da lamela superior e inferior a região interlamelar são

colineares, devido ao politipo ser $3R_1$.

Numa super-célula $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, existem três sítios prismáticos que podem ser ocupados. No entanto, para o HDL $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(NO_3)_{1/3} \cdot 2/3H_2O$, as espécies intercaladas precisam ocupar cinco sítios, três para os átomos de oxigênio do íon NO_3^- e mais dois, um para cada átomo de oxigênio da molécula de água. Assim, o HDL Zn-Al- NO_3 , haverá sempre mais espécies intercaladas do que sítios atômicos para acomodá-los. Esse problema do número insuficiente de sítios interlamelares irá permanecer ainda que se escolha super-células maiores, como $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ou mais. Assim, para simular este mineral, o íon NO_3^- e as moléculas de água, foram orientadas com seus plano moleculares paralelos às lamelas, como foi feito para o carbonato. No entanto, só o ânion foi colocado no sítio prismático, as moléculas de água passam a ocupar posições vizinhas.

Ao contrário do carbonato, a relaxação estrutural mostrou que o HDL Zn-Al- NO_3 tem um parâmetro de rede c igual a 26,81Å, o qual é compatível com o valor observado de 26,79Å (LV, 2009), mas é muito maior do que o valor que se esperaria para um HDL intercalado com um ânion de simetria D_{3h} (Tabela 15). A orientação do íon nitrato, que corresponde a configuração de menor energia tem o plano molecular do íon nitrato inclinado ao parâmetro c , estando de acordo com algumas propostas da literatura (TRAN, 2008; XU, 2001). O ânion inclinado na região interlamelar provoca o aumento do parâmetro de rede c . Esta configuração pode ter sido favorecida pela competição entre as moléculas de água e os ânion pelos sítios atômicos que maximizam as ligações de hidrogênio. Como consequência, o ânion nitrato foi deslocado de sua posição inicial.

Assim, as interações intermoleculares e o grau de hidratação do HDL, ditam a orientação das espécies intercaladas. A desorção de moléculas de água, pode promover a difusão dos ânions, que podem passar a ocupar novos sítios ou novas orientações no interior dos HDL, com já foi reportado na literatura (COSTA, 2011; JOBBAGY, 2010; HOU, 2002B; HOU, 2003; PRASANNA, 2009; THOMAS, 2007).

As investigações teóricas realizadas com o Zn-Al- NO_3 anidro, ou D-Zn-Al- NO_3 , mostram que a orientação preferencial do íon NO_3^- , nesta condição, é paralelo às lamelas (XU, 2009). Assim, para complementar a investigação, aqui também foi realizado cálculos com o HDL D-Zn-Al- NO_3 . Sem as moléculas de água, a orientação de mais baixa energia corresponde a orientação paralela do íon nitrato, semelhante ao que foi observado para Zn-Al- CO_3 . Esta orientação permite que o parâmetro c diminua até o valor de 22,61Å, estando de

acordo com os resultados experimentais de Joggágy *et al.* (Joggágy, 2010) e Wegrzyn *et al.* (Wegrzyn, 2010), que têm reportado um parâmetro c para o HDL D-Zn-Al-NO₃ entre 21,6-22,8Å. Estes resultados indicam que a orientação dos ânions interlamelares e as moléculas de água, desempenham um papel importante na sua seletividade de troca-iônica. Assim, quando o grau de hidratação do HDL não é considerado, algumas conclusões enganosas podem ser obtidas sobre essa propriedade.

No Zn-Al-NO₃, assim como no HDL Zn-Al-CO₃, as ligações de hidrogênio e as interações eletrostáticas induzem o efeito batocrômico nas frequências de estiramento, que se deslocam para valores mais baixos, ao mesmo tempo que sofrem um aumento pronunciado em sua intensidade de absorção. As mesmas interações são responsáveis pela diminuição da simetria dos ânions, e por conseguinte, algumas bandas são desdobradas, como foi mostrado na Tabela 16.

Tabela 16 – Modos de vibração dos íons CO₃²⁻ e NO₃⁻, em solução e intercalados em compostos tipo-hidrotalcita.

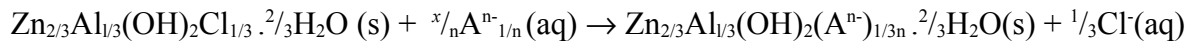
Modo	CO ₃ ²⁻			NO ₃ ⁻		
	Exp. ^a		Calc.	Exp. ^a		Calc.
	Solução	HDL	HDL	Solução	HDL	HDL
n _s (X-O)	1415	1400 e 1365	1416 e 1313	1350	1360	1460 e 1243
n _{as} (X-O)	-	1012	1036	-	-	1024
g(X-O-X)	880	870	870	830	827	811
d(X-O-X)	680	667	641 e 549	680	667	706 e 679

* - X = C ou N, a – KLOPROGGE, 2002

A Tabela 16, mostra uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados para o HDL Zn-Al-CO₃, e um desvio mais expressivo para o HDL Zn-Al-NO₃. Essa diferença ocorre porque os espectros experimentais na região do infravermelho dos compostos tipo-hidrotalcita são formados por um conjunto complexo de bandas sobrepostas, e comumente as amostras apresentam algum grau de contaminação por CO₂, que encobrem várias bandas, assim o desdobramento indicado nos cálculos só pode ser observado experimentalmente após uma análise de deconvolução, como já foi realizado em HDL de outras composições (CHISEM, 1994; FROST, 2005; BRITTO, 2010).

5. 5. 2. Análise termodinâmica

As propriedades do HDL foram estudadas, a fim de compreender o processo de remoção de espécies tóxicas aniônicas provenientes de sistemas aquosos. A incorporação de diferentes espécies deve ser investigada, considerando o saldo entre as forças que o ânion experimenta no interior do HDL e aquela observada em solução aquosa. Assim, as energias de troca-iônica para os sistemas estudados foram calculadas considerando a seguinte reação:

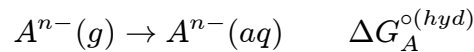


onde, A^{n-} representa uma espécie iônica F^{-} , Br^{-} , OH^{-} , CO_3^{2-} ou NO_3^{-} , que pode substituir o íon Cl^{-} .

A energia livre de Gibbs foi calculada usando a seguinte equação:

$$\Delta G = \left[\left(G_{\text{Zn-Al-X}_n} + nG_{\text{Cl}^{-}}^{(\text{aq})} \right) - n * G_{\text{Zn-Al-Cl}} + nG_{\text{X}^{-}}^{(\text{aq})} \right] / N_{\text{Zn+Al}}$$

onde, $G_{\text{Zn-Al-X}_n}$ e $G_{\text{Zn-Al-Cl}}$ são as energias livre de Gibbs calculada para os HDL Zn-Al-X e Zn-Al-Cl, respectivamente. $G_{\text{Cl}^{-}}^{(\text{aq})}$ e $G_{\text{X}^{-}}^{(\text{aq})}$ são as energias livre de Gibbs para esses ânion em solução aquosa, e este termo foi calculado considerando-se a reação:



Então: $G_A^{(\text{aq})} = \left(G_A^{(\text{g})} + \Delta G_A^{\circ(\text{hyd})} \right)$.

onde $G_A^{(\text{g})}$ é a energia livre de Gibbs do ânion A em fase gasosa e $\Delta G_A^{\circ(\text{hyd})}$ é a energia livre de Gibbs padrão de formação do íon hidratado a partir do seu estado gasoso, que foram obtidos a partir de medições experimentais reportadas por Lide (LIDE, 2003). Por se tratar de sistemas carregados, o valor de $G_A^{(\text{g})}$ foi obtido por cálculos DFT realizados com aproximação

de Makov-Payne.

A análise termodinâmica foi calculada e os resultados foram apresentados na Tabela 17. Os valores negativos de ΔG indicam a espontaneidade da incorporação do ânion no HDL. As reações espontâneas têm um valor de ΔH negativo, sugerindo que a troca aniônica para estes ânions têm natureza exotérmica, enquanto outros apresentam uma natureza endotérmica. Estes resultados mostraram que a reação de troca é governada pelo efeitos entálpicos.

Tabela 17- Estudo termodinâmico da reação de troca-iônica usando o HDL Zn-Al-Cl como precursor. A entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs foram calculados a 298,15K (kJ/mol).

Ânion	T Δ S	ΔH	ΔG
Cl ⁻ → NO ₃ ⁻	20,48	71,35	50,87
Cl ⁻ → Br ⁻	-8,25	7,31	15,56
Cl ⁻	0,00	0,00	0,00
Cl ⁻ → F ⁻	8,69	-22,96	-31,65
Cl ⁻ → OH ⁻	22,26	-21,59	-43,85
Cl ⁻ → CO ₃ ²⁻	19,34	-45,77	-65,12

A Tabela 17 mostrou que a elevada interação eletrostática e a ligação de hidrogênio produz um efeito estabilizador que contribui para a permanência do ânion na estrutura lamelar. Então, organizando os ânions por sua tendência de permanecer no interior da lamela observa-se: CO₃²⁻ > OH⁻ > F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NO₃⁻, que é a mesma escala de seletividade determinada experimentalmente por Myiata (MYAITA, 1983; XU, 2009; ISRAELI, 2000).

No mecanismo topotático adotado aqui, a troca-iônica ocorre em uma única etapa, na qual um ânion é substituído por outro mais favorável. Visto que os ânions estão envolvidos em interação eletrostática e ligações de hidrogênio, quanto menor for a intensidade deles mais susceptível o íon estará a substituição. Neste contexto, a capacidade de troca-iônica também foi avaliada através do cálculo de diferença de densidade de carga, mostrada na Figura 43, que foi obtida através da seguinte equação:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{HDL-A} - [\rho(\vec{r})_{HDL} + \rho(\vec{r})_A]$$

onde, $\rho(\vec{r})_{HDL-A}$ é a densidade do HDL intercalado com o ânion A^n , $\rho(\vec{r})_{HDL}$ é a densidade da estrutura lamelar acrescido da contribuição das moléculas de água e $\rho(\vec{r})_A$ é a densidade do ânion A^n . Esta equação difere da anterior, pois aqui não é avaliado todas as interações existentes no HDL, mas somente a relação entre os ânion intercalado e a sua vizinhança, ou seja, medisse o quanto o íon altera a distribuição de densidade de carga do material.

Na Figura 43 as imagens foram ordenadas em sequência crescente do aumento da interação eletrostática e de hidrogênio entre o ânion e a sua vizinhança. Como esperado, os ânions divalentes, apresentam maior afinidade pela região interlamelar dos HDL do que os ânions monovalentes. Entre os ânions monovalentes, os mais fortemente ligados são aqueles com o menor raio iônico que resultam em uma diminuição da distância entre as lamelas do hidróxido, levando a um aumento da interação eletrostática.

Estudos semelhantes podem ser realizados para diversos ânion, visando selecionar o HDL precursor mais apropriado para uma dada reação e assim promover novas funcionalizações para o material.

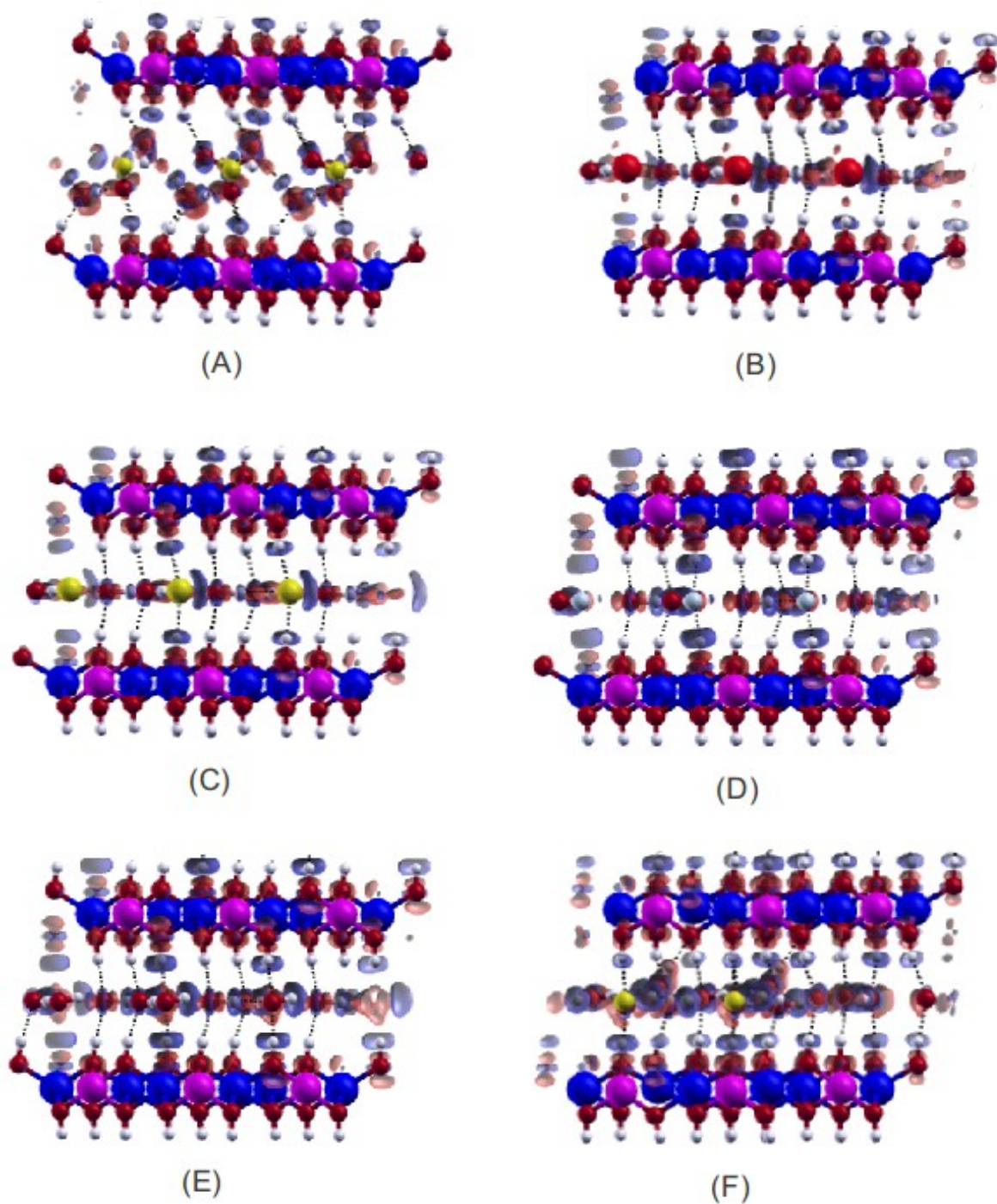


Figura 43 – Diferença de densidade de carga resultante da substituição dos ânions intercalados. (A) NO₃⁻, (B) Br⁻, (C) Cl⁻, (D) F⁻, (E) OH⁻ e (F) CO₃²⁻.

5. 6. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE CÁTIOS NA FORMAÇÃO DAS HIDROTALCITAS

A fração molar entre os cátions M^{2+} e M^{3+} , pode variar em uma larga faixa entre $0,17 < x < 0,44$. Apesar disto, as rotas sintéticas mais comuns levam, normalmente, somente à duas razões M^{2+}/M^{3+} , que são a 2:1 e a 3:1. Para justificar esta frequente ocorrência, foi proposto que os octaédros formados por cátions trivalente $[Al(OH)_6]$ deveriam evitar outros cátions M^{3+} , como primeiros vizinhos, de modo tal que seria possível supor a existência de uma distribuição ordenados dos cátions nas lamelas, como foi feito nos cálculos das seções anteriores.

Apesar desta aproximação parecer razoável e consistentes com vários experimentos (CALLE, 2003; GENIN 2004, 2005 e 2008; SIDERIS, 2008; SIMON, 2003), é importante verificar a influência do aumento da concentração de M^{3+} nas formação dos compostos tipo-hidrotalcita. Para isto foi analisado as propriedades estruturais e energética do HDL de composição Mg-Al- CO_3 em diferentes frações molares, mostradas na Tabela 18.

Tabela 18 – Fórmula molecular e super-células para as hidrotalcitas calculadas com diferentes fração molares.

x	Fórmula molecular	super-célula
0,2	$Mg_{8/10}Al_{2/10}(OH)_2(CO_3)_{1/10} \cdot \frac{3}{10}H_2O$	5×2
0,22	$Mg_{7/9}Al_{2/9}(OH)_2(CO_3)_{1/9} \cdot \frac{3}{9}H_2O$	3×3
0,25	$Mg_{6/8}Al_{2/8}(OH)_2(CO_3)_{1/8} \cdot \frac{3}{8}H_2O$	4×2
0,30	$Mg_{14/20}Al_{6/20}(OH)_2(CO_3)_{3/10} \cdot \frac{6}{20}H_2O$	$5\sqrt{2} \times \sqrt{2}$
0,33	$Mg_{4/6}Al_{2/6}(OH)_2(CO_3)_{1/6} \cdot \frac{4}{6}H_2O$	$2\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
0,40	$Mg_{8/10}Al_{2/10}(OH)_2(CO_3)_{1/10} \cdot \frac{3}{10}H_2O$	5×2
0,44	$Mg_{5/9}Al_{4/9}(OH)_2(CO_3)_{2/9} \cdot \frac{3}{9}H_2O$	3×3
0,50	$Mg_{2/4}Al_{2/4}(OH)_2(CO_3)_{1/4} \cdot \frac{2}{4}H_2O$	2×2
0,57	$Mg_{3/7}Al_{4/7}(OH)_2(CO_3)_{2/7} \cdot \frac{2}{7}H_2O$	$\sqrt{7} \times \sqrt{7}$
0,66	$Mg_{3/9}Al_{6/9}(OH)_2(CO_3)_{3/9} \cdot \frac{3}{9}H_2O$	3×3
0,86	$Mg_{1/7}Al_{6/7}(OH)_2(CO_3)_{3/7} \cdot \frac{1}{7}H_2O$	$\sqrt{7} \times \sqrt{7}$
0,88	$Mg_{1/9}Al_{8/9}(OH)_2(CO_3)_{4/9} \cdot \frac{2}{9}H_2O$	3×3

Os cálculos mostram que as modificações no parâmetro de rede a são tênues, mas que elas diminuem linearmente, com o aumento da concentração de alumínio nos HDL (Figura 44). Esta variação do parâmetro de rede a pode ser atribuído à substituição isomórfica dos cátions Mg^{2+} pelos cátions Al^{3+} na estrutura da hidrotalcita, uma vez que este parâmetro depende da natureza dos cátions que formam as lamelas. Como o raio iônico do Al^{3+} é ligeiramente menor do que o do cátion Mg^{2+} , apresentando uma diferença de $0,115\text{Å}$ (ARIZAGA, 2007), o valor do parâmetro de rede a varia com a relação $Al/(Al+Mg)$.

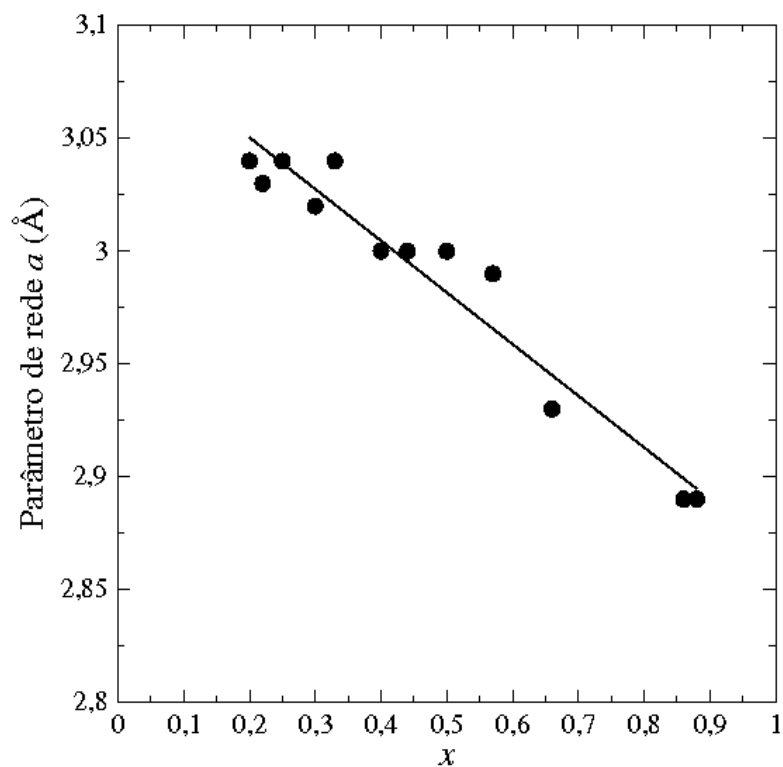


Figura 44 – Variação do parâmetro de rede a com a fração molar x .

Nos HDL, os grupos $M(OH)_6$ não são unidades octaédricas (O_h) regulares, pois sofrem distorções ao compor as estruturas lamelares devido fator de empacotamento. Do ponto de vista da geometria, várias distorções da simetria O_h são possíveis. Estes incluem: a distorção tetragonal ($O_h \Rightarrow D_{4h}$), a distorção trigonal ($O_h \Rightarrow D_{3d}$), a distorção rômbrica ($O_h \Rightarrow D_{2h}$) ou a distorção prismática ($O_h \Rightarrow D_{3h}$), como mostra a Figura 45.

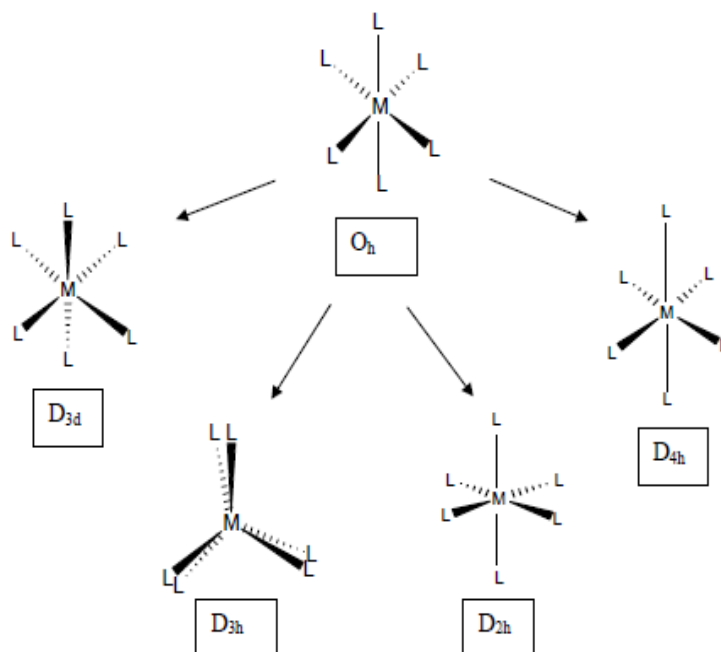


Figura 45 - Unidade octaédrica (O_h) regular e algumas das possíveis distorções que ela pode sofrer. M é o metal central e L é o ligante. A estrutura D_{3h} foi deslocada para que todos os seis ligantes são mostrados.

Nos HDL de composição Zn-Al e Mg-Al e $x < 0,40$, observa-se uma compressão tal que o eixo de ordem três é preservado. Nesse caso, as unidades $M(OH)_6$ se apresentam com a simetria D_{3d} (trigonal anti-prisma) (DUAN, 2004), levando a uma distância M...M média, em torno de 3,00-3,04 Å (Figura 44), ao mesmo tempo que o ângulos das ligações O-M-O apresentando-se como 83,3° e 96,7°, em média, ao invés de uma regular 90°, esperado para os octaédricos regulares. Já os HDL de Zn-Al e Mg-Al e $x > 0,40$, as distorções são mais pronunciadas, a distância média M...M passa a ser 2,98 Å e os ângulos O-M-O, 86,0° e 94,5°. Os ângulos foram medidos como ilustra a Figura 46.

Os espaçamento entre as lamelas varia com a composição, a quantidade de moléculas de água, o tamanho do ânion intercalado e da orientação das espécies na região interlamelar. A Figura 47, mostra a variação do parâmetro de rede c com relação a diferentes frações molares x . Os resultados indicam que os HDL se comportam de maneira distinta entre as regiões de $x = [0,2 - 0,40]$ e $x = [0,44 - 0,89]$.

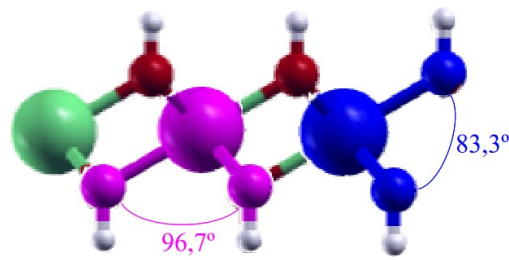


Figura 46 – Ilustração dos ângulos medidos nos compostos lamelares.

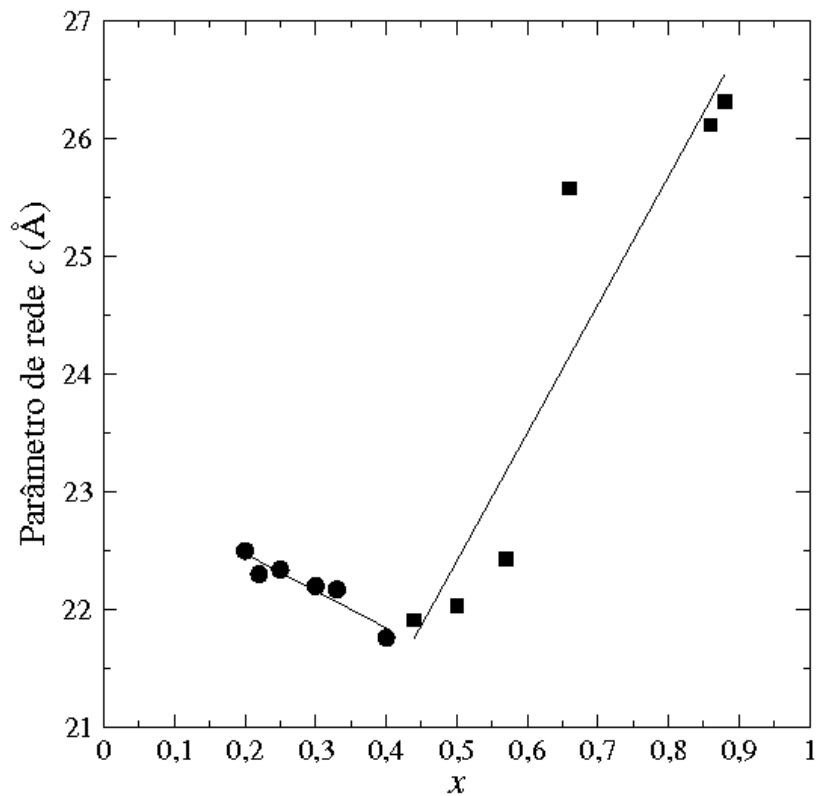


Figura 47 – Variação do parâmetro de rede basal com a fração molar x .

Para os HDL como $x < 0,40$, os ânions carbonato são posicionados em paralelo as lamelas de modo que as hidroxilas das lamelas que o cercam possam interagir formando ligações de hidrogênio. O aumento da substituição isomórfica dos cátions Mg^{2+} por Al^{3+} , leva a um aumento da densidade de carga e por consequência, o parâmetro de rede basal decresce

devido ao crescimento das forças Coulombianas atrativas entre as lamelas positivas e a região interlamelar.

Deve-se observar que para $x < 0,40$, as super-células podem ser construídas de modo a preservar a distribuição dos cátions Al^{3+} sugerida nas seções anteriores, isto é, cada grupo $Al(OH)_6$ tem apenas cátions divalentes como seus primeiros vizinhos. Essa disposição dos cátions, faz com que haja uma distribuição mais homogênea das cargas na lamela. Ao contrário, para $x < 0,40$, há uma maior concentração de cargas em certas regiões da lamela, alterando o comportamento das espécies intercaladas. Neste caso, tanto as moléculas de água, quanto os íons carbonato passam da posição paralela à inclinada, para $0,40 < x < 0,6$. Então, o aumento do parâmetro de rede basal passa a ser observado com o aumento de x até chegar a posição perpendicular com $x < 0,66$.

Em alta concentração de Al^{3+} , $x > 0,66$, os HDL intercalados com íons carbonatos passam a apresentar características semelhantes aos HDL intercalados com íons nitrato (seção anterior). Isso ocorre devido a reação do íons carbonatos com as moléculas de água, que levam a formação de íons bicarbonato e grupos hidroxila.



Assim, o aumento abrupto do parâmetro de rede basal se deve a orientação perpendicular dos íons bicarbonatos e a orientação inclinada das moléculas de água. Como acontece nos HDL- NO_3 , o aumento do parâmetro de rede basal, acompanhado pela presença de ânions de compensação monovalentes, não favorecem as interações interlamelares, tornando estes compostos menos estáveis. Por conseguinte, não é esperada a formação de compostos Mg-Al- CO_3 com $x > 0,66$, espontaneamente, à temperatura ambiente, como mostra a Tabela 19.

A Tabela 19, indica que a energia de formação dos HDL com diferentes frações molares é governada pela contribuição entálpica. Nesse caso, as interações adicionais que resultam do aumento do grau de hidratação dos materiais pode influenciar a sua estabilidade e por isto as considerações a respeito da energia de formação dos materiais é feita considerando-se a quantidade de moléculas de água presente, uma vez que este estudo não mantém esta variável constante, como foi feito nas seções anteriores.

Tabela 19 – Entropia, entalpia e energia livre de Gibbs de formação em kJ/mol, para as hidrotalcitas calculadas com diferentes fração molares (x) e grau de hidratação (m).

x	m	T Δ S	Δ H	Δ G
0,20	0,20	-0,74	-2,16	-1,41
0,22	0,33	-1,11	-12,86	-11,75
0,25	0,38	-0,51	-8,70	-8,20
0,30	0,30	2,88	-7,38	-10,26
0,33	0,66	-0,08	-13,93	-13,85
0,40	0,30	1,62	-18,55	-20,17
0,44	0,33	1,53	-17,96	-19,50
0,50	0,25	0,51	-21,82	-22,33
0,57	0,28	-0,35	-6,02	-5,07
0,66	0,11	0,68	-6,35	-7,02
0,86	0,14	-1,58	2,79	4,37
0,88	0,22	-1,57	2,84	4,41

O resultados indicam que existe a possibilidade de se formar HDL Mg-Al-CO₃ com $x < 0,66$ e diferentes grau de hidratação à temperatura ambiente. Para valores de $0,20 < x < 0,5$, o aumento dos cátions Al³⁺ na estrutura lamelar, auxilia no ganho de estabilidade, ao contrário, valores de $x > 0,50$ tornam-se mais instáveis devido ao aumento de cátions trivalentes. Estes resultados indicam que, de fato, é termodinamicamente mais favorável ter as unidades Al(OH)₆ afastadas, mas a frequente observação das frações $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{3}$, pelos experimentos, só poderiam ser justificadas por questões cinéticas. Novas rotas sintéticas podem auxiliar na preparação de compostos mais diversificados.

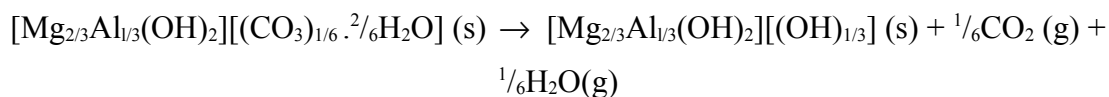
5. 7. INVESTIGAÇÃO *AB INITIO* DOS PRODUTOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE HIDROTALCITA, EM CONDIÇÕES BRANDAS DE CALCINAÇÃO.

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

Durante o processo de decomposição, uma série de intermediários são formados, e cada um deles apresenta uma estrutura específica e um comportamento frente o processo de reidratação. Um melhor entendimento destas fases e o mecanismo de decomposição térmica desses materiais são necessários porque as propriedades catalíticas podem ser fortemente influenciadas pelas modificações estruturais dos catalisadores e de seus suportes.

Entretanto, o mecanismo de reação em cada etapa ainda é motivo de debate na literatura. Os principais trabalhos apresentam experimentos como a análise termogravimétrica (TG), espectroscopia na região do infravermelha (IV) e difração de raios X (DRX), mas não há consenso sobre a interpretação dos resultados.

Segundo Kanezaki (KANEZAKI, 1998a, 1998b e 1998c), a primeira perda de peso observada na TG se deve a liberação de gás CO₂ que é formado na reação entre os íons carbonatos e as moléculas de água intercaladas, segundo a equação:

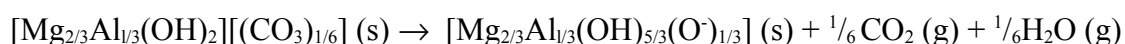


Neste caso, a carga do HDL passa a ser contrabalanceada por íons hidroxila, enquanto o CO₂ e a H₂O são liberados do interior das lamelas. A segunda perda de peso observada na TG estaria relacionada com a remoção dos íons OH⁻, na forma de H₂O.

Contradizendo esta proposta Rives (RIVES, 1999), Stanimirova *et al.* (STANIMIROVA, 1999) e Vaysse *et al.* (VAYSSE, 2002), em trabalhos independentes, sugeriram que a primeira etapa da decomposição térmica dos compostos tipo-hidrotalcita está

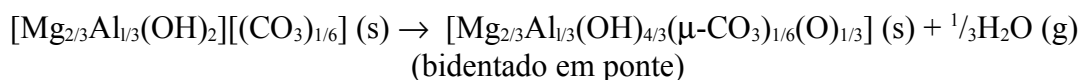
relacionada com a perda das moléculas de água intercalada, mas cada autor propõe um modelo para justificar a segunda perda de peso observada na TG.

Na hipótese de Rives (RIVES, 1999), o íon carbonato, de um HDL desidratado tenderia a reagir com algumas hidroxilas da lamela, levando há perda simultânea de gás CO₂ e H₂O, conforme a equação:



Assim, a hidroxila doa prótons para o íon carbonato gerando dióxido de carbono e moléculas de água, ficando um sítio da lamela com carga negativa sob o átomo de oxigênio.

Em oposição as propostas anteriores, Stanimirova *et al.* (STANIMIROVA, 1999) e Vaysse *et al.* (VAYSSE, 2002), argumentaram que se após a desidratação do HDL, ocorrer a decarbonatação total do composto, toda a estrutura lamelar entraria em colapso. Assim, para a segunda etapa, Stanimirova *et al.* sugeriu a existência de um intermediário, no qual o íon carbonato estaria bidentado à estrutura lamelar, enquanto Vaysse *et al.* também propõe a inserção do íon carbonato à lamela, porém de forma monodentada.



Visto que a estrutura e a atividade dos óxidos mistos está fortemente relacionada com o tratamento térmico aplicado, faz-se necessário um entendimento do processo que leva a um catalisador ativo. Com a demanda de conhecimento detalhado sobre as modificações estruturais ocorridas durante o tratamento térmico dos HDL, pretende-se estudar, nesta seção, o mecanismo de reação da decomposição térmica destes materiais, em condições brandas de calcinação (25-350°C), investigando-se as principais propostas da literatura. Para tanto, foram realizadas simulações de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e cálculos para determinar a temperatura de decomposição, a fim de auxiliar na interpretação e atribuições dos dados experimentos. As simulações foram realizadas com a hidrotalcita de composição: Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)₂(CO₃)_{1/6} .4/6H₂O.

Para iniciar a avaliação do tratamento térmico dos HDL a estrutura do mineral de composição $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 4/6\text{H}_2\text{O}$ foi construída para ser precursora comum da investigação de todas as propostas de decomposição. A estrutura e as propriedades do $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 4/6\text{H}_2\text{O}$, ou simplesmente HDL Mg-Al- CO_3 , à temperatura ambiente, foi estudado anteriormente, na seção 5.3. e os detalhes deste material também podem ser vistos no artigo de Costa *et al.* de 2010. Resumidamente, a sua estrutura otimizada pode ser descrito como uma lamela de hidróxidos positivamente carregada, que está separada da sua adjacente por uma região contendo ânions carbonato e moléculas de água. As camadas foram empilhadas uma em cima da outra, de modo que sua sequência de empilhamento correspondesse ao politipo $3R_1$. Os parâmetros de rede calculados foram $a = 3,04$ e $c/3 = 7,55$, e estes dados estão em bom acordo com o valores observado experimentalmente, que reportam: $a = 3,04 \text{ \AA}$ e $c = 7,59 \text{ \AA}$ (BELLOTO, 1996; THOMAS, 1996).

É conhecido da literatura que a segunda perda de peso observada na análise térmica causa um decréscimo no parâmetro c do mineral. Experimentalmente, há uma variação do parâmetro $c/3$ de $7,6 \text{ \AA}$ para $6,6\text{-}6,4 \text{ \AA}$ (KANEZAKI, 1998a, 1998b e 1998c; RIVES, 1999; STANIMIROVA, 1999; THOMAS, 1996; VAYSSE, 2002). Essa transformação é normalmente acompanhada em análises de difração de raios X, sendo comum a todos os trabalhos relacionados com tratamento térmico da hidrotalcita, assim este dado pode ser utilizado para averiguar a consistência das propostas de mecanismo dos autores Kanezaki (KANEZAKI, 1998a, 1998b e 1998c), Rives (RIVES, 1999), Stanimirova *et al.* (STANIMIROVA, 1999) e Vaysse *et al.* (VAYSSE, 2002).

Foram construídas e otimizadas as estruturas resultantes da decomposição térmica respeitando-se a proposta de cada autor. Para o mecanismo de Kanezaki, construiu-se uma HDL intercalado com íon OH^- , entendendo-se que os gases de CO_2 , estariam desorvidos e portanto não precisariam ser considerados. A segunda estrutura foi preparada sem qualquer molécula na região interlamelar, mas parte das hidroxilas foram desprotonadas gerando óxidos aniônicos na estrutura lamelar, conforme foi proposto por Rives. Por fim, foram preparadas hidrotalcitas nas quais o íon carbonato é ligado a lamela de forma bidentada e monodentada, de acordo com os modelos de Stanimirova e Vaysse, respectivamente.

Os cálculos indicam que um HDL construído com as características propostas por Kanezaki apresentaria um parâmetro $c/3$ igual a $7,6 \text{ \AA}$. Esse modelo foi rejeitado, pois sua

estrutura se aproxima mais de um HDL intercalado com íon OH^- , que apresenta $c/3$ igual a 7,79-7,93 Å (seção 5. 5. 1.), do que da estrutura do intermediário da decomposição térmica, que apresentaria $c/3$ entre 6,6-6,4 Å. A proposta de Rives também não foi bem sucedida. A simulação mostrou que nas condições sugeridas pelo autor, a força de atração entre as bandas seria tão grande que levaria a um compressão do composto, o qual passaria a apresentar uma distância interlamelar de 4,4Å. Somente as propostas de Stanimirova e Vaysse exibem o parâmetro $c/3$ característico dos hidróxidos duplos lamelares tratados termicamente com temperatura em torno de 100-200°, assim as próximas análises serão restritas as estas duas propostas. Os DRX simulados apresentados na Figura 48, mostram resumidamente a diferença relativa entre as estruturas dos modelos estudados.

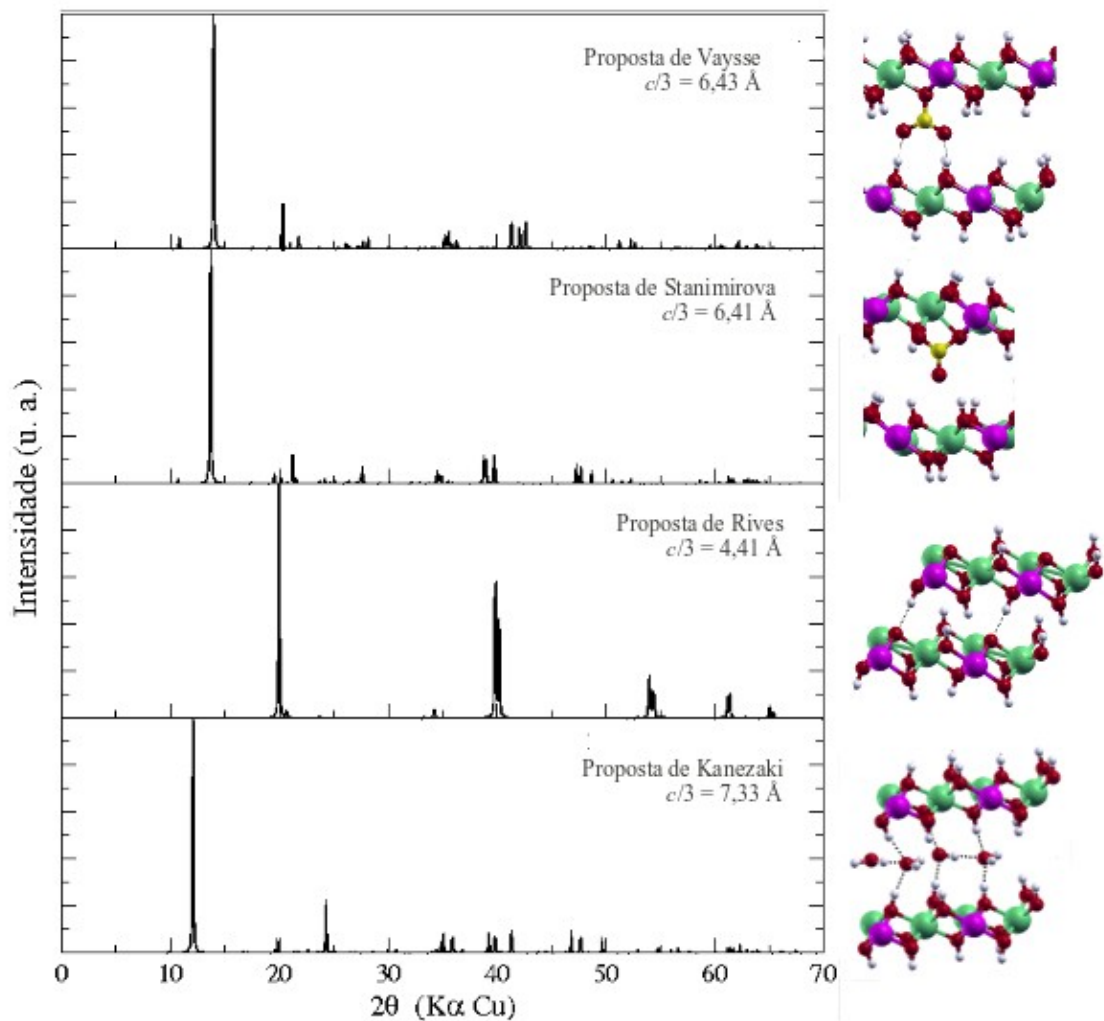
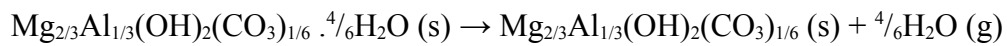


Figura 48 - Difração de raios X de pó simulado das estruturas propostas por diferentes autores a fim de explicar a segunda etapa da decomposição térmica dos HDL.

Como a taxa de desidroxilação do HDL é muito baixa à 300°C, espera-se que a estrutura lamelar seja mantida. Além disso, será considerado que as reações aconteçam de forma consecutiva e separadamente, seguindo a ordem: desidratação, desidroxilação parcial e inclusão do íon carbonato na estrutura lamelar. Desse modo, as complicações que são geradas pelo fato de haver reações simultâneas poderiam ser minimizadas durante as investigações.

A estrutura do Mg-Al-CO₃ é estável até uma determinada temperatura, logo depois, a estrutura desidratada, D-Mg-Al-CO₃, torna-se a forma mais estável deste mineral. O composto desidratado, D-Mg-Al-CO₃, foi construído através da remoção de moléculas de água da estrutura já otimizada do Mg-Al-CO₃, e procedendo-se uma nova otimização geométrica. A fim de avaliar a temperatura de conversão entre essas duas estruturas, foi analisada a variação da energia livre de Gibbs, associada com a reação de decomposição térmica do HDL (Figura 49).



$$\Delta G = [(G_{\text{D-HDL}} + 4 \cdot G_{\text{W}}) - G_{\text{HDL}}]/6$$

onde, G_{HDL} e $G_{\text{D-HDL}}$ são as energias livre de Gibbs do $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 4/6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6}$ e H_2O , respectivamente. A equação é dividida pelo número de cátions da célula.

Como pode ser visto na Figura 49, próximo a 180°C o HDL Mg-Al-CO₃ perde completamente suas moléculas de água intercalada. A estrutura lamelar do HDL não é destruída, mas o espaçamento basal diminui de $c/3 = 7,55\text{Å}$ para 6,95 Å. Assim, a remoção das moléculas de água intercaladas envolve a quebra parcial das ligações de hidrogênio existentes entre elas e as lamelas, e os ânions e moléculas de água, além de uma ligeira deformação da estrutura cristalina, similar ao que foi observado em outros HDL (COSTA, 2011).

Após a remoção das moléculas de água, a força de atração entre as lamelas e o ânion, prevalece sobre as ligações de hidrogênio. Eventualmente, essa interação pode levar a incorporação direta do ânion na estrutura lamelar, um modo de ligação conhecido como *grafting*. Dois mecanismos de incorporação são considerados. Um mecanismo envolve a incorporação monodentada do ânion carbonato e o outro modelo considera que o ânion

carbonato está bidentado à estrutura lamelar.

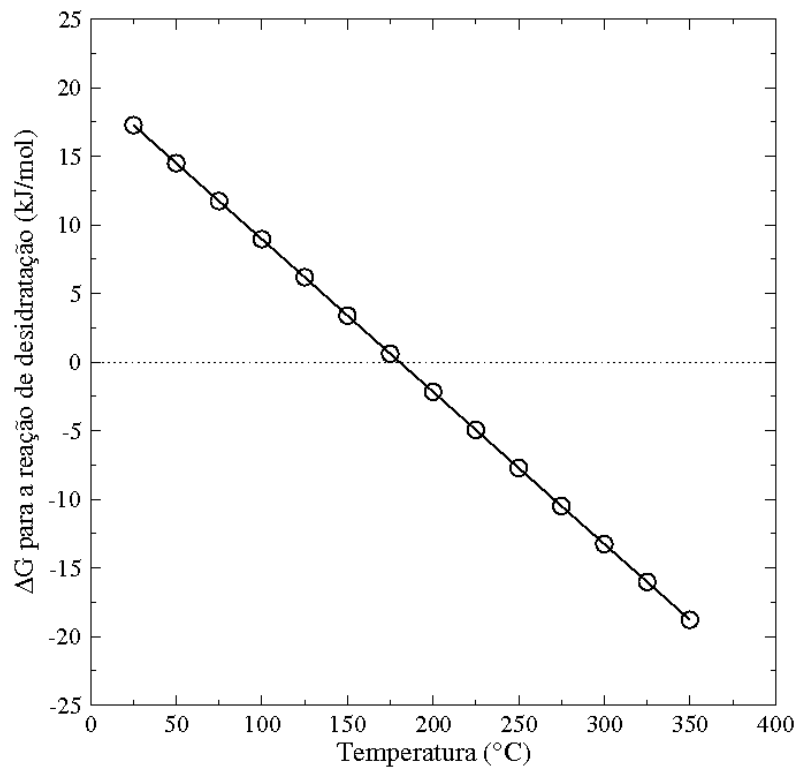
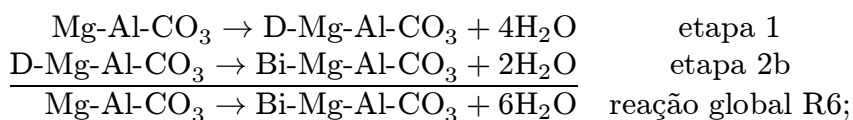
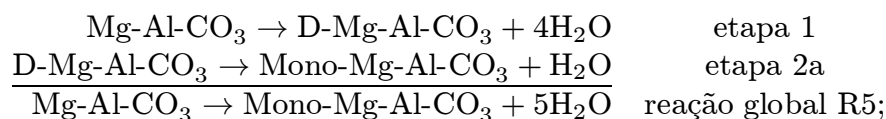


Figura 49 - Dependência entre a energia livre de Gibbs e a temperatura para obter a desidratação completa do Mg-Al-CO₃.

Um exame importante quando se compara mecanismos de uma reação é averiguar qual gera o produto termodinâmico e qual gera o produto cinético. O estudo do primeiro caso é possível avaliando a espontaneidade da reação, isto é, através da variação da energia livre de Gibbs para a reação global. O mecanismo que gera o ΔG mais negativo poderá ser considerado termodinamicamente mais favorável em reação aos outros.

Entretanto, uma reação pode gerar um produto termodinâmico, mas que não ocorre em um tempo viável. Um estudo cinético pela determinação da velocidade com que a reação ocorre esclarecerá qual mecanismo é cineticamente favorável. Este trabalho determinou a proposta de mecanismo que gera os produtos termodinâmicos através da determinação da energia livre de Gibbs da reação global de cada proposta mostrada nas reações R5 e R6, e pela energia de ativação foi estimado a cinética das reações.



As etapas envolvidas no estudo de reações utilizando a química computacional consistem em caracterizar os reagentes, os produtos. A estrutura do Mg-Al-CO₃ e D-Mg-Al-CO₃ já foram bem caracterizadas, basta agora obter e validar a estrutura dos compostos com carbonato bi e monodentado. Foi dito anteriormente que a otimização de ambas as estruturas mostrou que elas preservaram a estrutura lamelar e que o *grafting* do íon carbonato foi acompanhado por uma diminuição da distância entre as lamelas, que passaram a apresentar o valor de aproximadamente 6,44 Å. Sendo que esse resultado está em bom acordo com o valor observado experimentalmente, de 6,6-6,4 Å.

Outra indicação do *grafting* do ânion carbonato pode ser determinado pela análise do espectro na região do infravermelho. A incorporação do íon CO₃²⁻ nas lamelas é acompanhada por uma redução de sua simetria. Neste caso, a banda ν₃ de ânion carbonato se divide em duas novas, enquanto uma banda relacionada com o modo de vibração C-O, ν₁, é ativada. Segundo Nakamoto (NAKAMOTO, 1997), o ânion carbonato é monodentado se a diferença entre as bandas desdobradas de ν₃ é inferior a 300 cm⁻¹, e bidentado para valores mais elevados. As simulações mostraram que, para o mono-Mg-Al-CO₃, a separação da banda ν₃ ocorre em torno de 1545 e 1310 cm⁻¹, apresentando um Δν₃ = 235 cm⁻¹. Para o composto bi-Mg-Al-CO₃, ν₃ apareceu como uma banda dupla em 1594 e 1268 cm⁻¹, com ν₃ = 326 cm⁻¹. Assim, ambos os modelos são adequados para nossas investigações.

Visando à identificação da estrutura mais estável, na qual o átomo de oxigênio do ânion carbonato pode ser ligado diretamente à lamela, foi analisada a variação da energia livre de Gibbs para as reações das etapas 2a e 2b, mostradas anteriormente, em função da temperatura. Os resultados são apresentados na Figura 50, e mostram que nenhuma delas é espontânea a temperaturas moderadas. No entanto, a variação da energia livre de Gibbs, no mesmo intervalo, para as reações globais R5 e R6, mostram que ambas são favoráveis, apresentando espontaneidade a partir de 280°C e 350°C, respectivamente. A formação do

mono-Mg-Al-CO₃ apresenta um ΔG mais negativo e por isto é considerado o composto termodinamicamente mais estável. Os valores de ΔG foram calculados através das equações:

$$\Delta G = [(G_{D-HDL} + 4 \cdot G_W) - G_{HDL}] / 6 \quad (\text{etapa 1})$$

$$\Delta G = [(G_{\text{mono-HDL}} + G_W) - G_{D-HDL}] / 6 \quad (\text{etapa 2a}), \quad \Delta G = [(G_{\text{bi-HDL}} + 2 \cdot G_W) - G_{D-HDL}] / 6 \quad (\text{etapa 2b})$$

$$\Delta G_{\text{Global (a)}} = G_{(\text{etapa 1})} + G_{(\text{etapa 2a})} \quad (\text{R5}) \quad \Delta G_{\text{Global (b)}} = G_{(\text{etapa 1})} + G_{(\text{etapa 2b})} \quad (\text{R6})$$

onde G_{HDL} , G_{D-HDL} , $G_{\text{mono-HDL}}$, $G_{\text{bi-HDL}}$ e G_W são as energias livre de Gibbs do Mg-Al-CO₃, D-Mg-Al-CO₃, mono-Mg-Al-CO₃, bi-Mg-Al-CO₃ e H₂O, respectivamente. A variação da energia livre de Gibbs foi dividida pelo número de cátions da célula.

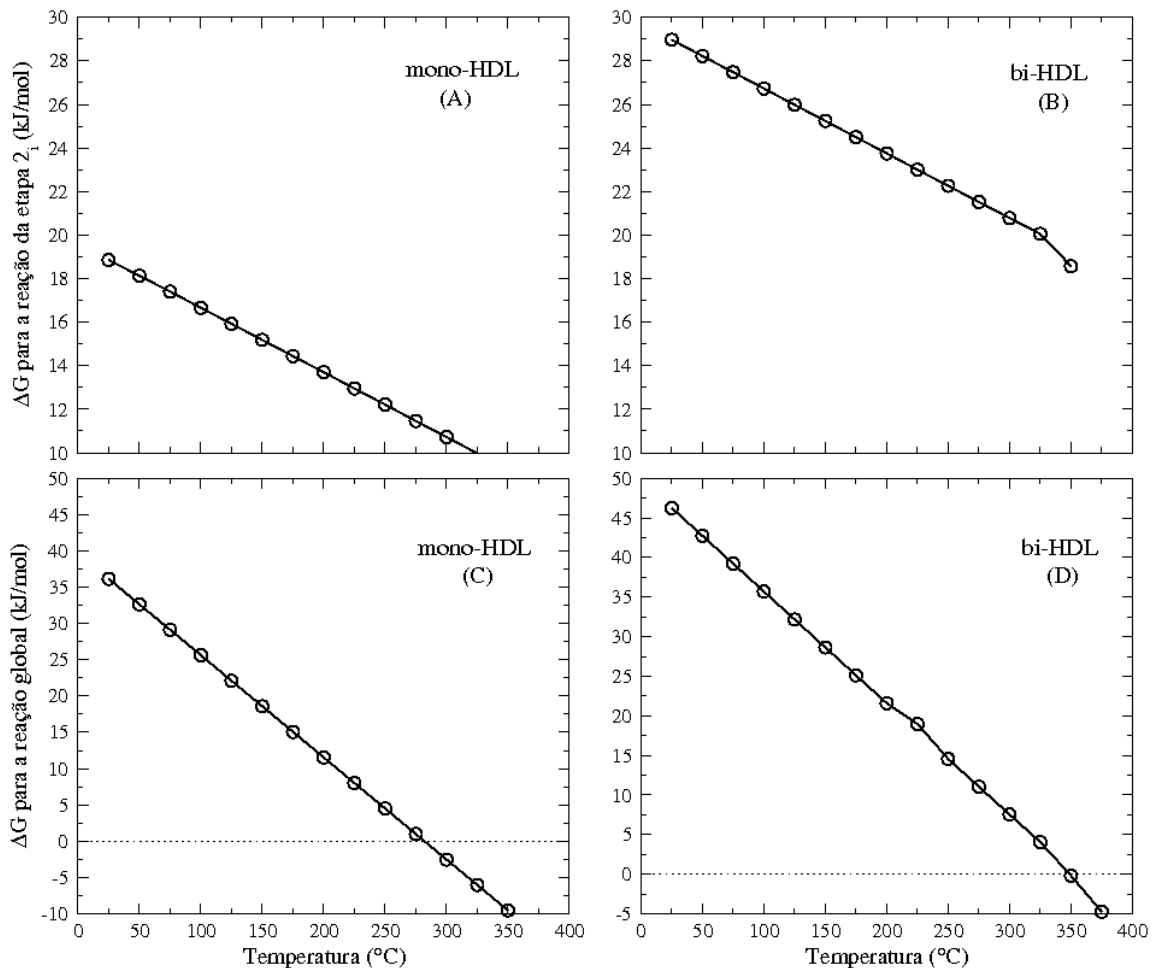


Figura 50 - Dependência entre a energia livre de Gibbs e a temperatura para a reação: (A) de formação do mono-HDL a partir do D-HDL, (B) de formação do bi-HDL a partir do D-HDL, (C) da reação global para a formação do mono-HDL e (D) da reação global para a formação do bi-HDL.

Para uma melhor compreensão da decomposição térmica do HDL, o estudo do caminho do mecanismo relacionado com *grafting* do ânion carbonato é necessário. No entanto, para estas reações, a superfície de energia potencial é bastante complicada, sendo difícil a determinação do estado de transição que conecta reagente e produtos desejados. Para resolver esta questão foram feitas algumas considerações. A primeira foi propor um mecanismo que é constituído de etapas elementares e como os compostos bi e monodentado apresentam características muito parecidas, seus mecanismos devem possuir estágios intermediários em comum, e neste caso eles serão calculados uma única vez.

Espera-se que a formação dos compostos, mono-HDL e bi-HDL, esteja relacionada com a criação de vacâncias de grupos hidroxila, que favorecem a incorporação do íon carbonato. Para obter a vacância, um átomo de H deve migrar de um grupo OH para o outro, formando uma molécula de água. Após a remoção da molécula de água, pode existir uma fase intermediária, que contém uma vacância como defeito. A reação proposta é mostrada na Figura 51, onde a vacância foi representada pelo símbolo \square . Depois disso, o ânion carbonato pode ser inserido na lamela, produzindo o composto mono-HDL (Figura 52). A molécula de água gerada na criação da vacância é liberada levando a formação do composto D-mono-HDL. Mas a decomposição do material continuará e a sequência da desidroxilação pode levar a uma nova vacância (Figura 53), e uma vez que ela esteja posicionada em um sítio vizinho ao carbonato monodentado, pode levar a formação do bi-HDL como ilustrado a Figura 54.

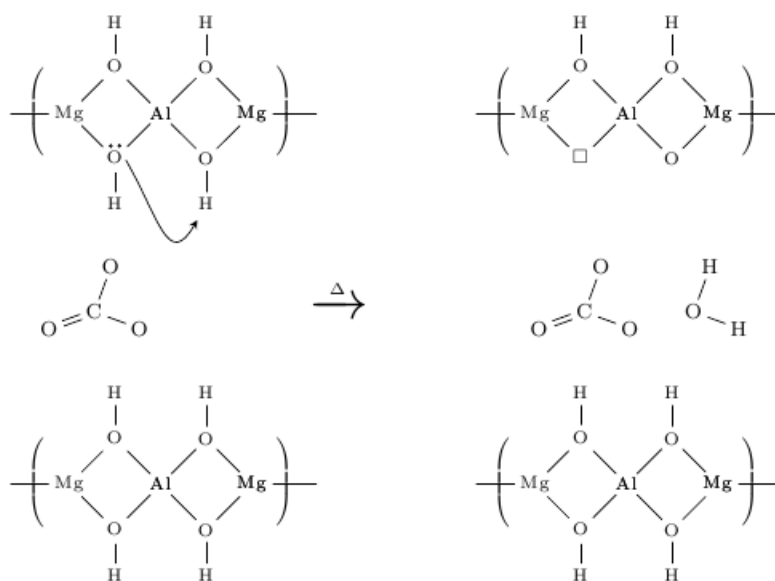


Figura 51 – Mecanismo de desidratação parcial da lamela do composto D-Mg-Al-CO₃, com formação de vacância, que é representada pelo símbolo \square .

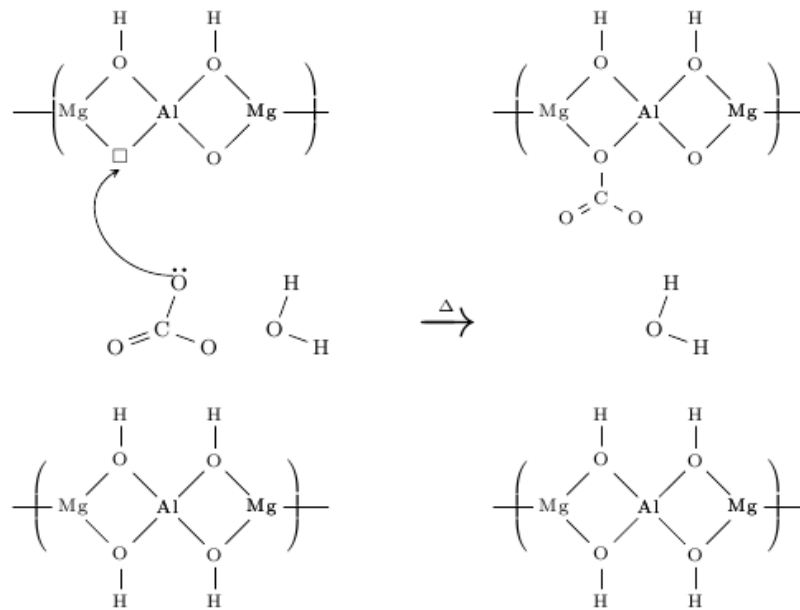


Figura 52 – Mecanismo de incorporação do íon carbonato na estrutura lamelar de modo monodentado. Formação do composto mono-Mg-Al- CO_3 .

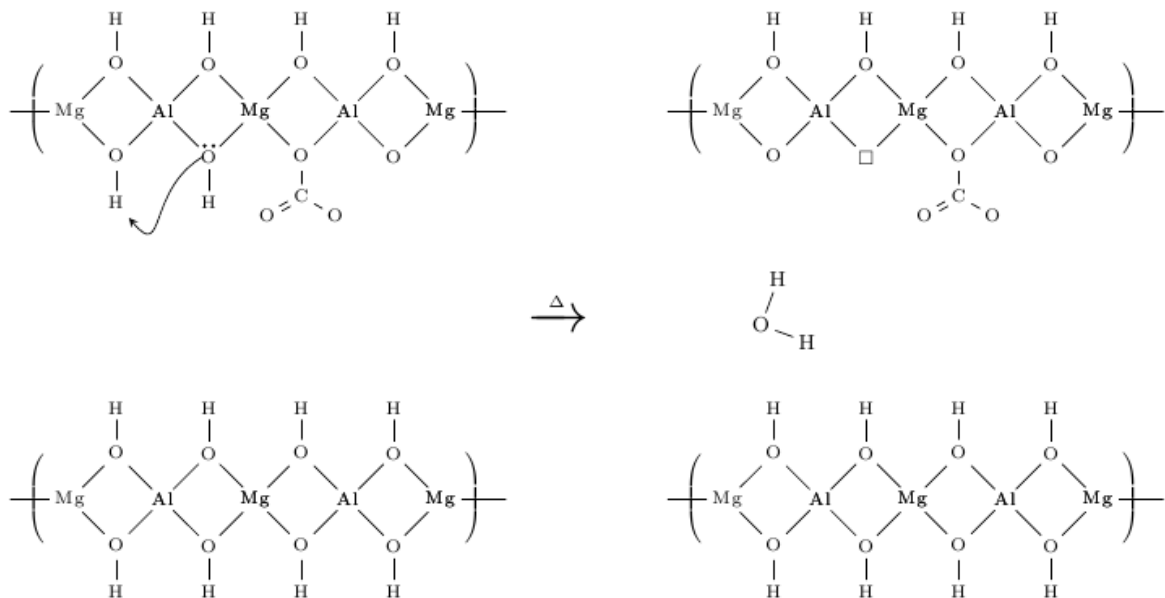


Figura 53 – Mecanismo de desidratação parcial da lamela do composto D-mono-Mg-Al- CO_3 , com formação de vacância, que é representada pelo símbolo \square .

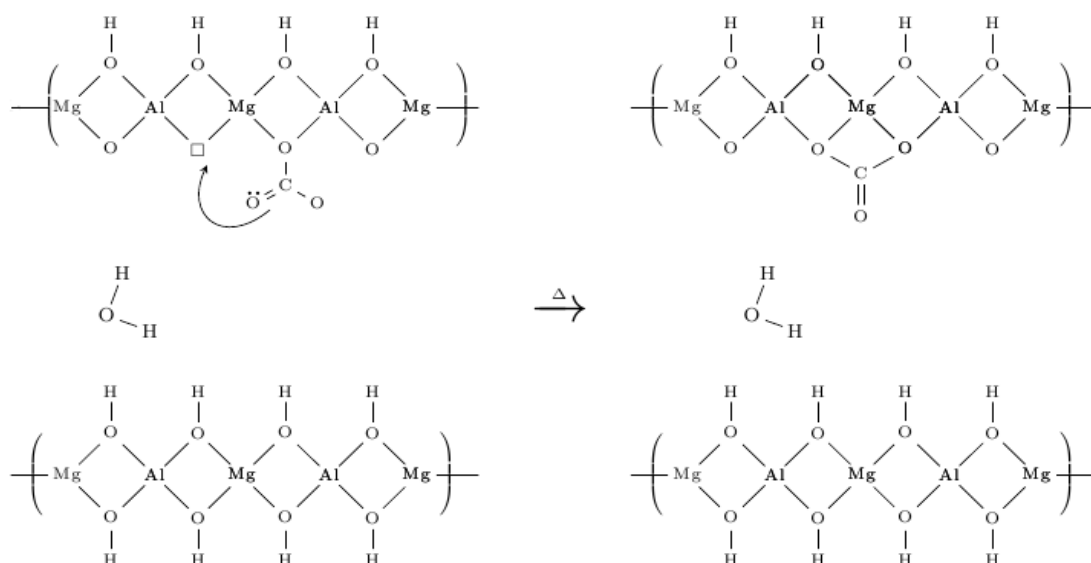


Figura 54 - Mecanismo de incorporação do íon carbonato na estrutura lamelar de modo bidentado. Formação do composto bi-Mg-Al-CO₃.

É razoável supor que esta sequência de reações mostradas nas Figuras 51, 52, 53 e 54 constituam o caminho do mecanismo de formação do mono-HDL e a estrutura bi-HDL, e por isso foram utilizadas nas investigações. Assim, as reações 2a e 2b foram divididas em etapas elementares, e para cada um delas, os reagentes estão diretamente envolvidos na formação de um único estado de transição. O caminho de reação e a barreira de cada etapa elementar foram calculados com o método NEB, que liga a estrutura inicial (reagente) e final (produto), procurando o caminho de energia mínima (MEP) entre eles. Os detalhes dos caminhos de reação obtidos pelo método NEB estão mostrados nas Figuras 55 e 56.

Os resultados indicam que há uma semelhança muito grande no mecanismo de reação que leva à formação dos compostos mono-HDL e bi-HDL. A dissociação do grupo O-H, e a difusão do próton e sua reação com um grupo hidroxila para formar uma molécula de água, são os passos iniciais da decomposição térmica do material. Depois disso, a molécula de água se coordena mais fracamente com um sítio de alumínio até ser liberada, gerando uma vacância. Neste processo, a coordenação do Al é reduzida de octaédrica para coordenação cinco. O estado de transição, ET-1, está relacionado com a quebra da ligação Al⁺OH₂.

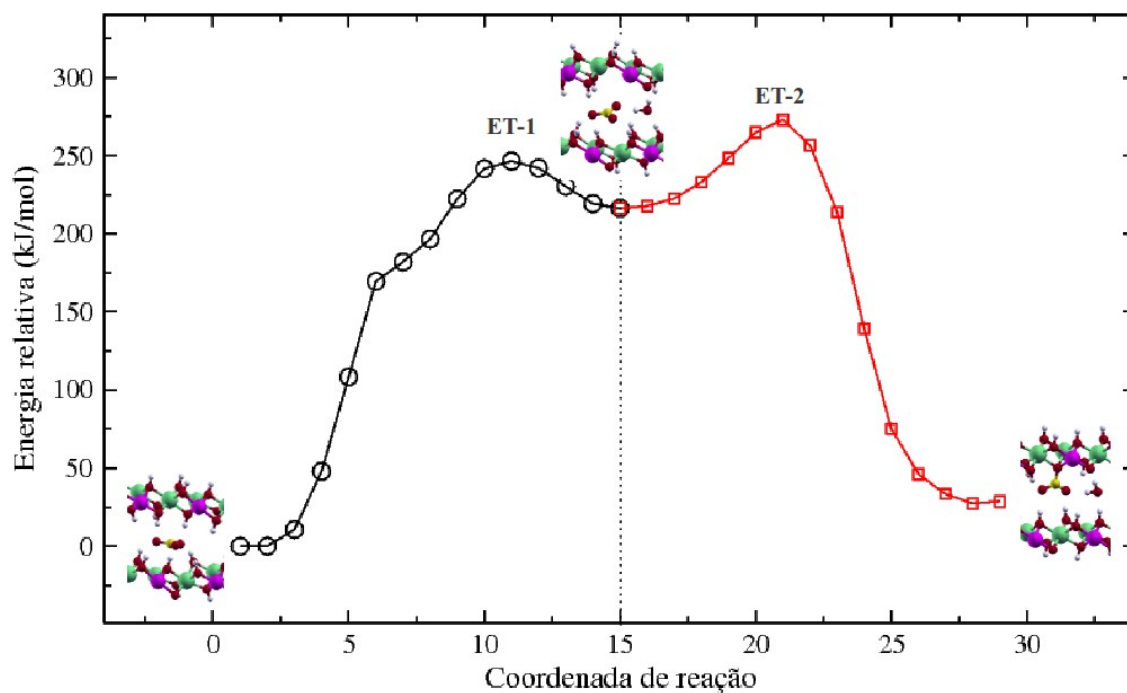


Figura 55 – Caminho de menor energia (MEP) para a reação de formação do mono-Mg-Al-CO₃ a partir do D-Mg-Al-CO₃.

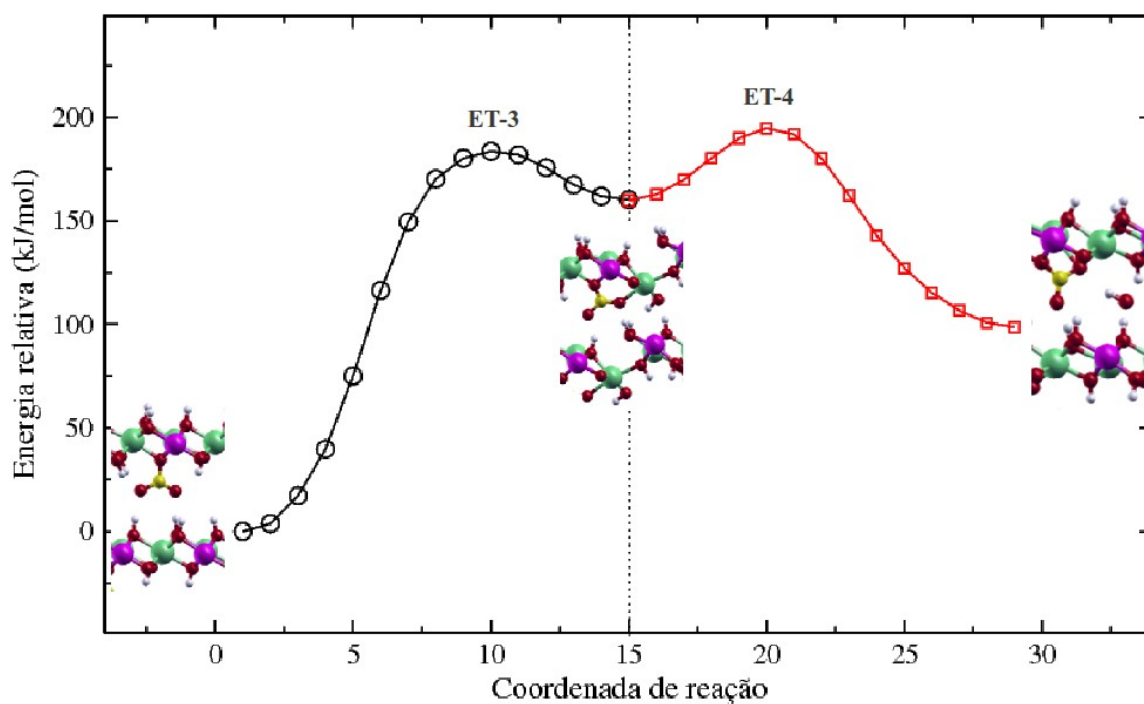


Figura 56 – Caminho de menor energia (MEP) para a reação de formação do bi-Mg-Al-CO₃ a partir do D-mono-Mg-Al-CO₃.

A remoção da molécula de água e a criação de vacância de hidroxila, leva à redução da ligação de hidrogênio entre as lamelas e o ânion carbonato, induzindo uma modificação no arranjo dessa espécie, que passa da orientação paralela às lamelas para a posição inclinada. O ângulo de inclinação varia até que o íon seja incorporado à estrutura lamelar, formando o carbonato monodentado da fase mono-HDL. A coordenação octaédrica do Al é restaurada quando o ânion carbonato é incorporada às lamelas e o estado de transição dessa etapa, ET-2, está envolvido com a ruptura e reforma das ligações de hidrogênio entre as lamelas e o ânion carbonato.

Para os estados de transição das duas etapas elementares da reação de formação do mono-HDL, foram observado apenas uma frequência vibracional imaginário, sendo o número de onda iguais a $114i\text{ cm}^{-1}$ e $88i\text{ cm}^{-1}$ para ET-1 e ET-2, respectivamente.

A barreira de ativação associada com a formação de vacância (etapa 1) é alta, cerca de 230 kJ/mol, indicando que está é a etapa determinante da velocidade da reação. A segunda barreiras de ativação é 56,7 kJ/mol, e podem ser facilmente superada à temperatura moderada como 25-300°C. Deve-se observar que diferentemente das equações termodinâmicas utilizadas para descrever a estabilidade dos compostos, os valores energéticos do caminho de reação não são divididos pelo número de cátions, pois se está avaliando a estrutura como um todo e não apenas um sítio atômico.

O bi-HDL também é formado por duas etapas elementares. A primeira apresenta uma barreira de ativação menor que no caso apresentado pelo mono-HDL, e seu valor é de 184kJ/mol. Essa diferença se deu pelo fato de que a primeira etapa do bi-HDL, ao contrário do mono-HDL, não está envolvida com a formação de vacância, a inclusão do segundo átomo de oxigênio ocorreu através de uma deformação da estrutura lamelar. Nesse caso, várias ligações foram desfeitas de modo a acomodar o novo átomo sem que nessa etapa houvesse a liberação de molécula de água. Como resultado, a estrutura lamelar se tornou enrugada com a presença de cátions metálicos com coordenação 6, 5 e 4.

A segunda etapa está relacionada com o relaxamento desta estrutura tensionada. Uma molécula de água é liberada e parte da sua estrutura lamelar regular é restaurada. Esta etapa apresenta uma energia de ativação de 34 kJ/mol. Os estados de transição ET-3 e ET-4 apresentaram apenas uma frequência imaginária com comprimento de onda nos valores de $88i\text{ cm}^{-1}$ e $82i\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Os resultados indicam que, embora, o mono-HDL seja a estrutura mais favorável

energeticamente, a formação de produto bidentado é um processo térmico viável, e pode coexistir com as estruturas monodentadas. Assim, o mecanismo proposto é coerente com as sugestões de Vaysse *et al.* (VAYSSE, 2002) e de Stanimirova *et al.* (STANIMIROVA, 1999).

Este estudo inaugurou a investigação da análise térmica dos compostos tipo-hidrotalcita e a caracterização de seus produtos. Muitos compostos seriam formados em temperaturas mais elevadas, mas não serão alvo de investigação neste trabalho, pois em temperaturas superiores haveria a destruição das lamelas e estudar compostos que não possuam estrutura lamelar superam as expectativas desta tese.

6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou compostos tipo-hidrotalcita são materiais com estrutura formada pelo empilhamento de lamelas de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes contendo ânions hidratados nos espaços entre essas camadas. Estes compostos são representados pela fórmula geral: $[M^{2+}_{(1-x)}Me^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} representa um cátion divalente, Me^{3+} representa um cátion trivalente e A indica um ânion com carga n^- .

Os hidróxidos duplos lamelares têm grande aplicação como precursores de catalisadores, suporte para catalisadores, além de atuarem eles próprios como catalisadores. O sucesso no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e seletivos requer conhecimento sobre a morfologia do material e entendimento das etapas de formação. Entretanto, a estrutura desordenada e pouco cristalina dos HDL dificulta a completa determinação estrutural via difração de raios X de pó, ao mesmo tempo que a análise da espectroscopia no infravermelho é laboriosa devido à sobreposição e alargamento de bandas. Este conjunto de fatores são obstáculos à caracterização dos compostos, e na maioria dos casos a análise da relação entre estrutura e o desempenho do material é fracamente definida. Por estas razões, recorre-se cada vez mais a simulação para investigar a estrutura e as propriedades dos hidróxidos duplos lamelares.

Cálculos quânticos periódicos realizados com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) seriam os mais adequados para estes estudos uma vez que mostram bom desempenho e precisão na descrição e predição de propriedades cristalográficas e eletrônicas. Contudo as

grandes células unitárias características dos HDL fazem destes cálculos inviáveis devido ao amplo custo computacional.

O desafio era propor um modelo que fosse capaz de descrever bem a estrutura lamelar, o comportamento dos ânions e das moléculas de água intercalados e reproduzir adequadamente o politipismo do material, tarefa que não tinha sido realizada por nenhum autor, até o momento.

Em uma simulação a célula unitária é construída por três vetores \vec{v}_1 , \vec{v}_2 e \vec{v}_3 que definem o seu contorno. As condições de contorno periódicas impõem um empilhamento de lamelas idênticas na direção c do cristal, isto é, não importa o politipo do mineral os vetores \vec{v}_1 e \vec{v}_2 serão sempre os mesmos, enquanto que o vetor \vec{v}_3 é o responsável pela geração do politipismo e varia de acordo com o tipo de vetor de empilhamento.

Este trabalho sugeriu a substituição do vetor de empilhamento \vec{v}_3 convencional, por um vetor dado pela equação abaixo, para obter uma célula unitária mais econômica e ao mesmo tempo mantivesse todos os seus elementos.

$$\vec{v}_3 = \left\{ \begin{array}{ll} (2/3\vec{v}_1 + 1/3\vec{v}_2 + c/3(0, 0, 1)); & \text{se o deslocamento entre as lamelas é } (2/3, 1/3); \\ (1/3\vec{v}_1 + 2/3\vec{v}_2 + c/3(0, 0, 1)); & \text{se o deslocamento entre as lamelas é } (1/3, 2/3); \\ (0, 0, 1); & \text{se não há deslocamento entre as lamelas;} \end{array} \right\}$$

Com a nova célula unitária, foi possível reproduzir a estrutura destes composto dispondo de apenas 33% do tamanho da célula original. Esta redução é bastante significativa, principalmente porque cálculos DFT desenvolvidos com função de base de ondas planas e condições de contorno periódicas têm seu custo computacional proporcional a $V_c \ln V_c$ (MAKOV, 1995), onde V_c é o volume da célula. Mas principalmente, o modelo inovou o estudo e o tratamento dos compostos lamelares que puderam passa a ser descritos com a estrutura lamelar empilhada corretamente, com seus ânions e moléculas de água intercalados simultaneamente.

O modelo foi exaustivamente testado para garantir a confiabilidade em seu uso. A robustez do modelo foi averiguada avaliando-se HDL com diferentes politipos, simulando as características estruturais e eletrônicas de compostos bem conhecidos na literatura, caracterizando HDL intercalados com diferentes ânions e investigando-se o efeito do aumento

da concentração de cátions trivalentes nos materiais.

O XRD simulado mostrou bom acordo com os padrões experimentais, indicando a consistência do modelo. Mesmo os HDL com diferentes composição dos cátions metálicos têm na estrutura lamelar um vínculo de semelhança, o que torna o modelo amplo o suficiente para descrever com a mesma qualidade uma larga variedade destes compostos.

Os cálculos *ab initio* mostraram que as moléculas de água na região interlamelar desempenha um papel importante na estabilidade da estrutura lamelar, uma vez que atua cooperativamente para maximizar as ligações de hidrogênio entre as lamelas e as espécies intercaladas.

A temperatura mínima para se obter a desidratação completa dos HDL varia com a sua composição. Os compostos tipo-hidrotalcita de composição Zn-Al-Cl, Zn-Al-CO₃ e Mg-Al-CO₃ têm sua estrutura desidratada a 125, 175 e 180°C, respectivamente. Em bom acordo com os valores reportados na literatura de 127, 166 e 186°C, para os mesmos compostos, respectivamente.

A alta temperatura de vaporização da molécula de água nos HDL, comparada com a água líquida, pode ser atribuída a presença de um forte ligação de hidrogênio a qual confere uma força de atração adicional entre as moléculas, afetando as propriedades que dependem das forças intramoleculares. A energia necessária para se quebrar múltiplas ligações de hidrogênio explicam a alta temperatura de vaporização. A energia e temperatura de desidratação calculadas são parâmetros úteis para discutir a estabilidade termodinâmica dessa família de compostos.

A análise do espectro no infravermelha confirmou que tanto os grupos hidroxila quanto os íons carbonatos são sujeitos a uma forte ligação de hidrogênio entre as lamelas. Foram observadas grandes deslocamentos nas frequências relacionadas com o estiramento das hidroxilas e quebra de simetria do íon carbonato.

Estas interações além de manterem a estrutura coesão, conferem à espécies da região interlamelar conformações bastante estáveis e regulares, o que permitiu o bom uso da aproximação para estado sólido em todo o material.

A diferença de densidade de carga mostrou que as espécies intercaladas interagem muito mais entre si do que com a lamela. Há também interações destas espécies com a estrutura lamelar, que em alguns casos pode inclusive ser responsáveis pela contração do espaçamento basal.

A reação de troca iônica também é governada pelas interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, quanto menores são as suas intensidades mais susceptível o íon estará para ser substituído. Para os ânions estudados a escala de seletividade para troca foi $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$, que é a mesma determinada experimentalmente por Myiata (MYIATA, 1983).

Analisou-se o HDL de composição $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{CO}_3$ com diferentes frações molares. Os resultados mostraram que nesse caso, o comportamento do composto varia de modo que para descrevê-los melhor é possível separá-los em três grupos. Um formado por HDL com frações molares menor que 0,40 comporta-se de maneira trivial. As moléculas de água e os carbonatos formam um filme no interior da lamela e esta conformação auxilia na interação das espécies tornando esse grupo bastante estável. O segundo grupo encerram aqueles que têm $0,40 < x < 0,60$. Nesse caso, a alta concentração da carga leva uma mudança na conformação das espécies intercaladas, que passam a ocupar uma posição inclinada diminuindo a interação e a estabilidade do material. Por último o grupo três, composto por aqueles que apresentam $x > 0,60$, têm parte dos seus carbonatos reagindo com as moléculas de água produzindo bicarbonato ácido e hidroxilas. Esse novo arranjo é muitas vezes instável inviabilizando a formação do material.

A análise termodinâmica mostrou que não há preferência pelas frações 1/4 ou 1/3 que pudesse justificar a frequência com elas aparecem em diferentes sínteses, de modo que esta observação deva estar ligada a questões cinéticas, que não puderam ser propriamente comprovadas. No entanto, a energia livre da entalpia e de Gibbs calculadas apresentaram coerência com os valores precedentes na literatura. De modo geral, o modelo mostrou-se adequado para simular os hidróxidos duplos lamelares e espera-se utilizá-lo na investigação de outros processos futuramente.

A análise termodinâmica e cinética foi realizada para investigar os produtos de decomposição térmica dos compostos tipo-hidrotalcita a baixa temperatura. Os cálculos indicaram que o tratamento térmico dos HDL leva a incorporação do íon carbonato à lamela, podendo existir dois intermediários distintos: um carbonato monodentado e outro na qual o íon incorpora de modo bidentado. A estrutura do mono-HDL é mais estável, mas a formação do produto bidentado também é viável, e pode coexistir com as estruturas monodentadas, em coerência com a interpretação experimental de dois autores independentes Vaysse *et al.* (VAYSSE, 2002) e Stanimirova *et al.* (STANIMIROVA, 1999).

De modo geral, julga-se o modelo e as simulações bem sucedidas. A qualidade do modelo foi devidamente demonstrada pelo conjunto de investigações em diferentes ambientes e situações, onde ele apresentou êxito no alcance do objetivo de todos os testes realizados, mostrando robustez e eficiência. Esse fato, abre a possibilidade de seu uso em outras situações de interesse. Como exemplo, pode-se citar a interação e desativação de compostos organofluorados pelo emprego de HDL, um trabalho já realizado com o auxílio do modelo aqui proposto (VAISS, 2010). Pode-se investigar a incorporação e imobilização de compostos orgânicos de uso terapêutico. Estudar etapas do mecanismo de reações de transesterificação, para a produção de biodiesel. Outros estudos podem ser realizados a fim de aprofundar o conhecimento sobre os produtos gerados pela calcinação dos HDL. Em fim, há um conjunto de trabalhos que podem ser realizados e espera-se que o modelo possa assistir a muitas dessas investigações.

7. REFERÊNCIAS

ALCÁCER, L.; Textos de Física do Estado Sólido; 2009; http://www.lx.it.pt/~alcacer/FES_2009.pdf; Acessado em 30 de dezembro de 2009.

ALLADA, R. K.; NAVROTSKY, A.; BOERIO-GOATES, Thermochemistry o hydrotalcite-like phases in the MgO-Al₂O₃-CO₂-H₂O system: A determination of enthalpy, entropy, and free energy; *J. Am. Miner.* v. 90, p. 329-335, 2005.

ALLADA, R. K.; PELTER, E.; NAVROTSKY, A.; *et. al.* Calorimetric determination of the enthalpies of formation of hydrotalcite-like solids and their use in the geochemical modeling of metals in natural waters; *Clays and Clay Min.* v. 54; n. 4; p. 409-417.

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

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

AUDEBRAND, N.; AUFRÉDIC, J-P.; AND LOUËR, D. X-ray diffraction study of the early stages of the growth of nanoscale zinc oxide crystallites obtained from thermal decomposition of four precursors. general concepts on precursor-dependent microstructural properties. *Chem. Mater.* v. 10; p. 2450; 1998.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J.A.; Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, v. 82, p. 607, 2003.

BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B*, v. 26, n. 8, p. 4199-4228, 1982.

BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J. A reexamination of hydrotalcite

crystal chemistry.; *J. Phys. Chem.*; v. 100; p. 8527; p. 1996.

BERA, P.; RAJAMATHI, M.; HEGDE, M. S.; KAMATH, P. V. Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites. *Bull. Mater. Sci.*; v. 23; p. 141-145; 2006.

BERTOLACINI, R. J.; US Patent 4203829 1980.

BESSERGUENEV, A. V.; FOGG, A. M.; FRANCIS, R. J.; PRICE, S. J.; O'HARE, D.; Synthesis and structure of the gibbsite intercalation compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ {X = Cl, Br, NO_3 } and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction. *Chem. Mater.* 1997, 9, 241-247.

BONACQUISTI, T. P.; A drinking water utility's perspective on bromide, bromate, and ozonation. *Toxicology*. v. 221(2-3), p. 8-145, 2006.

BOOKIN, A. S.; DRIFTS, V. A. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. Possible polytypes and their diffraction features. *Clays and Clay Minerals.*; v. 41; p. 55; 1993.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. *Ann. Phys. Leipzig*, v. 84, p. 457, 1927.

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

BRAUN, S; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Quím. Nova*, v. 27, n.3, p. 472-482, 2003.

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

BULL, R. J.; BIRNBAUM, L. S.; CANTOR, K. P.; ROSE, J. B.; BUTTERWORTH, B. E.; PEGRAM, R.; TUOMISTO, J.; Water chlorination: essential process or cancer hazard? *Fund. Appl. Tox.*, v. 28(2), p. 66-155, 1995.

BUDHYSUTANTO, W. N.; VAN AGTERVELD, D.; SCHOMAKER, E.; TALMA, A. G.; KRAMER, H. J. M.; Stability and transformation kinetics of 3R₁ and 3R₂ polytypes of Mg–Al layered double hydroxides, *Appl. Clay. Sci.*, 48, pp. 208–213, 2010.

CALOCH, B.; RANA, M. S.; ANCHEYTA, J.; Improved hydrogenolysis (C-S, C-M) function with basic supported hydrodesulfurization catalysts. *Catal. Today*; v. 98, p. 91-98, 2004.

CANTRELL, D. G.; CILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K.; *Appl. Catal. A*; v. 287; p. 183; 2005.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory, resumo publicado na revista da Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Editora Livraria da Física, Juiz de Fora 2002.

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

CAVANI, F.; TRIFIRO, F., VACCARI, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*; v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. *Micropor. Mesopor. Mat.*; v. 107, n. 1-2, p. 3-15, 2008._

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, v. 45 n. 7, p. 566, 1980.

CHOY, J. H.; KWAK, S. Y.; PARK, J. S.; JEONG, Y. J.; PORTIER, J.; *J. Am. Chem. Soc.*; v. 21; p. 1399; 1999.

CHOY, J. H.; CHOI, S. J.; OH, J. M.; PARK, T.; *Appl. Clay Sci.*; v. 36; p. 122, 2007.

CHURAKOV, S. V.; IANNUZZI, M.; PARRINELO, M.; Ab initio study of dehydroxylation-carbonation reaction on brucite surface. *J. Phys. Chem. B* v. 108; p. 11567; 2004.

CONSTANTINO, U.; AMBROGI, V.; NOCCHETTI, M.; PERIOLI, L.; Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity; *Micropor. Mesopor. Mat.*; v. 107, p. 149-160, 2008.

CONSTANTINO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. J.; *Inorg. Chem.*; v. 34; p. 883; 1995.

COSTA, Deyse Gomes. **Cálculos ab initio da energia de formação de compostos tipo-brucita**. 2007. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais. 2007

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

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

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; *Ab Initio* simulation of changes in geometry, electronic structure, and Gibbs free energy caused by dehydration of hydrotalcites containing Cl^- and CO_3^{2-} counteranions. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 3531-3537.

CONSTANTINO, U.; AMBROGI, V.; NOCCHETTI, M.; PERIOLI, L.; *Micropor. Mesopor. Mat.*; v. 107; p. 149; 2008.

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

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B.; Hidróxidos Duplos Lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Química Nova*. v. 33(1); p. 159-171; 2010.

CYGAN, R. T.; LIANG, J. J.; KALINICHEV, A. G.; Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *J. Phys. Chem. B* v. 108, p. 1255-1266, 2004.

CYGAN, R. T.; GREATHOUSE, J. A.; Heinz, H.; KALINICHEV, A. G.; Molecular models and simulations of layered materials. *J. Mater. Chem.* v. 19, p. 2470-2481, 2009.

DAI, P. S. E.; SHERWOOD JR., D. E.; PETTY, R. H. U.S. patent 5340466 1994 to Texaco.

DAI, E. P.; SHERWOOD, D. E.; MARTIN, B. R.; PETTY, R. H. US Patent 5441630 1995 to Texaco.

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

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

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

DAUZACKER, E. R.; PALOMBO, F.; Impacto das futuras especificações na formulação da

gasolina brasileira. *Bol. téc. Petrobras*, Rio de Janeiro; v. 46, n. 3/4, p. 256-269, jul./dez., 2003.

DOVESI, R.; ORLANDO, R.; LICHANOT, A.; BARANEK, PH. Structural and vibrational properties of solid $Mg(OH)_2$ and $Ca(OH)_2$ - performances of various hamiltonians.; *Chem. Phys. Let.*; v. 340; p. 362; 2001.

DUAN, X.; LI, F.; Applications of layered double hydroxide. *Struct. Bond*; v. 119, p. 193; 2006.

ENNADI, A.; LEGROURI, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. X-ray diffraction pattern simulation for thermally treated [Zn-Al-Cl] layered double hydroxide; *J. Solid State Chem.* v. 152, p. 568-572, 2000.

ENNADI, A.; LEGROURI, A.; DE ROY, A.; BESSE, J.P. Shape and size determination for zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide crystallites by analysis of X-ray diffraction line broadening; *J. Mater. Chem.* v. 10, p. 2337-2341, 2000.

EUN, J. H.; LEE, J. H.; KIM, S. G.; UM, M. Y.; PARK, S. Y.; KIM, H. J.; The protection of MgO film against hydration by using Al_2O_3 capping layer deposited by magnetron sputtering method. *Thin Solid Films* v. 435; p. 199; 2003.

FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L.; MACEDO, J. S.; GIMENEZ, I. F.; BARRETO, L. S.; Ecomateriais: Desenvolvimento e aplicações de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. *Quím. Nova.* v. 30(2); p. 464-467, 2007.

FEYNMAN, R. P. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* v. 56, p. 340-343, 1939.

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

FLIGLARZ, M.; GERAND, B.; DELAHAYE-VITAL, A.; DUMONT, B.; HARB, F.;

COUCOU, A.; FIEVEST, F. Topotaxy, nucleation and growth. *Solid State Ionics*; v. 43, p. 143; 1990.

FROST, R. L.; WEIER, M. L.; KLOPROGGE, J. T.; Raman spectroscopy of some natural hydrotalcites with sulphate and carbonate in the interlayer. *J. Raman Spectrosc.* 2003, 34, 760-768.

FROST, R. L.; MARTENS, W. N.; DUONG, L.; KLOPROGGE, J. T.; Evidence for molecular assembly in hydrotalcites. *J. Mat. Sci. Let.* 2002, 21, 1237-1239.

FROST, R. L., MARTENS, W.; DING, Z.; KLOPROGGE, J. T.; THERESE, E. J.; Molecular assembly in synthesised hydrotalcites of formula $Cu_xZn_{6x}Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ a vibrational spectroscopic study. *Spectrochim. Acta* 2003, 59, 291.

FROST, R. L.; WEIER, M. L.; CLISSOLD, M. E.; WILLIAMS, P. A.; Infrared spectroscopic study of natural hydrotalcites carboydite and hydrohonesite. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* v. 59, p.3313 ; 2003.

FROST, R. L.; WEIER, M. L.; CLISSOLD, M. E.; WILLIAMS, P. A.; KLOPROGGE, J. T.; Thermal decomposition of the natural hydrotalcites carboydite and hydrohonesite. *Thermochim. Acta* 2003, 407, 1.

GAJADARZISKA-JOSIFORSKA, SHARMA, R.; Interaction of oxide surface with water: Environmental transmission electron microscopy of MgO hydroxilation.; *Microsc. Microanal.*; v. 1; p. 11; 2005.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; et. al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-souce software project for quantum simulations of materials; *J. Phys. Condes. Mater.*; v. 21; p. 395502-395521; 2009.

GILLAN, M. J.; ALFÊ, D.; BRODHOLT, J.; VOČADLO, L.; PRICE, G. D.; First-principles modelling of Earth and planetary materials at high pressures and temperatures;

Rep. Prog. Phys.; v. 69; p. 365–2441; 2006.

GREENWELL, H. C.; STACKHOUSE, S.; COVENEY, P. V.; JONES, W.; A density functional theory study of catalytic *trans*-esterification by *tert*-butoxide MgAl anionic clays. *J. Phys. Chem. B*; v. 107, p. 3476-3485, 2003.

GREENWELL, H. C.; JONES, W.; COVENEY, P. V.; STACKHOUSE, S.; On the application of computer simulation techniques to anionic and cationic clays: A materials chemistry perspective. *J. Mater. Chem.*; v. 16, p. 708-723, 2006.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z.; Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*; v. 42, p. 1343-1368, 2008.

HAMANN, D. R.; M. SCHLUTER, M.; CHIANG, C.; *Rev. Lett.*, v. 43, p. 1494, 1979.

HATANAKA, S. Hydrodesulfurization of selective catalytic cracked gasoline. *Catal. Surv. Asia*, v. 9, p. 87, 2005.

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

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

HILLEROVA, E.; VIT, Z.; ZDRAZIL, M. Magnesia supported Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation catalysts prepared by nonaqueous impregnation. *Appl. Catal.* v.118; p. 111, 1994.

HINES, D. R.; SOLIN, S. A.; Physical properties of fixed-charge layer double hydroxides. *Phys. Rev. B*, v. 61(17), p. 11348-113458, 2000.

HICKEY, L.; KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L.; The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites. *J. Mat. Sci.*, v. 35, p. 4347-4355; 2000.

HOHENBERG, P; KOHN, W ; Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*; v. 136; n. 3B; p. 864–B871, 1964.

HOU, X.; KIRKPATRICK, R. J.; Interlayer Structure and Dynamics of ClO_4^- Layered Double Hydroxides. *Chem. Mater.* 2002, 14, 1195-1200.

HOU, X.; KALINICHEV, A. G.; KIRKPATRICK, R. J.; *Chem. Mater.* 2002, 14, 2078.

HOU, X.; BISH, D. L.; WANG, S. L.; JOHNSTON, C. T.; KIRKPATRICK, R. J.; Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides. *Am. Mineral.* 2003, 88, 167-179.

HWANG, S. H.; HAN, Y. S.; CHOY, J. H.; *Bull Korean Chem. Soc.*; v. 22, p. 1019; 2001.

KIM, N.; HARALE; TSOTSIS, T. T.; SAHIMI, M.; Atomistic simulation of nanoporous layered double hydroxide materials and their properties. II. Adsorption and diffusion. *J. Chem. Phys.*, v. 127, p. 224701, 2007.

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

JOHNSON, T. E.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L.; DING, Z.; KLOPROGGE, J.T.; Structured water in hydrotalcites of formula $\text{Mg}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3).4\text{H}_2\text{O}$: a Raman microscopic study. *J. Raman Spectrosc.*, v. 33(8), p. 604-609, 2002.

KIM, N.; KIM, N.; TSOTSIS, T. T.; SAHIMI, M.; Atomistic simulation of nanoporous layered double hydroxide materials and their properties. I. Structural modeling. *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 214713, 2005.

KHAN, A. I.; O'HARE, D.; Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications; *J. Mater. Chem.*; v. 12, p. 3191-31.

KIRKPATRICK, R. J.; KALINICHEV, A. G.; WANG, J.; Molecular dynamics modelling of hydrated mineral interlayers and surfaces: structure and dynamics. *Mineral. Magazine*, v. 69(3), p. 289-308, 2005.

KLICPERA, T.; ZDRAZIL, M. Preparation of high-activity MgO-supported Co-Mo and Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts. *J. Catal.* v. 206; p. 314; 2002.

KLIMOVA, T.; CASADOS, D. S.; RAMIREZ, J. New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃-MgO(x) mixed oxides. *Catal. Today*. v. 43; p. 135, 1998.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L.; Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites. *J. Solid State Chem.* v. 146, p. 506-515, 1999.

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

KOHN, W.; SHAM, J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

LI, H.; MA, J.; EVANS, D. G.; ZHOU, T.; LI, F.; DUAN, X.; Molecular dynamics modeling of the structures and binding energies of α -nickel hydroxides and nickel-aluminum layered double hydroxides containing various interlayer guest anions. *Chem. Mater.* v. 18, p. 4405-4414, 2006.

LI, Y. H.; ADEBAJO, M. O.; KLOPROGGE, J. T.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L.; *Mat. Chem. Phys.*; v. 100; n. 1; p. 174, 2006.

LOMBARDO, G. M.; PAPPALARDO, G. C.; PUNZO, F.; CONSTANTINO, F.;

CONSTANTINO, U.; SISANI, M.; A novel integrated X-ray powder diffraction (XRPD) and molecular dynamic (MD) approach for modelling mixed-metal (Zn, Al) layered double hydroxides (LDHs). *Eur. J. Inorg. Chem.*; p. 5026-5034, 2005.

LOMBARDO, G. M.; PAPPALARDO, G. C.; CONSTANTINO, F.; CONSTANTINO, U.; SISANI, M.; Thermal effects on mixed metal (Zn/Al) layered double hydroxides: Direct modeling of the X-ray powder diffraction line shape through molecular dynamics simulations. *Chem. Mater.* v. 20, p. 5585-5592, 2008.

LÓPEZ, B. P.; ASOMOZA, M.; GÓMEZ, R.; RAMOS, E.; *Mat. Let.* v. 31, p. 311, 1997.

MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. *Química Nova*, v. 25; n. 2; p. 259-272; 2002.

MARCELIN, G.; STOCKHAUSEN, N. J.; POST, J. F. M.; SCHUTZ, A.; Dynamics and ordering of intercalated water in layered metal-hydroxides; *J. Phys. Chem.* v. 93, n. 11; p. 4646-4650, 1989.

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

MCKELVY, M. J., SHARMA, R.; CHIZMEHYA, A. V. G.; CAPENTER, ; STREIB, K. R. Magnesium hydroxide dehydroxylation: In situ nanoscale observations of lamellar nucleation and growth.; *Chem. Mat.*; v. 13; p. 921-926; 2001.

MERCURY L.; VIELLARD, P.; TARDY, Y. Thermodynamics of ice polymorphs and 'ice-like' water in hydrates and hydroxides. *Applied Geochemistry*; v.16; p. 161; 2001.

MEY, D.; BRUNET, S.; CANAFF, C.; MAUGÉ, F.; BOUCHY, C.; DIEHL, F.; HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium. *J. Catal.* v. 227; p. 436; 2004.

MEYER, S. T.; O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública. *Cad. Saúde Públ., Rio de Janeiro*, v. 10 (1), p. 99-110, jan/mar, 1994.

MILLER, J. T.; REAGAN, W. J.; KADUK, J. A.; MARSHALL, C. L.; KROPF, A. J. Selective hydrodesulfurization of FCC naphtha with supported MoS₂ catalysts: The role of cobalt. *J. Catal.* v. 193; p. 123, 2000.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução no 315 de 29.10.2002 - **DOU** 20.11.2002.

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

MYAITA, S. *Clays Clay Miner.*; v. 31, p. 305; 1983.

NAHDI, K.; ROUQUEROL, F.; AYADI, M. T.; Mg(OH)₂ dehydroxylation: A kinetic study by controlled rate thermal analysis (CRTA); *Solid State Scien.* v. 11; p. 1028-1034, 2009.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley and Sons, USA, p. 84; 1997.

NEWMAN, S. P.; JONES, W.; O'CONNOR, P.; STAMIREN, D. N.; Synthesis of the 3R₂ polytype of a hydrotalcite-like mineral.; *J. Mater. Chem.*; v. 12; p. 153-155; 2002.

OTMAN, M. R.; HELWARI, Z.; MARTUNUS, F. W. J.; Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review. *Appl. Organometal. Chem.*; v. 23; p. 335-350; 2009.

PALMER, S. J.; FROST, R. L.; The effect of synthesis temperature on the formation of hydrotalcites in Bayer liquor - A vibrational spectroscopic analysis. *Appl. Spectrosc.* v. 63, p. 748-752; 2009a.

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

PALMER, S. J.; FROST, R. L.; AYOKO, G.; NGUYEN, T.; Synthesis and Raman spectroscopic characterization of hydrotalcite with CO_3^{2-} and $(\text{MoO}_4)^{2-}$ anions in the interlayer; *J. Raman Spectrosc.* v. 39, p. 395-401, 2008.

PALMER, S. J.; FROST, R. L.; NGUYEN, T.; Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides; *Coord. Chem. Rev.*; v. 253, p. 250-267, 2009.

PALMER, S. J.; NGUYEN, T.; FROST, R. L.; Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with CO_3^{2-} and VO_3^- anions in the interlayer. *J. Raman Spectrosc.* v. 38 (12) p. 1602-1608; 2007.

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

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

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

PETERSON, C. L.; PERRY, D. L.; MASOOD, H.; LIN, H.; WHITE, J. L.; HEM, S. L.; FRITSCH, C.; HAEUSLER, F.; *Pharm. Res.*; v. 10, p. 998, 1993.

PETROVA, N.; MIZOTA, T.; STANIMIROVA, TS.; KIROV, G.; Sorption of water vapor on a low-temperature hydrotalcite metaphase: calorimetric study. *Microporous and Mesoporous*

Mat., v. 63, p. 139-145, 2003.

PISSON, J.; MOREL, J. P.; MOREL-DESROSIERS, N.; TAVIOT-GUÉHO, C.; MALFREYT, P.; Molecular modelling of the structure and dynamic of the interlayer species of ZnAlCl layered double hydroxide. *J. Phys. Chem. B* v. 112, p. 7856-7864, 2008.

PORTARIA ANP N° 309 - 27/12/2001 - DOU 28/12/2001 - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp.

Prasanna, S. V.; Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Kannan, S.; Bromide-ion distribution in the interlayer of the layered double hydroxides of Zn and Al: observation of positional disorder. *Clays and Clay Miner.* v.57(1), p.82-92, 2009.

PRINS, R.;_DEBEER, V. H. J.;_SOMORJAI, G. A. Structure and function of the catalyst and the promoter in Co-Mo hydrodesulfurization catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.* v. 32; p. 41, 1989.

PRIKHOD'KO, R. V.; SYCHEV, M. V.; ASTRELIN, I. M.; ERDMANN, K.; MANGEL', A.; SANTEN, R. A. VAN.; *Russ. J. App. Chem.* v. 10; p. 1621, 2001.

PRINETTO, F.; GHIOTTI, G.; DURAND, R.; TICHIT, D.; *J. Phys. Chem. B*; v. 104; p. 11117; 2000.

PU, M.; ZHANG, B. F.; Theoretical study on the microstructures of hydrotalcite lamellae with Mg/Al ratio of two. *Mater. Lett.* v. 59, p. 3343-3347, 2005.

PU, M.; WANG, Y. L.; LIU, L. Y.; LIU, Y. H.; HE, J.; EVANS, D. G.; Quantum chemistry and molecular mechanics studies of the lamella structure of hydrotalcite with Mg/Al ratio of 3. *J. Phys. Chem. Solids*; v. 69, p. 1066-1069, 2008.

PUSHKARYOVA, G. I.; Effect of Temperature Treatment of Brucite on Its Sorption Properties; *J. Min. Sci.*; v. 36 (6), p. 599-602, 2000.

QIAN, X.; ZHE-MING, N.; GUO-XIANG, P.; LI-TAO, C.; TING, L.; *Acta Phys. -Chim. Sin.*, v. 24(4), p. 601-606, 2008.

RADHA, A.; SHIVAKUMARA, C.; KAMATH, P. V.; DIFFaX simulations of stacking faults in layered double hydroxides (LDHs); *Clays and Clay Miner.* v. 53 n. 5 p. 520-527, 2005.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. Order and disorder among the layered double hydroxides: Combined Rietveld and DIFFaX approach. *Acta Cryst.* v. B63, p. 243-250, 2007a.

RADHA, A.V.; KAMATH, P. V.; RAVISHANKAR, N.; SHIVAKUMARA, C.; Suppression of the Reversible Thermal Behavior of the Layered Double Hydroxide (LDH) of Mg with Al: Stabilization of Nanoparticulate Oxides. *Langmuir*, v. 23 (14), p. 7700-7706, 2007b.

RAJAMATHI, M.; THOMAS, G.; KAMATH, P. V. The many ways of making anionic clays. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*; v. 113; p. 671; 2001.

RAMESH, T. N.; RAJAMATHI, M.; KAMATH, P. V.; Anion mediated polytype selectivity among the basic salts of Co(II); *J. Solid State Chem.*; v. 179; 2386; 2006.

RAMESH, T. N.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C.; Classification of stacking faults and their stepwise elimination during the disorder-order transformation of nickel hydroxide. *Acta Cryst.*; v. B62; 530; 2006.

RICHARDSON, M. C.; BRATERMAN, P. C. Infrared spectra of oriented and nonoriented layered double hydroxide in the range from 4000 to 250 cm⁻¹, with evidence for regular short-range order in a synthetic magnesium-aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but not with Mg:Al = 3:1. *J. Phys. Chem. C* v. 111, p. 4209-4215, 2007.

RIVES, V.; Layered Double Hydroxides: Present and Future; *Nova Science: New York*, **2001**.

ROSEIRO, M. N. V.; Poluentes Atmosféricos: Algumas Conseqüências Respiratórias na

Saúde Humana . Universidade de Ribeirão Preto – Unaerp, http://www.server.fafibe.br/revistaonline/arquivos/mariluce_pomacea2.pdf; acessado em 29 de dezembro de 2009.

SADAKANE, O.; EP 0745660A1 **1996** to Mitsubishi Oil Corporation.

SERNA, C. J.; WHITE, J. L.; HEM, S. L.; *J. Pharm. Sci-US*. 1978, 67, 324.

SIDERIS, P. J.; NIELSEN, U. G.; GAN, Z.; GREY, C. P.; Mg/Al Ordering in Layered Double Hydroxides Revealed by Multinuclear NMR Spectroscopy. *Science*, v. 321, p. 113-117, 2008.

SMITH, J. D.; CAPPAS, C. D.; WILSON, K. R.; MESSER, B. M.; COHEN, R. C.; SAYKALLY, R. J.; Energetics of Hydrogen Bond Network Rearrangements in Liquid Water. *Science*, v. 306, p. 851-853, 2004.

STAMIREN, D.; O'CONNOR, P.; JONES, W.; Mg-Al anionic clay having 3R₂ stacking. U.S. Patent Number: 6,468,488. October 22, 2002.

SUDHAKAR, C.; CESAR, M. R.; HEINRICH, R. A. U.S. patent 5525211 **1996** to Texaco.

SHEPPARD, D.; TERRELL, R.; HENKELMAN, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, v.128, n.13 p. 134106-134110, 2008.

SHIMANOUC, T. *Molecular Vibrational frequencies, NIST Chemistry WebBook*; NIST Standard Reference Database 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899, 2001, <http://webbook.nist.gov>, acessado em Novembro de 2009.

THOMAS, G. S.; KAMATH, P. V. Line broadening in the PXRD patterns of layered hydroxides: The relative effects of crystallite size and structural disorder. *J. Chem. Sci.* v. 118, p. 127-133, 2006.

THOMAS, G. S.; KAMATH, P. K.; KANNAN, S. Variable Temperature PXRD Studies of $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{XH}_2\text{O}$ (X = Cl, Br): Observation of Disorder f Order Transformation in the Interlayer. *J. Phys. Chem C*, v. 111, p.18980-18984, 2007.

TRAN, P.; SMITH, S.; ZHANG, H.; XU, Z. P.; WONG, Y.; LU, G. Q.; Molecular dynamic simulations of interactions between LDH and NO_3^- intercalates in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Solids* v. 69, p. 1044-1047, 2008.

TRAVE, A.; SELONI, A.; GOURSOT, A.; TICHIT, D.; WEBER, J.; First principles study of the structure and chemistry of Mg-based hydrotalcite-like anionic clays. *J. Phys. Chem.* ; v. 106, p. 12291-12296, 2002.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L.; Effecient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, v. 43, n. 3, p.1993-2006, 1991.

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

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

VAN DER POL, A.; MOJET, B. L.; VAN DER VEN, E.; DE BOER, E. Ordering of intercalated water and carbonate anions in hydrotalcite. An NRM study; *J. Phys. Chem.* v. 98, p. 4050, 1994.

VASUDEVAN; P. T. E FIERRO; J. L. G. A review of deep hydrodesulfurization catalysis. *Catal. Rev. Sci. Engeng.* v. 38, p. 161, 1996.

VELU, S.; RAMKUMAR, V.; NARAYANAN, A.; SWAMY, C. S.; Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc–aluminium hydrotalcite-like compounds. *J. Mat. Sci.*, v. 32, p. 957-964, 1997.

VIEIRA, A. C.; MOREIRA, R. L.; DIAS, A.; Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of $\text{Me}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me = Mg, Ni, Zn, Co, and Mn) and $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Hydrotalcites. *J. Phys. Chem. C* v. 113, p. 13358-13368, 2009.

VORMITTAG, E. M. P. A.; MONZONI, M. P.; SAÚDE E GESTÃO DE SUSTENTABILIDADE, Global Forum América Latina. p.1-16, 2009; <http://congresso.globalforum.com.br> acessado em 29 de dezembro de 2009.

XU, Q.; NI, Z-M, MAO, J-H.; *J. Mol. Struct: Theochem.*, v. 762, p.1, 2009.

WANG, J.; KALINICHEV, A. G.; KIRKPATRIC, R. J.; HOU, X.; Molecular modeling of the structure and energetics of hydrotalcite hydration; *Chem. Mater.* v. 13, p. 145-150, 2001.

WANG, J.; KALINICHEV, A. G.; AMONETTE, J. E.; KIRKPATRICK, R. J.; Interlayer structure and dynamic of Cl-bearing hydrotalcite: far infrared spectroscopy and molecular dynamics modeling. *Am. Mineral.*; v. 88, p. 398-409, 2003.

WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G. G. C.; Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos. *Quím. Nova.*, v. 28 (1), p. 24-29, 2005.

YAN, Z.; ZHOU, H.; ZHANG, J.; CAO, W.; Relationship between Al/Mg ratio and the stability of single-layer hydrotalcite; *Acta Phys. -Chim. Sin.*; v. 23, n. 6, p. 795-800, 2007.

YAN, H.; WEI, M.; MA, J.; LI, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X.; Theoretical study on the structural properties and relative stability of M(II)-Al layered double hydroxides based on a cluster model. *J. Phys. Chem. A*; v. 113, p. 6133-6141, 2009.

YIN, C.; ZHAO, H.; LIU, C. *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem.*; v. 47; p. 63; 2002.

YOSHIDA, T.; TANAKA, T.; YOSHIDA, H.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. Study of Dehydration of Magnesium Hydroxide. *J. Phys. Chem.*; v. 99 (27), p.10890-10896, 1995.

ZDRAŽIL, M. MgO-supported Mo, CoMo and NiMo sulfide hydrotreating catalysts. *Catal.*

Today, v. 86, 151-171, 2003.

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

ZHAO, R.; YIN, C.; ZHAO, H.; LIU, C.; *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem.* v. 46, p. 30, 2001.

ZHAO, R.; YIN, C.; ZHAO, H.; DONG, X.; LIU, C.; *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem.*; v. 47; p. 60; 2002.

ZHAO, R.; YIN, C.; ZHAO, H.; LIU, C.; *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem.* v. 47; p. 309; 2002.

ZHEN-MING, N.; QIAN, X.; PING, Y.; JIANG-HONG, M.; XIAN-MING, L.; *ACTA PHYS. -CHIM. SIN.*, v. 25(11), p. 2325-2328, 2009.

APÊNDICE

Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations

Deyse G. Costa,[†] Alexandre B. Rocha,[‡] Renata Diniz,[†] Wladimir F. Souza,[§] Sandra Shirley X. Chiaro,[§] and Alexandre A. Leitão^{*†}

Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG 36036-330, Brazil, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil, and PETROBRAS-CENPES, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ 21941-915, Brazil

Received: April 14, 2010; Revised Manuscript Received: July 12, 2010

We propose a model to calculate the electronic structure of hydrotalcite-like compounds by using periodic boundary conditions and ab initio density functional theory (DFT). The proposed method to build up layered double hydroxides (LDHs) was tested for $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3}\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6}\cdot 4/6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6}\cdot 4/6\text{H}_2\text{O}$ with 3R_1 polytype. In the model, the occupation of cationic sites in hydroxide layers is ordered and the interlayer anions and water molecules form a film between the layers. Direct comparison with experimental structural parameters shows good agreement. The a parameter is close to that in brucite for all three LDHs. The c parameter is smaller (about 1 Å) for the LDHs with CO_3^{2-} as a consequence of its strong interaction with hydroxide layers. Those interactions were evidenced by the difference of density and vibrational analysis. The intercalated water molecules have small mobility and interact strongly with one another and with interlayer anions and hydroxide layers. These interactions cause the downshift in the calculated vibrational wavenumbers of water O–H stretching modes below 3420 cm^{-1} and are consistent with the reported infrared spectra of hydrotalcite-like compounds. The calculated formation enthalpies for LDHs with carbonate are in agreement with the previously reported trend. The biggest difference between theoretical and experimental values is 2 kcal/mol. The calculated formation Gibbs energies are negative. The zero point energy is important to evaluate ΔH , but the formation entropy does not affect the Gibbs free energy significantly.

1. Introduction

The expression layered double hydroxides (LDHs) or hydrotalcite-like compounds is used to designate a large number of isomorphous compounds. The major LDH groups can be formulated as $[\text{M}_{1-x}\text{Me}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, where M^{2+} and Me^{3+} are di- and trivalent metallic cations, respectively.^{1,2} The value of x is usually in the range 0.17–0.33, although LDHs with significantly higher values of x have also been reported.^{3,4} A^{n-} is an exchangeable interlayer anion. A typical structural representation of a LDH is shown in Figure 1. The possibilities for M^{2+} include Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , and Ca^{2+} and for Me^{3+} are Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} . The most common interlayer anions are CO_3^{2-} , halides, NO_3^- , SO_4^{2-} , and other inorganic anions.^{2,5,6} Hydrotalcite-like compounds with organic anions, which have interesting applications, were also synthesized.^{7–9}

The interest in LDH structures has been growing due to their use as antacid, antipeptin, absorbing agent, anion exchangers, acid residue scavengers, stabilizers for polymers.^{10–13} Other important applications are in the catalysis field where these compounds can act as catalyst, catalyst support or precursor for supports. The main reason for this is their ability to produce mixed metal oxides materials with great surface area by thermal decomposition.¹⁴

The LDH structures consist of stacks of $[\text{M}_{1-x}\text{Me}_x(\text{OH})_2]^{x+}$ layers. However, the relative positions of di- and trivalent cations

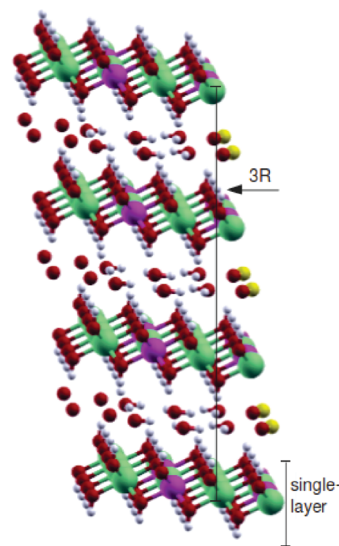


Figure 1. Typical LDH with 3R structure.

are poorly known. The layers of brucite-like and hydrotalcite-like compounds have hexagonal close-packing of hydroxyl ions, in which the cations occupy the octahedral sites in each hydroxide layer. The hydroxyl ions can occupy three different sites, usually labeled by capital letters, A, B, and C,^{15–17} as viewed along the (111) direction in face centered cubic (fcc) structure. In the case of brucite-like compounds, such as $\text{Mg}(\text{OH})_2$, each unit cell has hydroxyl sites A and C. Each hydroxide layer can be represented by a set of two letters for

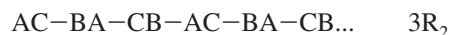
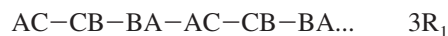
* Corresponding author. E-mail: alexandre.leitao@ufjf.edu.br.

[†] Universidade Federal de Juiz de Fora.

[‡] Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[§] PETROBRAS-CENPES.

hydroxyl ions and the metal cation is omitted, since their position is entirely determined if the position of the hydroxyl groups are known.^{15,16} For instance, a brucite-like compound has stacking sequence AC–AC–AC–.... The hexagonal close-packed OH in hydrotalcite-like compounds can be stacked in more complex arrangements than observed in brucite, and the most common polytypes are the following:



where $3R_1$ and $3R_2$ are designations for the polytypes.

LDHs with a $3R$ polytype have rhombohedral symmetry, and to build up their unit cells, three hydroxide layers are required. The intercalated anion and its orientation within LDH affect the stacking sequence, the value of thermodynamic potentials and other properties of these materials. The most common counteranion in the LDHs is carbonate, and its presence is associated mainly with $3R_1$ polytype, making the occurrence of this kind of packing predominant.

Hydrotalcite-like compounds are generally obtained as a powder, often with a low crystallinity degree, and their structural determination by X-ray diffraction is difficult. The polytypism can generate defects in a crystal as stacking faults, turbostraticity (random orientation of layers), and interstratification (intergrowths of motifs with different interlayer spacing), which are usually responsible for the appearance of the asymmetric broad peaks in the diffraction pattern.¹⁸ The powder patterns refinement is reported only for hydrotalcite-like compounds with small inorganic guests and good crystallinity degrees¹⁹ and, also, when an auxiliary program such as DIFFax is used.^{16,18,20} Furthermore, there is a debate in the literature on the existence of long-range ordering^{21–30} for cations and anions.

The range of composition $x = N_{\text{Me}^{3+}} / (N_{\text{Me}^{3+}} + N_{\text{M}^{2+}})$ varies, but the most common are $1/3$ and $1/4$. The triple charged cations should avoid each other as second nearest neighbors.²¹ This suggests a completely ordered cation distribution in the hydroxide sheets, which is not frequently observed by powder X-ray diffraction. Many authors^{22–25} argue that ordering is only verified when cations have similar ionic radii. Other cases, such as Mg–Al, Mg–Fe, and Mg–Cr lead to the observation of short-range ordering. On the other hand, recent works have shown solid evidence of long-range arrangement for the cations at the layers and for the interlayer anions.^{26–30}

The main works on computational simulation of hydrotalcite-like compounds were carried out with classical molecular dynamics (MD),^{31–33} which has been used in structural investigation and dynamic simulation of interlayer species,^{34–40} IR simulation,⁴¹ and exchange capacity evaluation.⁴² Force fields are often parametrized based upon experimental data or electronic structure calculations. For previously mentioned reasons, the experimental information of structure is limited and does not include the analysis of the wide variety of isomorphous substitutions. DFT quantum calculations using periodic boundary conditions have achieved sufficient accuracy to predict crystallographic and electronic properties of these minerals.^{43,44} However, the large unit cells of LDH make these calculations very expensive. Anhydrous LDHs were simulated to reduce the computational demand, but their polytypes are limited to 1H or 2H, which are not the most commonly observed. Quantum mechanical simulation has also been performed by using a cluster model approach with a localized basis set,^{45–47} which

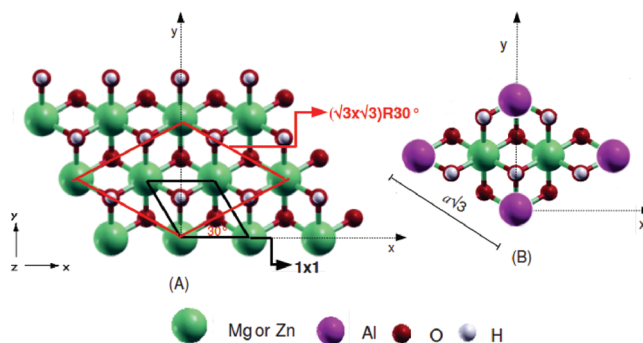


Figure 2. Top view of hydroxide layers: (A) reconstructions (1×1) and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ in a brucite-like layer; (B) details of the cell $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ used for LDH with $x = 1/3$.

has less computational cost than calculations using periodic boundary conditions with plane wave basis sets. Nevertheless, some important information is inaccessible from cluster models, such as the determination of the confinement effect on the anionic guest and the stabilization of the layered structure obtained by interaction between hydroxyl groups and intercalated anions or water molecules.

In our previous works, we have investigated the formation energy of mixed neutral hydroxide layers⁴⁸ and the reaction mechanism of a brucite layer with HF ⁴⁹ using DFT calculations and periodic boundary conditions. In the present work, we extend the use of this methodology to study the hydrotalcite-like compounds. The use of periodic boundary conditions combined with proper supercells has allowed us to reproduce the $3R_1$ polytype by using only one layer and guest molecules from only one interlayer space. These models provide an appropriate description of layered structure of minerals with a moderate-size supercell. The LDH that are simulated in this paper are $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 4/6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 4/6\text{H}_2\text{O}$, all of them in the $3R_1$ group and named by Zn–Al–Cl, Zn–Al– CO_3 , and Mg–Al– CO_3 , respectively. The validity of the total $\text{M}^{2+} - \text{M}^{3+}$ ordering was assumed, as represented by $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ and $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ supercells (see below). Water molecules and guest anions were distributed in the interlayer space using their preferential sites. Structural and conformational analyses were done. Interlayer interactions, charge transfer, infrared wavenumbers, formation enthalpy and Gibbs free energy are all calculated and discussed.

2. Description of the LDH Model Structures

2.1. Building the Brucite-Like Layers and Unit Cells. The stacking sequence [AB–BC–CA] of the OH^- groups in $3R_1$ LDH corresponds to space group $R\bar{3}m$, which is determined by lattice parameters a and c . For LDHs where $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ or Zn^{2+} , the a parameter is close to that in brucite. On the other hand, the c parameter needs to be large enough to guarantee that the unit cell will contain three hydroxide layers and three interlayer spaces. Considering only the OH^- ions, each isolated hydroxide sheets can be described by a bidimensional lattice composed of \vec{v}_1 and \vec{v}_2 , where $\vec{v}_1 = (a, 0, 0)$ and $\vec{v}_2 = (-a/2, 3^{1/2}a/2, 0)$, as shown in Figure 2A, forming the (1×1) reconstruction.

For hydrotalcite-like compounds with molar ratio $x = 1/3$, the M^{3+} cations have to be separated by a vector with modulus equal to $3^{1/2}a$. This relation is consistent with a supercell generated by rotation of 30° around the origin of the previous (1×1) unit cell, followed by multiplication of \vec{v}_1 and \vec{v}_2 by

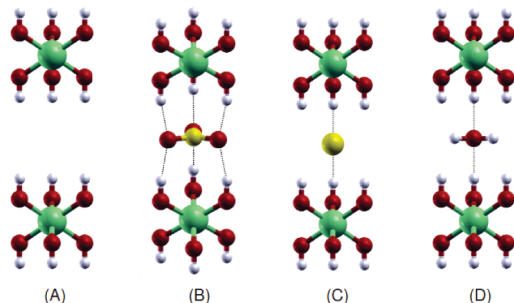


Figure 3. (A) Hydroxyl groups in consecutive layers forming a trigonal prism. (B) Carbonate occupying interlayer sites. (C) Chloride occupying an interlayer site. (D) Water molecule in an interlayer site.

$\sqrt{3}$. These operations result in a new bidimensional lattice reconstruction named $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ shown in Figure 2B. This reconstruction, with two M^{2+} and one Al^{3+} has a total charge +1 and can be balanced by monovalent anions like Cl^- . This was used to model the Zn–Al–Cl structure. Two Al^{3+} are necessary to balance each CO_3^{2-} anion. Thus, the reconstruction $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ with four M^{2+} and two Al^{3+} was used for Zn–Al– CO_3 and Mg–Al– CO_3 . Therefore, the two-dimensional part of the supercell for Zn–Al–Cl has the following vectors $\vec{u}_1 = (3a/2, 3^{1/2}a/2, 0)$ and $\vec{u}_2 = (-3a/2, 3^{1/2}a/2, 0)$. For Zn–Al– CO_3 and Mg–Al– CO_3 \vec{u}_1 has the same expression and $\vec{u}_2 = 2(3a/2, 3^{1/2}a/2, 0)$. Calculations were started with a parameter and layer ion positions taken from brucite structure.

The relative position of hydroxide layers is determined by a stacking vector. The stacking vector generates the polytype of the LDH and, for the $3R_1$ structure, has the form $2\vec{v}_1/3 + \vec{v}_2/3 + 1/3(0, 0, c)$.^{16–18,20} This stacking vector was used as \vec{u}_3 to construct the supercells that have only one hydroxide layer and still conserve the correct stacking sequence of the hydroxyl sheets. Experimental values were used as initial c parameters for the three structures. For comparison with experimental data, the parameters a and c were recalculated after total geometry optimization is done by using the expressions $a = |\vec{u}_1|/\sqrt{3}$ and $c = 3u_3z$, where u_3z is the z component of \vec{u}_3 .

2.2. Interlayer Description. Hydrotalcite-like compounds have one interlayer site for each layer octahedron, which can be occupied by a water molecule or an anion or be vacant. The intercalated species are randomly distributed in the interlayer domain. However, they can be located at specific positions. The long-range order in the hydroxide layers can induce a regular distribution of intercalated anions along the 3-fold axis of minerals. This disposition at specified sites can be thermodynamically favorable due to the attraction between charges of opposite signs and the enhancement of the hydrogen bond with the hydroxylated layers. In this work, we have chosen one geometric configuration of interlayer components for each calculated LDH compound. We have considered the possible geometric configurations degenerated in energy and have calculated the configurational entropy associated to them.

All interlayer sites in the LDH with the $3R_1$ polytype are formed by trigonal prismatic arrangements of hydroxyl groups, as shown in Figure 3A. As can be seen in Figure 3B, the carbonate C_3 axis is perpendicular to the layers plane. This choice is reinforced by several works that show the preference for parallel configuration to both water molecules and carbonate anions.^{50,51} These sites make the inclusion of carbonate easier. The carbon atom was placed along the center of an equilateral triangle formed by OH ions of hydroxide layers while the carbonate oxygens were placed along the line directed from the

center to the vertices of this triangle. The spherical chloride anion was located directly between hydroxyl groups of nearest layers as shown in Figure 3C. The C_2 symmetry axes of water molecules are parallel to the layers (Figure 3D).

3. Theoretical Methodology

Ab initio calculations were performed in the framework of DFT^{52,53} using the generalized gradient approximation (GGA/PBE)⁵⁴ to exchange–correlation functional as implemented in the PWscf⁵⁵ package. Ion cores were described by ultrasoft pseudopotential,⁵⁶ and the Kohn–Sham one-electron states were expanded in a plane wave basis set until the kinetic cutoff energy of 40 Ry (240 Ry for the density). Monkhorst–Pack⁵⁷ meshes of $3 \times 3 \times 2$ and $2 \times 3 \times 2$ k -point sampling in the first Brillouin zone were used for $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ and $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ supercells, respectively. All molecular graphics have been generated by XCRYSDEN graphical package.^{58,59}

Equilibrium lattice parameters and atomic positions for all structures were found by minimizing the total energy gradient. For each set of lattice parameters, the relative ion positions were relaxed until all force components were smaller than 0.001 Ry/Bohr. Full vibrational calculations were performed, and their analyses were used to validate the optimized geometries as real minima. The vibrational data were also used to simulate infrared spectra and to calculate the thermal contribution to thermodynamic potentials and the zero point energy (ZPE).

The Gibbs free energy was obtained by eq 1.

$$G = H - TS \quad (1)$$

where H is the enthalpy, T is the absolute temperature, and S is the entropy.

The enthalpy is defined as

$$H = U + pV \quad (2)$$

where p , V , and U are the pressure, volume, and internal energy, respectively. When variations of thermodynamic potentials are considered in solid state at typical conditions, the contribution of the pV term can be ignored, thus, $\Delta H \approx \Delta U$. The U potential at 0 K is equivalent to electronic energy E_{el} plus ZPE calculated with DFT. To calculate the thermodynamic properties at finite temperatures, the contribution of vibrations need to be taken into account, as presented in eq 3. Within harmonic approximation, the expression for the vibrational contribution, including ZPE is shown in eq 4,

$$U = E_{el} + U^{vib}(T) \quad (3)$$

$$U^{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}\right) - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega_i \right] \quad (4)$$

where N is the number of atoms in the unit cell, i is the index of vibrational mode, $\hbar\omega_i$ is the vibrational energy of mode i , and k_b is the Boltzmann constant. The first term in the sum is the vibrational contribution to U and the second is the ZPE energy.

In solid state, the entropy can be partitioned into the following contributions:

$$S = S^{\text{conf}} + S^{\text{vib}} \quad (5)$$

where S^{conf} and S^{vib} are the configurational and vibrational entropy, respectively.

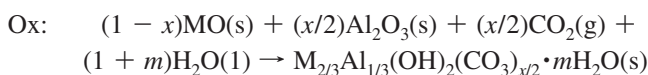
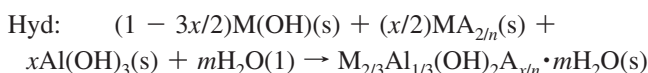
The vibrational entropy, within harmonic approximation, is given by

$$\Delta S^{\text{vib}} = k_b \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{k_b T} \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}\right) - 1 \right)^{-1} - \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_b T}\right)\right) \right] \quad (6)$$

The magnitude of configurational entropy is directly related to an augment in the number of distinguishable configurations of atoms for a given internal energy. In LDH, the configurational entropy can be divided into two terms, S_b^{conf} for the binary solution of metal cations in the brucite-like sheets and S_i^{conf} for conformations of water molecules, guest anions, and vacancies in the interlayer. In this model (long-range order), distinguishable configuration arrays of metal cations in the brucite-like layer are absent (there is only one configuration); thus, S_b^{conf} is null. The contribution of $S^{\text{conf}} = S_i^{\text{conf}}$ can be calculated through an equation proposed by Allada:⁶⁰

$$S^{\text{conf}} = -RN_T[X_A \ln X_A + X_W \ln X_W + X_V \ln X_V] \quad (7)$$

where N_T is the total moles of mixing species and X_A , X_W , and X_V are the mole fraction of anion, water molecule, and vacancy, respectively. The temperature used to calculate U^{vib} , S^{vib} , and G was set to 298.15 K. The chemical equations used to calculate the formation energy are



where Hyd is the LDH formation from combination of the hydroxides and the divalent metal salts, Ox is the LDH formation from oxides, and Trans is the transition from ice Ih to liquid water. Table 1 shows the minerals used in reactions Hyd and Ox. All the structures have the geometries optimized, including the unit cell parameters, with the same tolerance as for LDH structures. Assuming thermodynamic equilibrium, the enthalpy, entropy, and Gibbs free energy of the reactions can be calculated using the following equations:

TABLE 1: Solid Phase Used for Hydrotalcite Formation

from hydroxides	(reaction Hyd)	from oxides	(reaction Ox)
Zn–Al–CO ₃	Mg–Al–CO ₃	Zn–Al–CO ₃	Mg–Al–CO ₃
<i>ε</i> -Zn(OH) ₂	Mg(OH) ₂ -brucite	ZnO	MgO
Al(OH) ₃ -gibbsite	Al(OH) ₃ -gibbsite	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
ZnCO ₃	MgCO ₃	H ₂ O-Ih	H ₂ O-Ih
H ₂ O-Ih	H ₂ O-Ih		

$$\Delta H = H_{\text{LDH}} - \sum_R \nu_R H_R \quad (8)$$

$$\Delta S = S_{\text{LDH}} - \sum_R \nu_R S_R \quad (9)$$

$$\Delta G = G_{\text{LDH}} - \sum_R \nu_R G_R \quad (10)$$

where H_{LDH} , S_{LDH} , and G_{LDH} are the enthalpy, entropy, and Gibbs energy calculated for LDH, respectively. R and ν_R are the index and the stoichiometric coefficient for any reactant in Hyd or Ox reactions (water, hydroxides, salts, or oxides), respectively. We have calculated thermodynamic potentials for water using the ice Ih structure. These potentials were corrected by adding ΔH_{trans} and ΔG_{trans} that are the experimental liquefaction enthalpy and Gibbs free energy of the ice in structure Ih to liquid water at 25 °C and 1 bar. For this transition $\Delta H_{\text{trans}} = -1.65$ kcal/mol and $\Delta G_{\text{trans}} = 0.14$ kcal/mol.⁶¹

4. Results and Discussion

4.1. Geometrical Structure. The present simulation of LDHs retains the layered structure, as shown in Table 2, with similar cation–cation distances in each layer. Ab initio calculations do not allow fractional occupation and because of that the $R\bar{3}m$ symmetry was lost when water molecules and anions were put in the model. However, the three calculated LDHs have kept $3R_1$ supercell vectors given that the optimized γ angles are 120.0°, 118.8°, and 119.1° for Zn–Al–Cl, Zn–Al–CO₃, and Mg–Al–CO₃, respectively, which are very close to 120°. Furthermore, the vectors \vec{u}_3 conserved their form $2\vec{v}_1/3 + \vec{v}_2/3 + 1/3(0, 0, c)$ after full optimization of nuclei positions and supercell parameters. The calculated lattice parameters a and c are in good agreement with experimental values and the most important disagreement in interatomic distances are related to the C–O distances. Nevertheless, we believe that our values are the most worth confident since complete structural guest information is not possible using X-ray diffraction.⁶² Full vibrational calculations were performed and all optimized geometries were confirmed as real minima.

The interlayer distance inside a LDH is qualitatively related to some parameters like anionic radii and the equilibrium position of anions and water molecules. The intermolecular interactions are determinant to their relative position, and four cases can be identified: anion–layer, anion–water, water–water, and water–layer interactions. The sum of these effects determines the c parameter but does not influence a . The c parameter decreases when the LDH is intercalated with the CO₃²⁻ anion compared to Cl⁻ (Table 2). This result suggests the existence of stronger interactions in the M–Al–CO₃ than in M–Al–Cl. The charge transfer is a good qualitative indication for the intermolecular interactions. Covalent and coordinated bonds generate strong differences in electronic distribution. Electrostatic interactions induce a relatively small modification in the electronic distribution of the charged species. The charge transfer among layer and interlayer components was investigated by calculating the charge density difference, $\Delta\rho(\vec{r})$ in a point \vec{r} , as defined below:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{LDH}} - (\rho_1 + \rho_{A^-} + \sum_{i=1}^{N_w} \rho_{w_i}) \quad (11)$$

TABLE 2: Main Geometrical Parameters for Hydrotalcites Zn–Al–Cl, Zn–Al–CO₃, and Mg–Al–CO₃

geometrical parameter	Zn–Al–Cl		Zn–Al–CO ₃		Mg–Al–CO ₃	
	exp ^a	theo	exp ^a	theo	exp ^b	theo
$a/\text{Å}$	3.0813(3)	3.1300	3.0737(1)	3.0040	3.0424(2)	3.0474
$c/\text{Å}$	23.351(5)	23.474	22.743(2)	22.631	22.664(4)	22.166
$d(\text{M–OH})/\text{Å}$	2.054	2.070	2.034	2.003	1.991(4)	2.000
$d(\text{OH–OH})_{\text{(shared edges)}}/\text{Å}$	2.715	2.743	2.665	2.715	2.569(9)	2.569
$d[(\text{H}_2\text{O}, \text{A}^-) - (\text{H}_2\text{O}, \text{A}^-)]/\text{Å}$	— ^c	2.924	2.861	2.805	2.915(9)	2.915
$[(\text{OH}) - (\text{M}) - (\text{OH})]/\text{deg}$	82.78	82.0	81.86	82.50	80.4(4)	83.3
$(\text{O–C–O})/\text{deg}$	—	—	120.01	120.01	120.0(9)	120.0
$d(\text{C–O})/\text{Å}$	—	—	1.170	1.303	1.098(11)	1.298

^a Reference 17. ^b Reference 16. We reported mean theoretical values for $d(\text{OH–OH})$ and $d[(\text{H}_2\text{O}, \text{A}^-) - (\text{H}_2\text{O}, \text{A}^-)]$. ^c The signal “—” alone indicates that the parameter does not exist or could not be measured.

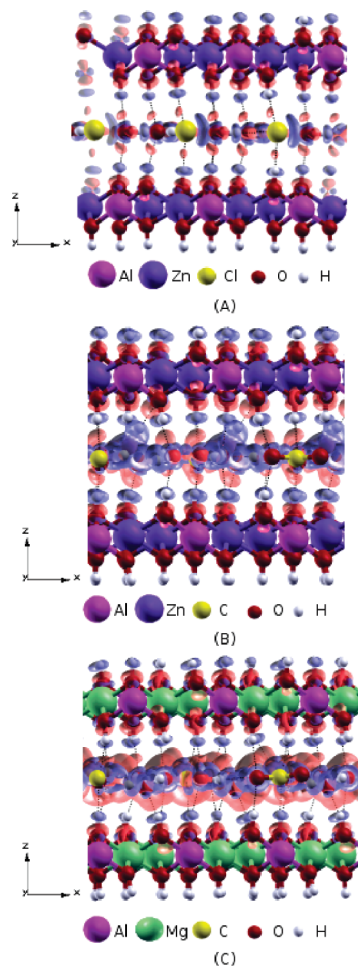


Figure 4. Charge density difference for LDHs: (A) Zn–Al–Cl, (B) Zn–Al–CO₃, and (C) Mg–Al–CO₃. The charge flows from blue to red regions.

where ρ_{LDH} is the density of the LDH and ρ_{h} , ρ_{A^-} , and $\sum_{i=1}^N \rho_{\text{w}_i}$ are hydroxide layer, anion, and water molecules electron densities, respectively. As can be seen in Figure 4, the interactions among the interlayer water molecules and anions are stronger than between layer hydroxyl groups and interlayer components. The isosurfaces in 3D space are red or blue when $\Delta\rho(\vec{r})$ assumes values of -0.003 and $+0.003$ electron/Bohr³, respectively. Water molecules are connected through extensive hydrogen bonding with intercalated CO₃²⁻.

Furthermore, $\Delta\rho(r)$ plots in Figure 4 show that the redistributions of density, including in the hydroxyl sheet, in LDHs intercalated with carbonate is larger than that with the Cl⁻ ion. As already mentioned, other evidence that the interaction of the hydroxide layers with carbonate ions is stronger than that

with the chloride ions is the smaller c parameter found for M–Al–CO₃ species, as shown in Table 2. The difference in the c parameter between Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃ is around 1 Å. The 0.5 Å deviation from experimental parameter for Mg–Al–CO₃ corresponds only to 2.2% relative error and maintains the tendency for a qualitative connection between the anion type and the magnitude of c parameter. The three calculated LDHs have similar distances among water molecules and interlayer anions. Considering the water molecules and carbonates orientation, the interlayer structure looks like a monolayer film. As expected, the a parameter was similar in the three calculated LDHs since the value of x was the same and the ionic radii of Zn²⁺ and Mg²⁺ are very close.

4.2. Vibrational Analysis. In the infrared spectra of LDHs, the hydrogen bond can be mainly indicated by a shift in the band corresponding to the stretching mode of the OH group [$\nu(\text{OH})$] and to the HOH-bending mode [$\delta(\text{H}_2\text{O})$] of water molecules. For a water molecule that is not hydrogen bonded, a strong band around 3756 cm⁻¹, related to antisymmetric stretching $\nu(\text{OH})$, and another less intense band at 1595 cm⁻¹, related to the $\delta(\text{H}_2\text{O})$ mode, are present. If water molecules are involved in hydrogen bonds and are in the liquid state, these bands are found around 3455 and 1645 cm⁻¹. In ice, the two bands are shifted to 3255 and 1655 cm⁻¹. Therefore, intercalated water with strong hydrogen bonds should present their $\nu(\text{OH})$ below 3420 cm⁻¹ and $\delta(\text{H}_2\text{O})$ above 1640 cm⁻¹.⁶³ However, the $\delta(\text{H}_2\text{O})$ mode is not used frequently to analyze the water mobility in function of its small shift and intensity.

Any water molecule inside a LDH can interact as a hydrogen donor or acceptor in hydrogen bonds. The resulting normal modes are related to water molecules, M₃OH (with M = Zn or Mg), Al₃OH, and intercalated anion moieties. Moreover, the band assignment is a matter of debate, especially the distinction between metal–hydroxyl stretching and water OH-stretching, which appear in same region (4000–2500 cm⁻¹). We simulated the infrared spectra from our DFT data (Figure 5 and Figure 6). Only the bands related to water molecules and CO₃²⁻ vibrations are assigned, since we want to discuss their interactions inside the LDHs. In Table 3, these and other vibrational modes and their experimental values are shown.

The calculated infrared spectrum of water in the vapor phase is in Figure 5A and shows the antisymmetric and symmetric OH-stretching modes at 3815 and 3708 cm⁻¹, respectively, while the HOH-bending appears at 1582 cm⁻¹. There is a remarkable deviation between calculated and experimental vibrations of the gas phase water molecule, which are reported as 3756 and 3657 cm⁻¹ for $\nu(\text{OH})$ and 1595 cm⁻¹ for $\delta(\text{H}_2\text{O})$.⁶⁴ This overestimation is always observed when anharmonicity effects are neglected in the theoretical treatment. Nevertheless, due to high charge transfer inside hydrotalcite-like compounds a shift to

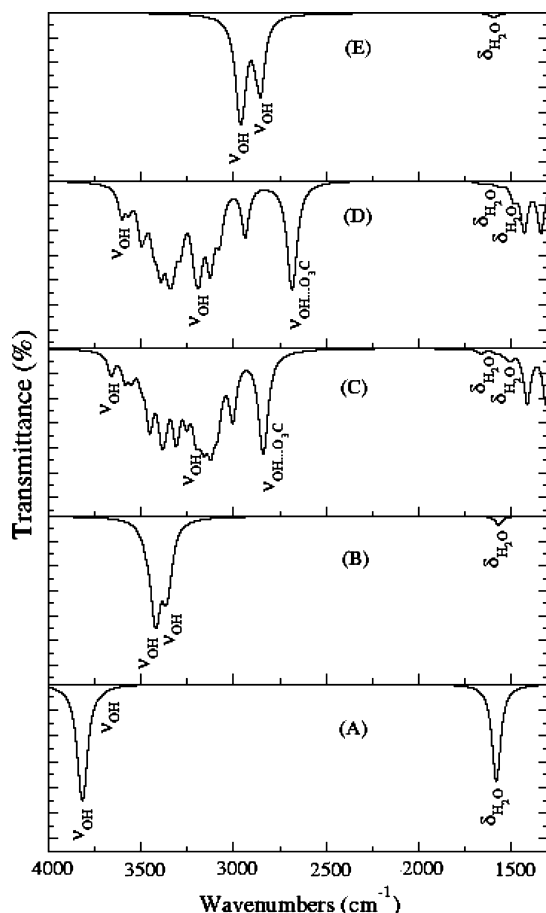


Figure 5. Simulated infrared spectra of (A) water vapor, (B) Zn–Al–Cl LDH, (C) Zn–Al–CO₃ LDH, (D) Mg–Al–CO₃ LDH, and (E) ice Ih. Wavenumbers were obtained by DFT calculations.

lower wavenumbers is expected. Good agreement between experimental and calculated wavenumbers can be obtained (Table 3) as a consequence of error cancelation. To corroborate this statement, parts B–D of Figure 5 show that the $\nu(\text{OH})$ bands suffer remarkable downshift compared to that of free $\nu(\text{OH})$ groups.

The typical bands at 3661–3203 cm^{-1} are ascribed to $\nu(\text{M}-\text{OH})$ and the bands in the range 3206–2684 cm^{-1} are assigned to $\nu(\text{OH})$ of water molecules. The lowest bands observed around 3253–3203 and 2840–2684 cm^{-1} are assigned as the $\nu(\text{M}-\text{OH}\cdots\text{CO}_3^{2-})$ bridging mode of metal hydroxyl and carbonate and the $\nu(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CO}_3^{2-})$ bridging mode of water molecule and carbonate, respectively. The bands at 1666–1489 cm^{-1} are related to the bending mode of interlayer water molecules. The shift toward lower wavenumbers of $\nu(\text{OH})$ increases with the enhancement of the hydrogen bond and for the calculated LDHs the band of this mode is close to the position of that in the ice Ih structure (Figure 5E). The position and intensity of the $\nu(\text{OH})$ indicate that the water molecules are highly structured in LDH.

The free carbonate anion has D_{3h} point group symmetry and their infrared spectra present only three bands: the $\gamma(\text{OCO})$ out-of-plane OCO bend of A_2'' symmetry observed at 874 cm^{-1} , the $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ (E') antisymmetric CO stretching found at 1415 cm^{-1} , and the $\delta(\text{OCO})$ (E') at 680 cm^{-1} related to the in plane OCO bending. The mode $\nu_s(\text{CO})$ (A_1') associated with symmetric CO stretching is not active in the infrared.⁶⁵ Parts A and B of Figure 6 show the modes related to CO_3^{2-} ion intercalated in

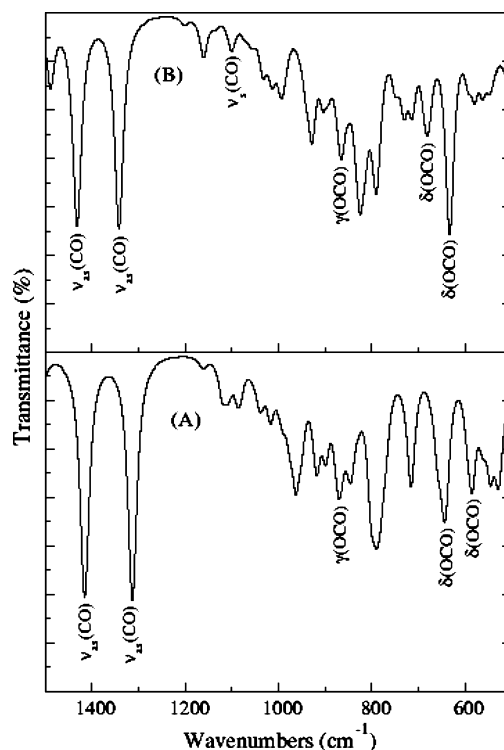


Figure 6. Simulated infrared spectra of hydrotalcite-like compounds (A) Zn–Al–CO₃ and (B) Mg–Al–CO₃. Wavenumbers were obtained by DFT calculations.

the hydrotalcites Zn–Al–CO₃ and Mg–Al–CO₃, respectively. In comparison with free CO_3^{2-} a shift toward lower wavenumbers is commonly observed. The downshift of wavenumbers indicates a loss of freedom compared to the free carbonate ion, resulting in a lowering of their symmetry. As a consequence, the degeneracy of the $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ and $\delta(\text{OCO})$ modes is lost and two $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ and $\delta(\text{OCO})$ are observed in both spectra of LDH. The $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ splitting is observed at 1416–1313 cm^{-1} for Zn–Al–CO₃ and 1432–1342 cm^{-1} for Mg–Al–CO₃. While the $\delta(\text{OCO})$ is found at 641–594 and 678–633 cm^{-1} , respectively, for Zn–Al–CO₃ and Mg–Al–CO₃ LDHs. Only for hydrotalcite Mg–Al–CO₃ does a band appear at 1060 cm^{-1} , which shows that the $\nu_s(\text{CO})$ mode was activated.

4.3. Thermodynamic Analysis. As can be seen in Table 4, there is a good agreement between calculated and experimental⁶⁶ values of formation enthalpy for Zn–Al–CO₃ and Mg–Al–CO₃ formation reactions. The effect of any possible disorder is computed in the entropic term. Present results demonstrate that our model can be used to predict and rationalize synthetic routes to preparation of layered hydroxides as well as to access the thermochemistry involved in a reaction, when this is not available. For instance, the formation of LDHs containing CO_3^{2-} is predicted to occur.

The ZPE variation, ΔZPE , is around -0.5 kcal/mol for Hyd formation reactions. The TS term is about 7–9% of Ox reactions and can be neglected for Hyd reactions since their absolute values are very small (Table 4). The analysis of enthalpy variations of M–Al–CO₃ Hyd type reactions could be used for initial conclusions in comparative studies since the entropic term is not so important at 298 K. The variation of ΔZPE in Ox and Hyd reactions, from -0.9 to $+0.9$ kcal/mol, indicates that this term needs to be accounted for in comparative studies involving LDH. The values of ΔZPE are particularly relevant in the ΔH calculations for Hyd reactions because they can represent more than 20% of the total value.

TABLE 3: Some Wavenumbers (cm⁻¹) in the Simulated and Experimental Infrared Spectra of LDHs

mode	Zn–Al–Cl		Zn–Al–CO ₃		Mg–Al–CO ₃	
	exp ^a	theo	exp ^c	theo	exp ^c	theo
$\nu(\text{MO–H})$	3392	3422	3650–3600	3663	3650–3600	3603
$\nu(\text{OH})(\text{water})$	3392	3368	— ^d	3205	—	3208
$\nu(\text{H}_2\text{O}\cdots\text{O}_3\text{C})$	—	—	—	2840	—	2685
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1634	1571	—	1666	—	1664
$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	1438, 1352 ^b	—	—	1416, 1313	—	1432, 1342
$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	—	—	1090–1056	—	1050	1060
$\gamma(\text{CO}_3)$	853	—	860	870	880	868
$\nu(\text{M–OH})$	—	794	796	795	790	789
$\delta(\text{OCO})$	—	—	620	641–594	668–620	678–633
$\delta(\text{HO–M–OH})$	584	582	584	560	560	562
$\delta(\text{M–O–M})$	—	422	430	428	428	432

^a From ref 67. ^b Contamination by carbonate anions. ^c Reference 68. ^d The signal “—” alone indicates that the parameter does not exist or could not be measured.

TABLE 4: Calculated Thermodynamic Potentials and ZPE in kcal/mol for Zn–Al–CO₃ and Mg–Al–CO₃ Formation from Hydroxides (Hyd) or from Oxides (Ox)

	Zn–Al–CO ₃	Mg–Al–CO ₃
$\Delta H_{\text{Hyd}}(\text{exp})^a$	-5.25 ± 0.36	-2.78 ± 0.34
ΔH_{Hyd}	-5.41	-4.71
ΔG_{Hyd}	-5.50	-4.87
ΔZPE_{Hyd}	-0.47	0.90
$T\Delta S_{\text{Hyd}}$	0.09	0.17
$\Delta H_{\text{Ox}}(\text{exp})^a$	-10.83 ± 0.22	-13.86 ± 0.40
ΔH_{Ox}	-10.06	-15.59
ΔG_{Ox}	-9.24	-14.30
ΔZPE_{Ox}	-0.6	-0.87
$T\Delta S_{\text{Ox}}$	-0.82	-1.29

^a From ref 66.

5. Conclusions

This work presents ab initio calculations based on density functional theory with periodic boundary conditions for the hydrotalcite-like compounds Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)₂Cl_{1/3}·²/₃H₂O, Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)₂(CO₃)_{1/6}·⁴/₆H₂O, and Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)₂(CO₃)_{1/6}·⁴/₆H₂O. We built supercells using the regular stacking vectors of 3R₁ polytype. Supercells have hydroxide layers with correct packing, interlayer anions, and hydration water molecules.

Optimized geometries show good agreement with experimental data, including the carbonate and water conformations. As expected, the *a* parameters are very similar for these LDHs. We found the *a* parameters as 3.130, 3.004, and 3.047 Å for Zn–Al–Cl, Zn–Al–CO₃, and Mg–Al–CO₃, respectively, while the calculated *c* parameters were 23.474, 22.631, and 22.166 Å. The interlayer molecules and anions form hydrogen bonds, giving origin to a monolayer film. The correlation between the *c* parameter and interaction of hydroxide layers with interlayer anions was evidenced. CO₃²⁻ forms hydrogen bonds with hydroxide layers while Cl⁻ does not.

The simulation of infrared spectra allow us to assign the bands of the most important vibrational modes, and they are close to experimental data. The calculated vibrational modes, with a shift of the $\nu(\text{OH})$ stretching normal mode below 3420 cm⁻¹ for the three LDHs, and the electronic density difference analysis indicate a strong hydrogen bonding among interlayer anions and water molecules. These interactions suggest a small mobility in the interlayer region.

Variation of zero point energy in formation reactions of the LDH presents significant values and should be taken into account in the ΔH calculation. The calculated formation enthalpies were -5.41 and -4.71 kcal/mol for Zn–Al–CO₃

and Mg–Al–CO₃, respectively, for reactions using hydroxides and are near the experimental reported values -5.25 and -2.78 kcal/mol. The formation enthalpies obtained from oxides were calculated as -10.06 and -15.59 kcal/mol for Zn–Al–CO₃ and Mg–Al–CO₃, respectively. These values keep the trend and are very close to the experimental values, reported as -10.83 and -13.86 kcal/mol. The formation Gibbs free energy was calculated as -5.50 and -4.87 kcal/mol for Zn–Al–CO₃ and Mg–Al–CO₃, respectively, obtained from hydroxides. When the precursors are oxides, the calculated Gibbs formation energies were -9.24 and -14.30 kcal/mol. It was noticed that, in general, the *TS* term is about 9% at most.

The good agreement of the calculated geometry, vibrational spectra, and thermodynamic potentials with experimental data suggests that the proposed models could be used to predict interesting properties of new hydrotalcite-like compounds.

Acknowledgment. We thanks CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), FAPERJ (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro), and Petrobras S/A for financial support during this work.

References and Notes

- (1) Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Quim. Nova* **1998**, *21* (3), 300.
- (2) Vaccari, A. *Catal. Today* **1998**, *41*, 53.
- (3) Pausch, I.; Lohse, H. H.; Schurmann, K.; Allmann, R. *Clays Clay Miner.* **1986**, *34*, 507.
- (4) Thevenot, F.; Szymanski, R.; Chaumette, P. *Clays Clay Miner.* **1989**, *37*, 396.
- (5) Rives, V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Nova Science Publishers: New York, 2001.
- (6) Rives, V. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *75*, 19.
- (7) Costantino, U.; Ambrogio, V.; Nocchetti, M.; Perioli, L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *107*, 149.
- (8) Nalawade, P.; Aware, B.; Kadam, V. J.; Hirlekar, R. S. *J. Sci. Ind. Res.* **2009**, *68*, 267.
- (9) Cunha, V. R. R.; Ferreira, A. M.; da, C.; Constantino, V. R. L.; Tronto, J.; Valim, J. B. *Quim. Nova* **2010**, *33* (1), 159.
- (10) Cavani, F.; Trifino, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
- (11) Duan, X.; Li, F. *Struct. Bonding (Berlin)* **2006**, *119*, 193.
- (12) Oh, J. M.; Biswick, T. T.; Choy, J. H. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2553.
- (13) Othaman, M. R.; Helwani, Z.; Martunus; Fernando, W. Z. N. *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23* (9), 335.
- (14) Zhang, F.; Xing, X.; Li, F.; Duan, X. *Catal. Surv. Asia* **2008**, *12*, 253.
- (15) Bookin, A. S.; Drifts, V. A. *Clays Clays Miner.* **1993**, *41*, 551.
- (16) Radha, A. V.; Kamatha, P. V.; Shivakumara, C. *Acta Crystallogr.* **2007**, *B63*, 243.
- (17) Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3411.

- (18) Thomas, G. S.; Kamath, V. *J. Chem. Sci.* **2006**, *118*, 127.
- (19) Ennadi, A.; Legrouri, A.; De Roy, A.; Besse, J. P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2337.
- (20) Ufer, K.; Kleeberg, R.; Bergmann, J.; Curtius, H.; Dohrmann, R. *Z. Kristallogr. Suppl.* **2008**, *27*, 151.
- (21) Brindley, G. W.; Kikkawa, S. *Am. Mineral.* **1979**, *64*, 836.
- (22) Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8527.
- (23) Richardson, M. C.; Braterman, P. S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4209.
- (24) Vucelic, M.; Jones, W.; Moggridge, G. D. *Clays Clay Miner.* **1997**, *45*, 803.
- (25) Hansen, H. C. B.; Koch, C. B. *Clays Miner.* **1996**, *31*, 53.
- (26) Sideris, P. J.; Nielsen, U. G.; Gan, Z.; Grey, C. P. *Science* **2008**, *321*, 113.
- (27) Simon, L.; François, M.; Refait, Ph.; Renaudim, G.; Lelaurain, M.; Gënin, J.-M. R. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 327.
- (28) Gënin, J.-M. R.; Ruby, C. *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 705.
- (29) Gënin, J.-M. R.; Abdelmoula, M.; Aissa, R.; Ruby, C. *Hyperfine Interact.* **2005**, *166*, 391.
- (30) Gënin, J.-M. R.; Ruby, C. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 244.
- (31) Cygan, R. T.; Liang, J. J.; Kalinichev, A. G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1255.
- (32) Greenwell, H. C.; Jones, W.; Coveney, P. V.; Stackhouse, S. J. *Mater. Chem.* **2006**, *16*, 708.
- (33) Cygan, R. T.; Greathouse, J. A.; Heinz, H.; Kalinichev, A. G. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2470.
- (34) Kim, N.; Kim, Y.; Tsotsis, T. T.; Sahimi, M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 214713.
- (35) Kim, N.; Harale, A.; Tsotsis, T. T.; Sahimi, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 224701.
- (36) Tran, P.; Smith, S.; Zhang, H.; Xu, Z. P.; Wong, Y.; Lu, G. Q. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1044.
- (37) Pisson, J.; Morel, J. P.; Morel-Desrosiers, N.; Taviot-Gueho, C.; Malfreyt, P. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7856.
- (38) Lombardo, G. M.; Pappalardo, G. C.; Punzo, F.; Constantino, F.; Constantino, U.; Sisani, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 5026.
- (39) Lombardo, G. M.; Pappalardo, G. C.; Punzo, F.; Constantino, F.; Constantino, U.; Sisani, M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5585.
- (40) Wang, J.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J.; Hou, X. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 145.
- (41) Wang, J.; Kalinichev, A. G.; Amonette, J. E.; Kirkpatrick, R. J. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 398.
- (42) Li, H.; Ma, J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4405.
- (43) Trave, A.; Selloni, A.; Goursot, A.; Tichit, D.; Weber, J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12291.
- (44) Greenwell, H. C.; Stackhouse, S.; Coveney, P. V.; Jones, W. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3476.
- (45) Pu, M.; Zhang, B.-F. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 3343.
- (46) Pu, M.; Wang, Y.-L.; Liu, L.-Y.; Liu, Y.-H.; He, J.; Evans, D. G. *J. Phys. Chem. Solid.* **2008**, *69*, 1066.
- (47) Yan, H.; Lu, J.; Wei, M.; Ma, J.; Li, H.; He, J.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *866*, 34.
- (48) Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Wladimir, S. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10681.
- (49) Vaiss, V. S.; Berg, R. A.; Ferreira, A. R.; Borges, I. J.; Leitão, A. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6494.
- (50) van der Pol, A.; Mojet, B. L.; van de Ven, E.; de Boer, E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4050.
- (51) Marcellin, G.; Stockhausen, N. J.; Post, J. F. M.; Schutz, A. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 93.
- (52) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, 864B.
- (53) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133A.
- (54) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (55) Baroni, S.; Dal Corso, A.; Gironcoli de S.; Giannozzi, P. Available from <http://www.pwscf.org/>, 2001.
- (56) Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- (57) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- (58) Kokalj, A. *J. Mol. Graph. Model.* **1999**, *17*, 176.
- (59) Kokalj, A.; Causà, M. XCrySDen: (X-window) CRYstaline Structures and DENsities. Available from <http://www.xcrysden.org>, 2003.
- (60) Allada, R. K.; Navrotsky, A.; Boerio-Goates, J. *Am. Mineral.* **2005**, *90*, 329.
- (61) Tardy, Y.; Mercury, L.; Roquin, C.; Vieillard, P. *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. D* **1999**, *329*, 377.
- (62) Wang, S. L.; Wang, P. C. *Colloids Surf.* **2007**, *292*, 131.
- (63) Lin, Y. H.; Adebajo, M. O.; Klopogge, J. T.; Martens, W. N.; Frost, R. L. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *100* (1), 174.
- (64) Shimanouchi, T. *Molecular Vibrational Frequencies, NIST Chemistry WebBook*; NIST Standard Reference Database 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 20899, 2001; <http://webbook.nist.gov>, accessed in November 2009.
- (65) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley and Sons; New York, 1997; p 84.
- (66) Allada, R. K.; Peltier, E.; Navrotsky, A.; Casey, W. H.; Johnson, C. A.; Berbeco, H. T.; Sparks, D. *Clays Clay Miner.* **2006**, *54*, 409.
- (67) López, Bosch, P.; Asomoza, M.; Gómez, R.; Ramos, E. *Mater. Lett.* **1997**, *31*, 311.
- (68) Prikhod'ko, R. V.; Sychev, M. V.; Astrelin, I. M.; Erdmann, K.; Mangel', A.; van Santen, R. A. *Russ. J. Appl. Chem.* **2001**, *10*, 1621.

Ab Initio Simulation of Changes in Geometry, Electronic Structure, and Gibbs Free Energy Caused by Dehydration of Hydrotalcites Containing Cl^- and CO_3^{2-} Counteranions

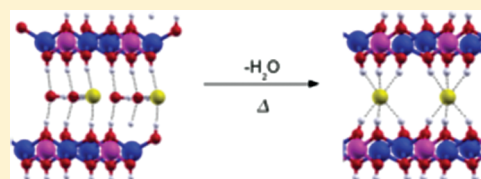
Deyse G. Costa,[†] Alexandre B. Rocha,[‡] Wladimir F. Souza,[§] Sandra Shirley X. Chiaro,[§] and Alexandre A. Leitão^{*,†}

[†]Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil

[‡]Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, 21941-909, Brazil

[§]PETROBRAS-CENPES, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, 21941-915, Brazil

ABSTRACT: This ab initio study was performed to better understand the correlation between intercalated water molecules and layered double hydroxides (LDH), as well as the changes that occur by the dehydration process of Zn–Al hydrotalcite-like compounds containing Cl^- and CO_3^{2-} counterions. We have verified that the strong interaction among intercalated water molecules, coinintercalated anions, and OH groups from hydroxyl layers is reflected in the thermal stability of these compounds. The $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ hydrotalcite loses all the intercalated water molecules around 125 °C, while the $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 4/6\text{H}_2\text{O}$ compound dehydrates at about 175 °C. These values are in good agreement with experimental data. The interlayer interactions were discussed on the basis of electron density difference analyses. Our calculation shows that the electron density in the interlayer region decreases during the dehydration process, inducing the migration of the Cl^- anion and the displacement of the hydroxyl layer from adjacent layers. Changes in these compound structures occur to recover part of the hydrogen bonds broken due to the removal of water molecules. It was observed that the chloride ion had initially a lower Löwdin charge ($\text{Cl}^{-0.43}$), which has increased its absolute value ($\text{Cl}^{-0.58}$) after the water molecules removal, while the charges on carbonate ions remain invariant, leading to the conclusion that the Cl^- anion can be more influenced by the amount of water molecules in the interlayer space than the CO_3^{2-} anion in hydrotalcite-like compounds.



1. INTRODUCTION

Hydrotalcite-like compounds or layered double hydroxides (LDHs) have the general formula $[\text{M}_{1-x}\text{Me}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ and are formed by the stacking of positive hydroxide layers and hydrated A^{n-} interlayer counteranions. The interlayer anions and water molecules are usually labile. Therefore, these minerals exhibit anion exchange capacity, which allows them to be used in many applications.¹

Although these minerals usually present water molecules in their crystalline structure, it is possible to obtain anhydrous LDH by heat treatment.² It is known that all the intercalated water molecules are removed at moderate temperature. However, due to their highly hygroscopic nature, the LDHs rehydrate at room temperature by adsorption of the water molecules from the atmosphere or solutions.³ Water molecules contribute to stabilize the lamellar structure via a hydrogen bond involving anions and hydroxyl groups of the layers.^{4–6}

Some properties of the hydrotalcite-like compounds, such as distances between layers, anion exchange power, and catalytic activity, can be influenced by the amount of water molecules present in their structures. The ³⁵Cl NMR experiments showed that the intercalated ClO_4^- and the Cl^- anions have significant differences in their vicinity depending on the degree of hydration.^{7,8}

The relative humidity also affects layer distances and interlayer dynamics of LDHs intercalated with Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SeO_4^{2-} , SO_4^{2-} , and MoO_4^{2-} . The same influence of water vapor pressure does not occur when the anions are F^- , OH^- , or CO_3^{2-} .⁹

As a consequence, hydrated forms of layered double hydroxides can be important in many processes and applications of these materials. Computer simulations can be used to understand the water–clay system at the microscopic level and to interpret experimental results. In spite of these facts, the number of ab initio calculations performed for hydrated^{4,10,11} and for anhydrous^{12–15} LDHs is still small. The correlation between the intercalated water molecules and the LDHs was investigated mainly by classical molecular dynamics,^{5,6,16–21} in such a way that many aspects of the structure, energetics, and particularly reactions in the hydrated hydrotalcites are not understood.

Although the hydrotalcites form a class of hydrated minerals, the majority of DFT studies on these compounds was performed in their anhydrous forms. The main reason for that lies in the reduction of the computational cost, but this approach can

Received: November 8, 2010

Revised: February 17, 2011

Published: March 15, 2011

sometimes impair the resulting analyses, since the structure, the dynamics, and the stability of the intercalated species are influenced by their interactions with water molecules. In this work we investigated the geometrical and the electronic structure of $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3}\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6}\cdot 4/6\text{H}_2\text{O}$ and their dehydrated forms $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3}$ and $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6}$. All of them are in $3R_1$ polytype and are named Zn–Al–Cl, Zn–Al–CO₃, D-Zn–Al–Cl, and D-Zn–Al–CO₃, respectively. The dehydration Gibbs free energies were calculated as well as the dehydration temperature of Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃.

2. THEORETICAL METHODOLOGY

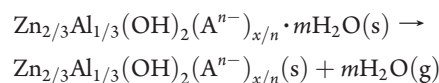
On the basis of experimental investigations,^{22,23} we have assumed the validity of the total Zn–Al ordering. This allows us to use supercells represented by $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ and $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstructions of brucite-like layers as shown in our previous paper.⁴ The interlayer structure was built with anions and water molecules at specific prismatic sites between hydroxyl sheets.

All calculations were performed using PWscf, a DFT code based on plane waves.²⁴ The energy cutoff for the plane-wave basis employed was 40 Ry (240 Ry for the density), and we adopted the PBE exchange correlation functional in the generalized gradient approximation.²⁵ Ultrasoft potentials were used to describe the nuclear core and inner electrons.²⁶ Monkhorst–Pack²⁷ meshes of $3 \times 3 \times 2$ and $2 \times 3 \times 2$ k-point sampling in the first Brillouin Zone were used for $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ and $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ supercells, respectively. These choices were found to be suitable to have total energies and stress tensors well converged.

Each supercell had two water molecules per Al, to obtain equivalent hydration for Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃ compounds. Our model was built from a single layer to reduce the number of atoms. The stacking sequence is recovered by a sloped *c* vector.⁴ Although these supercells are very simple, their construction allows us to recover the $3R_1$ polytype by using the periodic boundary conditions. The guest species were located at the middle point between consecutive layers. The O atoms of the water molecules and the Cl[−] ions were located near the H atoms of the OH groups since they were expected to interact by hydrogen bonds. The CO₃^{2−} anion was set parallel to the hydroxide layers at the trigonal prismatic site being coordinated to 6OH by hydrogen bonds, three from either side of the interlayer (see Figure 2). These settings reproduce the $R\bar{3}m$ space group, which is the one reported for these LDHs.^{19,28}

All cell parameters, *a*, *b*, *c*, α , β , and γ , and nuclei positions were optimized. The dehydrated compounds D-Zn–Al–Cl and D-Zn–Al–CO₃ were built by removing water molecules of the optimized Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃ and by proceeding with new full geometric optimization. Equilibrium lattice parameters and ion positions for all the structures were relaxed until all force components were smaller than 0.001 Ry/Bohr. Full vibrational calculations were performed, and their analyses were used to validate the optimized geometries as real minima. The vibrational data were also used to calculate both the contribution of lattice thermal vibration to total energy and the zero point energy (ZPE). In the vibrational calculations, only the γ -point was used.

The chemical equation used to calculate the energy associated with dehydration is shown below



where A^{n−} is either Cl[−] or CO₃^{2−} anions.

The enthalpy, entropy, and Gibbs free energy of the reactions were calculated using the following equations

$$\Delta H(T) = ((H_{\text{dehyd}} + mH_{\text{W}}) - H_{\text{hyd}})/N_{\text{Al} + \text{Mg}} \quad (1)$$

$$\Delta S(T) = ((S_{\text{dehyd}} + mS_{\text{W}}) - S_{\text{hyd}})/N_{\text{Al} + \text{Zn}} \quad (2)$$

$$\Delta G = ((G_{\text{dehyd}} + mG_{\text{W}}) - G_{\text{hyd}})/N_{\text{Al} + \text{Zn}} \quad (3)$$

where H_{dehyd} , S_{dehyd} , G_{dehyd} , H_{hyd} , S_{hyd} , and G_{hyd} are the enthalpy, entropy, and Gibbs free energy calculated for anhydrous and hydrated LDHs, respectively. H_{W} , S_{W} , and G_{W} are the enthalpy, entropy, and Gibbs free energy calculated for gaseous water molecules. $N_{\text{Al} + \text{Zn}}$ is the number of cations in the supercell.

To study the reaction at increasing temperatures, we have calculated the difference in thermodynamic properties such as enthalpy (ΔH), entropy (ΔS), and Gibbs free energy (ΔG) of the reaction from 25 to 275 °C at 1 atm. Thermal correction to enthalpy and entropy includes effects of vibration at each temperature. Zero-point vibrational energy was considered for the crystals, as shown in eqs 4 and 5, respectively.

$$H(T) = E^{\text{elec}} + E^{\text{ZPE}} + E^{\text{vib}}(T) \quad (4)$$

where E^{elec} is the total electronic energy at 0 K; E^{ZPE} is the zero-point vibrational energy which is a linear sum of the fundamental harmonic frequencies; and $E^{\text{vib}}(T)$ is the vibrational contribution.

$$S(T) = S^{\text{conf}} + S^{\text{vib}}(T) \quad (5)$$

where S^{conf} and $S^{\text{vib}}(T)$ are the configurational and vibrational entropy, respectively.

The vibrational energy, within harmonic approximation, is given by

$$E^{\text{vib}}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_{\text{B}}T}\right) - 1} \right] \quad (6)$$

where N is the number of atoms in the unit cell; i is the index of vibrational mode; $\hbar\omega_i$ is the vibrational energy of mode i ; and k_{B} is the Boltzmann constant.

The configurational entropy, for conformations of water molecules, guest anions, and vacancies in the interlayer, and the vibrational entropy, within harmonic approximation, are given by eqs 7 and 8, respectively

$$S^{\text{conf}} = -RN_{\text{T}}[X_{\text{A}} \ln X_{\text{A}} + X_{\text{W}} \ln X_{\text{W}} + X_{\text{V}} \ln X_{\text{V}}] \quad (7)$$

where N_{T} is the total moles of mixing species; and X_{A} , X_{W} , and X_{V} are the mole fraction of anion, water molecule, and vacancy, respectively. This equation was proposed by Allada.²⁹

$$S^{\text{vib}}(T) = k_{\text{B}} \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\hbar\omega_i}{k_{\text{B}}T} \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_{\text{B}}T}\right) - 1 \right)^{-1} - \ln \left(1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega_i}{k_{\text{B}}T}\right) \right) \right] \quad (8)$$

For thermodynamic properties of the gaseous water molecules, the translational and rotation contributions must also be

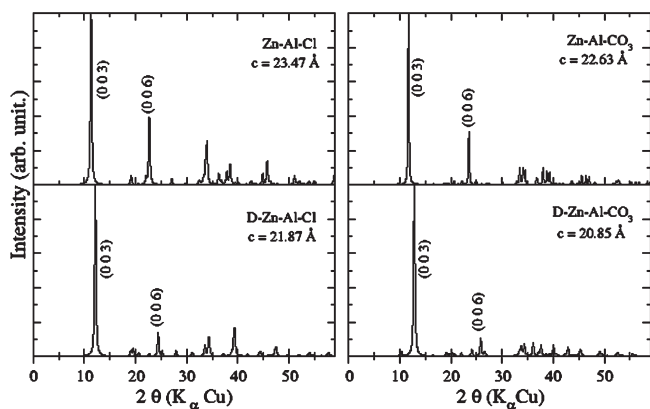


Figure 1. Simulated XRD data for hydrated and dehydrated Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃.

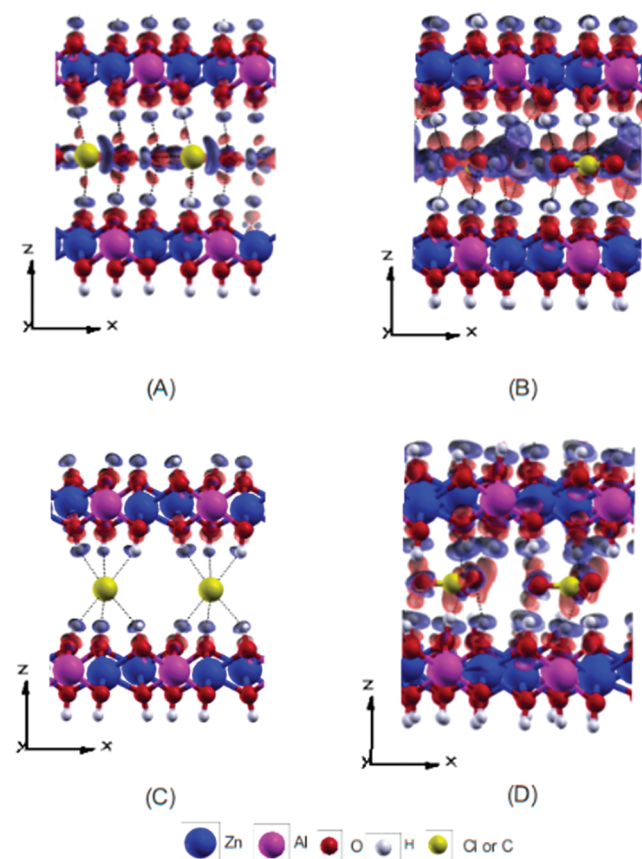


Figure 2. Charge density difference of (A) Zn–Al–Cl, (B) Zn–Al–CO₃, (C) D–Zn–Al–Cl, and (D) D–Zn–Al–CO₃. The blue region presents the depletion of charge density, and the red region indicates the increase of charge density. The contour spacing is 0.003 electrons/Bohr³.

considered. Thus, we can rewrite the expressions 4 and 5 as

$$H(T) = E^{\text{elec}} + E^{\text{ZPE}} + E^{\text{vib}}(T) + E^{\text{rot}}(T) + E^{\text{trans}}(T) + RT \quad (9)$$

where $E^{\text{trans}}(T)$ and $E^{\text{rot}}(T)$ are the translational and rotational contributions to the enthalpy, respectively. They are equivalent

to $3/2RT$, and R is the gas constant. RT is equivalent to the PV term, that is necessary to obtain the enthalpy of a gas.

$$S(p, T) = S^{\text{vib}}(T) + S^{\text{rot}}(T) + S^{\text{trans}}(p, T) \quad (10)$$

The rotational and the translational entropy, within the ideal-gas approximation, are given by

$$S^{\text{rot}}(T) = k_B \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + 3/2 \right\} \quad (11)$$

where I_A , I_B , and I_C are the moments of inertia of the molecule. σ is the symmetry number of the molecule, and T is the absolute temperature. k_B and h are the Boltzmann and Planck constant, respectively.

$$S^{\text{trans}}(p, T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \right] + 5/2 \right\} \quad (12)$$

where p is the pressure and M is the molecular mass.

Thus, we can calculate the Gibbs free energy by

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

All the molecular graphics have been generated by the XCRYSDEN graphical package,^{30,31} and the X-ray powder diffractograms have been obtained by using Mercury software.³²

3. RESULTS AND DISCUSSION

We have obtained good agreement between the simulated and the experimental lattice parameters for both Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃ LDHs, as can be seen in Table 1. The simulated XRD patterns (Figure 1) of these materials exhibit the typical layered features. The c parameter is 23.474 Å for Zn–Al–Cl and 22.631 Å for Zn–Al–CO₃ LDHs, quite similar to those reported in experimental works.^{19,28,33,34} GGA functionals tend to overestimate the unit cell parameters because the van der Waals interactions are not properly described. Thus, our calculated cell parameters are larger than the experimental data (Table 1). Nevertheless, our error is very small because the LDHs consist of positively charged hydroxyl layers that are charge balanced by hydrated anions in the interlayer regions, and the interactions responsible for the lamellar packing are mainly Coulombian and hydrogen bond.⁴ The discrepancy between the theoretical calculation and the experimental measure was approximately 2% for the a parameter and 0.5% for the c parameter.

When the water molecules are removed, the layered structure of LDH is not destroyed, and their hexagonal lattice structure is kept almost unaltered, as can be seen in Table 1. The optimized angles α , β , and γ were 89°, 90°, and 120° and 84°, 89°, and 120° to dehydrated minerals, D–Zn–Al–Cl and D–Zn–Al–CO₃, respectively. The absence of water molecules has little effect on the a unit cell parameter, but a contraction of the c -axis about 3.6% and 5.0% was observed for D–Zn–Al–Cl and D–Zn–Al–CO₃, respectively (Table 1).

The simulated XRD patterns (Figure 1) corroborate these results through prominent (00 l) reflections seen below $2\theta = 30^\circ$, which are indicators of layered solids. It was observed, after the water molecule removal, that the (003) and the (006) peaks have been shifted toward high angles, relative to Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃, indicating a reduction of the interlayer spacing of materials. The (00 l) peak shift was the most significant change

Table 1. Main Geometrical Parameters for Zn–Al–Cl, Zn–Al–CO₃, D-Zn–Al–Cl, and D–Zn–Al–CO₃ LDHs

	Zn–Al–Cl		D–Zn–Al–Cl		Zn–Al–CO ₃		D–Zn–Al–CO ₃	
	exp. ^a	theo.	theo.	theo.	exp. ^a	theo.	theo.	
<i>a</i> /Å	3.0813(3)	3.1300	3.1069	3.0737(1)	3.0040	3.0992		
<i>c</i> /Å	23.351(5)	23.474	21.867	22.743(2)	22.631	20.852		
α /°	90.0	88.6	89.7	90.0	90.1	84.3		
β /°	90.0	90.7	90.3	90.0	91.0	89.3		
γ /°	120.0	120.0	120.2	120.0	119.4	121.3		
M–OH /Å	2.054	2.070	2.665	2.034	2.003	2.049		
(OH–OH) _{sharededges} /Å	2.715	2.743	-	2.665	2.715	2.665		
(H ₂ O,A ⁻)–(H ₂ O,A ⁻)/Å	-	2.924	-	2.861	2.805	-		
\angle (OH)–(M)–(OH)/°	82.78	82.0	96.34	81.86	82.50	99.57		
\angle O–C–O/°	-	-	-	120.01	120.01	120.00		
C–O/Å	-	-	-	1.170	1.300	1.306		

^a Ref 28. We reported mean theoretical values for (OH–OH) and (H₂O,A⁻)–(H₂O,A⁻).

observed in the diffractogram of the anhydrous compounds in relation to the original hydrated LDH.

In a typical hydrated LDH, it was reported that the interaction of water molecules with the rest of the structure makes the interlayer a well-structured region.^{35–39} The species confined in this region have their mobility restricted. In these compounds, the interactions among water molecules are intermediate between that in ice Ih and that found in liquid water.^{4,7,8,20,35} This characteristic is consistent with the occurrence of high charge transfer in both hydrated LDHs, as shown in Figures 2A and 2B, in which the isosurfaces in 3D space are red or blue when $\Delta\rho(\vec{r})$ assumes values of -0.003 and 0.003 electron/Bohr³, respectively. In both cases, the anions form a H bond with the OH-layer and H₂O. Of course, water molecules interact strongly with one another. Thus, hydrogen bonds do not occur as isolated entities, but they appear as extended hydrogen bond networks. On the other hand, when water molecules are removed, a decrease of charge transfer is observed (Figures 2C and 2D). This indicates that the structure of this hydrogen bond network varies greatly with the anion composition and the amount of water molecules present, and they can play an important role in controlling both the lattice expansion and the interlayer dynamics.

When water molecules are removed, vacant positions are generated close to the anions, allowing their migration. By comparing Figures 3A and 3B, it can be seen that the Cl⁻ was moved from the corner to the center of the prismatic site in D-Zn–Al–Cl. In the case of LDH with CO₃²⁻, Figures 3C and 3D show that this anion was kept at the same site after the dehydration process. These results indicate that after the breaking of hydrogen bonds, due to water molecule removal, the system reacts to reestablish completely or partially the hydrogen bonds. As a result, it is possible to observe an anion migration or a layer distortion and, also, a contraction of basal spacing.

The material D-Zn–Al–CO₃ exhibits higher charge transfer in comparison to D-Zn–Al–Cl. This result is related to the trigonal planar geometry of the carbonate anions, which favors the formation of strong hydrogen bonds both with hydroxyl groups of hydroxide layers and with the cointercalated water molecules. If a certain number of hydrogen bonds are broken due to removal of water molecules, there still rests a strong interaction between the anion and the layer. Moreover, a fraction of broken hydrogen bonds due to the removal of water molecules

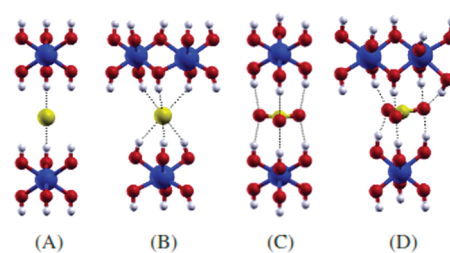


Figure 3. (A) Cl⁻ at the corner of the prismatic site in Zn–Al–Cl, (B) Cl⁻ at the center of the prismatic site in D-Zn–Al–Cl, (C) CO₃²⁻ occupying the prismatic site in Zn–Al–CO₃, and (D) CO₃²⁻ occupying the prismatic site in D-Zn–Al–CO₃.

can be recovered with a small layer dislocation (Figure 3D), which provides a degree of stacking disorder but does not substantially alter its structure.

For the D-Zn–Al–Cl LDH, the anion was moved to the hydroxyl prismatic center (the same site occupied by the C atom from CO₃²⁻), which is a symmetric site, resulting in a significant structural reorganization of the interlayer. Thus, the intercalated water molecules not only are associated with basal spacing but also are the responsible species for the interaction between hydroxide layers. Their removal can favor the slipping of layers leading to the appearance of stacking faults and polytype change.

The migration of Cl⁻ can give us insight into the mechanism of anion removal from the interlayer region. This migration takes place close to the hydrogen atom of hydroxide layers, which could make the release of HCl easier upon thermal decomposition of the Zn–Al–Cl, as reported by Velu et al.³⁴ Moreover, the halide migration and the reordering of the interlayer region, as a function of dehydration progress, were observed in some experimental studies.^{40,41} Similarly, NMR experiments have shown that the Cl⁻ anion, in different hydration states, changes its feature. The same is not true for the CO₃²⁻ anion.^{8,9}

These results show that the interactions in the interlayer region change significantly when the LDH is dehydrated. The hydroxide layers displace to allow the formation of interactions by which anions are stabilized, as in the case of CO₃²⁻, or the guest can move toward a different position, in which it can obtain a higher coordination number, as in the case of the Cl⁻ anion. In both

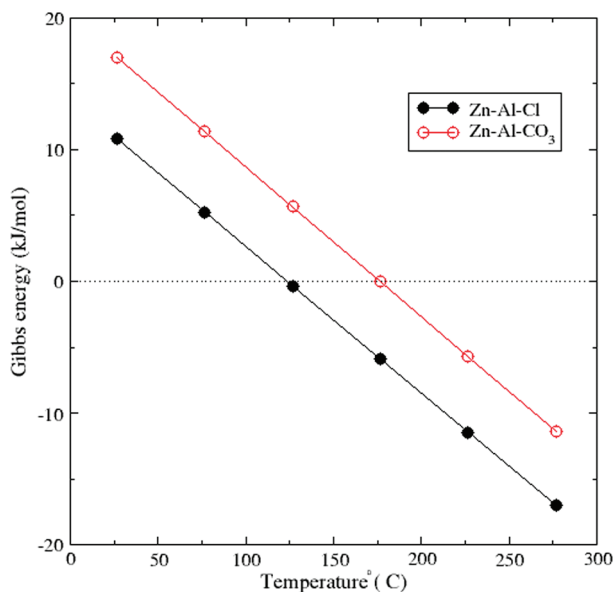


Figure 4. Dependence between the Gibbs energy and temperature to complete dehydration of Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃.

cases, changes occur to maximize the hydrogen bonds in the interlayer region as well as to stabilize the layered structure in the absence of intercalated water molecules. In this work, the hydrated and dried LDHs were analyzed. There may be intermediate structures of partially hydrated mineral, but these were not studied here.

The total amount of water molecules in the LDHs varies depending on the environmental conditions such as temperature and external pressure or on the synthetic route used for their preparation. The variation of the Gibbs free energies (Figure 4), associated with the reaction shown in Section 2, is positive for both hydroxide-like compounds at low temperatures. This shows that this reaction is not expected to be spontaneous at these conditions. It is coherent with the fact that, at room temperature, these LDHs are found in their hydrated form. We have found a linear correlation between Gibbs free energies and temperature, and as expected, when the temperature increases the dehydrated forms become the stable forms of these minerals.

ZPE gives an important contribution to the energy of all the systems. The ZPE variation, ΔZPE , is around -7.81 and -8.68 kJ/mol for the dehydration reaction of Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃, respectively. For Zn–Al–Cl, the ΔH varies from 44.37 to 43.58 kJ/mol for 25 °C and 275 °C, respectively, the reaction being considered endothermic. For the same temperature range, the corresponding ΔH for Zn–Al–CO₃ is 51.09 and 50.64 kJ/mol. This indicates that the spontaneity of the dehydration reaction is controlled by the entropy term, $T\Delta S$. The entropy increases drastically due to the evolution of the gas molecules (with translational and rotational degrees of freedom); consequently, the high temperature will increase the entropy factor $T\Delta S$ to a large extent, and $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ may become negative. For 25 °C and 275 °C, the calculated $T\Delta S$ was 33.63 and 63.42 kJ/mol for Zn–Al–Cl and 34.04 and 61.83 kJ/mol for Zn–Al–CO₃ LDH. These $T\Delta S$ values suggest a large contribution of rotational and translational entropy of water molecules. To the range of 25–275 °C, the TS term, considering only the rotational entropy, varies from 11.45 to 23.82 kJ/mol, while using only the translational entropy the values are 28.77–7.53 kJ/mol,

respectively. The vibrational entropy contribution of the TS term of water molecules is less than 0.4 kJ/mol, and it does not contribute significantly to the energy calculation. On the other hand, the water molecules leave the LDH structure during the reaction, and the effect in the $T\Delta S$ term, considering only the vibration, is 6.59–17.93 kJ/mol for Zn–Al–Cl and 6.18–19.52 kJ/mol for Zn–Al–CO₃.

The minimum temperature to have fully dehydrated Zn–Al–Cl was evaluated at 125 °C, while for Zn–Al–CO₃ that was 175 °C. These values are in good agreement with experimental data, which have reported that Zn–Al–Cl dehydrates between 127 and 130 °C and Zn–Al–CO₃ at 166 °C,^{33,34} confirming the consistency of our model. The high heat of vaporization of water molecules in the LDH, compared to liquid water, can be attributed to the presence of strong intermolecular hydrogen bonding, which provides additional attractive forces between the molecules and affects the properties that depend on intramolecular forces. The energy required to break multiple hydrogen bonds explains this high heat of vaporization. The dehydration energy calculated in this way is a useful parameter for predicting relative thermodynamic stability of hydrated layered materials, confirming the experimental observation that dried LDHs are very hygroscopic materials.

To understand the redistribution of the electron density at the interlayer region, we have calculated the total and projected density of states, DOS and pDOS (Figure 5). The Fermi energy level was set at 0 eV. The total DOS have distinct energy gaps between the top of the valence band and the bottom of the conduction band for Zn–Al–CO₃ and D-Zn–Al–CO₃ LDHs, which are 3.4 and 2.1 eV, respectively, while for Zn–Al–Cl and D-Zn–Al–Cl a gap value of 3.8 eV was found. For D-Zn–Al–CO₃ LDH, the bottom of the conduction band is closer to the Fermi level than the bottom of the conduction band of Zn–Al–CO₃ LDH. This is an indication of the increase of the acidity of the former compound, so their conduction bands are available to interact with Lewis bases such as H₂O molecules. The calculated results of the band gap are probably smaller than the experimental value, due to the typical underestimation of the band gap for DFT, but they are at least qualitatively correct.

As can be seen in Figure 5 (black line), the dehydration of LDHs was accompanied by a reduction in the number of valence electrons, but the basic features of DOS are shared by all phases. This indicates that the orbital contributions from hydroxyl layers dominate the overall shape of the total DOS. To investigate the chemical bonding of intercalated species and verify how the absence of water molecules affects the electron density of the interlayer region, we calculated the partial density of states (pDOS) of anions inserted into LDHs. This result was presented in Figure 5 (red line). The pDOS for the CO₃²⁻ anion in D-Zn–Al–CO₃ LDH does not change compared with that of Zn–Al–CO₃ LDH. On the other hand, a comparison of the Cl⁻ anion pDOS of D-Zn–Al–Cl and of Zn–Al–Cl LDH showed that the former was shifted by about 1.2 eV toward the Fermi energy. These results are consistent with the ³⁵Cl NMR experiments^{8,9} and our observation for the calculated geometry and the density charge difference analyses, in which the intercalated Cl⁻ anion changes its feature in different hydration states, in contrast with the intercalated CO₃²⁻ anion.

The Löwdin charges, shown in Table 2, confirm this observation. From population analysis, it was observed that the chloride ion was less ionic (Cl^{-0.43}) and became more ionic (Cl^{-0.58}) after water molecule removal. In typical LDHs, the electron transfer

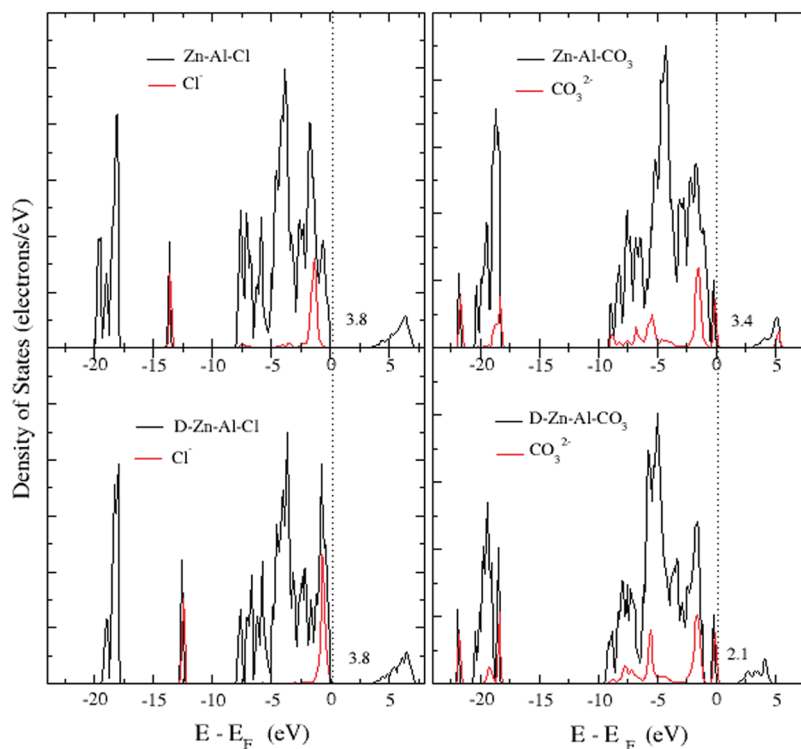


Figure 5. Density of states (DOS) of hydrated and dehydrated Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃. The red line indicates the projected density of states (PDOS) of intercalated anions. The Fermi level is chosen as zero energy level for these plots, and it is indicated by vertical dashed lines.

Table 2. Löwdin Charges ($|e^-|$) of LDHs

	Zn–Al–Cl	D–Zn–Al–Cl	Zn–Al–CO ₃	D–Zn–Al–CO ₃
Al	1.14	1.14	1.14	1.14
Zn	1.48	1.48	1.48	1.48
O	−0.86	−0.86	−0.86	−0.86
H	0.35	0.38	0.38	0.38
Cl	−0.43	−0.58	-	-
O _{water}	−0.67	-	−0.67	-
H _{water}	0.36	-	0.38	-
C	-	-	0.67	0.67
O _{anion}	-	-	−0.54	−0.54

direction is from anion toward hydroxyl layers and toward water molecules (Figure 2). Thus, the increase of Cl charge indicates that the electrons transfer was less pronounced in the dehydration, while the charges of carbonate ions remain invariant in consequence of the enhancement of Coulombic interactions between the intercalated anion and the hydroxide layer.

We have found that the electronic structure change in Zn–Al–Cl occurs near the top of the valence band of the material (Figure 5). Then, this can also be confirmed by the calculated square modulus of the valence band in Figure 6. For hydrated materials, the square modulus of the valence band is dominated by the contribution of molecular orbitals of hydroxyl groups (Figure 6A). For the dehydrated compound, an additional contribution of chloride orbitals was observed (Figure 6B). This last result has already been found by other *ab initio* calculations performed without water molecules.^{13,15} This means that D–Zn–Al–Cl reacting with acid species (proton donors) will interact with both hydroxyl groups and chloride anions because the basicity is

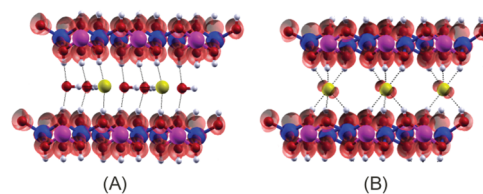


Figure 6. Plots of calculated square modulus of valence of (A) hydrated and (B) anhydrous Zn–Al–Cl. Isodensity surface is 0.001 electrons/Bohr³ in both cases.

proportional to the charge density and the charge transfer processes are accomplished via the frontier states. The presence of different active sites for these solid bases can affect the selectivity in catalysis and their adsorption properties, favoring or hindering certain reactions. In this case, many investigations can be affected when the model used is not able to account for the detailed electronic structure of LDH and their chemical interactions.

4. CONCLUSIONS

In this work, we have investigated the changes in geometrical and electronic structure of Zn–Al–Cl and Zn–Al–CO₃ hydroxalclites and their dehydrated forms D–Zn–Al–Cl and D–Zn–Al–CO₃. Thermodynamics of the dehydration reaction was also calculated. The dehydration process is accompanied by a decrease in basal spacing. The contraction of the *c*-axis was at about 3.6% and 5.0% for D–Zn–Al–Cl and D–Zn–Al–CO₃ LDHs, respectively, whereas the *a* unit cell parameters are almost not affected. The *ab initio* calculations have shown that the water molecules in the interlayer play an important role in the stability of the layered structure since it acts cooperatively to maximize

the hydrogen bonding between the layers and the intercalated species, as was observed in the electron density difference analyses. The strong interactions are reflected in the high temperature of dehydration. Zn–Al–Cl loses its water molecules at about 125 °C, and for Zn–Al–CO₃ LDH the same process was calculated to occur at 175 °C. These temperatures mark the complete removal of the water molecules of these minerals, but the layered brucite-like structure is retained.

The H₂O removal leads to a decrease of interaction between the layers and the intercalated species, favoring the dynamics of the guest and the slipping features of the layers. The most significant changes were observed for the Cl[−] anion. It migrates from the corner to the center of the prismatic site in D-Zn–Al–Cl. This shift is also associated with the change of their chemical environment since it was observed that the chloride ion was less ionic (Cl^{−0.43}) and became more ionic (Cl^{−0.58}) after water molecule removal. The same analysis done to carbonate ions showed that it remains invariant. We can conclude that the dehydrated model is appropriate to investigate LDH intercalated with some anions, but it fails in other cases. In addition, our calculations have indicated that the influence of water molecules is more pronounced in hydrotalcite-like compounds in which the electron transfer is relatively low.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: alexandre.leitao@ufjf.edu.br.

ACKNOWLEDGMENT

We thank CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), FAPERJ, and Petrobras SA for financial support during this work.

REFERENCES

- (1) Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. *Quim. Nova* **1998**, *21* (3), 300.
- (2) Besserguenev, A. V.; Fogg, A. M.; Francis, R. J.; Price, S. J.; O'Hare, D. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2411.
- (3) Petrova, N.; Mizota, T.; Stanimirova, Ts.; Kirov, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *63*, 139.
- (4) Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14133.
- (5) Kim, N.; Harale; Tsotsis, T. T.; Sahimi, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 224701.
- (6) Wang, J.; Kalinichev, G.; Kirkpatrick, R. J.; Hou, X. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 145.
- (7) Hou, X.; Kirkpatrick, R. J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1195.
- (8) Hou, X.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2078.
- (9) Hou, X.; Bish, D. L.; Wang, S. L.; Johnston, C. T.; Kirkpatrick, R. J. *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 167.
- (10) Qian, X.; Zhe-Ming, N.; Guo-Xiang, P.; Li-Tao, C.; Ting, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24* (4), 601–606.
- (11) Zhen-Ming, N.; Qian, X.; Ping, Y.; Jiang-Hong, M.; Xian-Ming, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25* (11), 2325–2328.
- (12) Costa, D. G.; Rocha, A. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitao, A. A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10681.
- (13) Trave, A.; Selloni, A.; Gourst, A.; Tichit, D.; Weber, J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12291.
- (14) Greenwell, H. C.; Stackhouse, S.; Coveney, P. V.; Jones, W. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3476.
- (15) Xu, Q.; Ni, Z.-m.; Mao, J.-h. *J. Mol. Struct.: Theochem.* **2009**, *762*, 1.
- (16) Tran, P.; Smith, S.; Zhang, H.; Xu, Z. P.; Wong, Y.; Lu, G. Q. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1044.
- (17) Li, H.; Ma, J.; Evans, D. G.; Zhou, T.; Li, F.; Duan, X. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4405.
- (18) Kim, N.; Kim, N.; Tsotsis, T. T.; Sahimi, M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 214713.
- (19) Lombardo, G. M.; Papalardo, G. C.; Punzo, F.; Constantino, F.; Constantino, U.; Sisani, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 5026.
- (20) Kirkpatrick, R. J.; Kalinichev, A. G.; Wang, J. *Mineral. Mag.* **2005**, *69* (3), 289.
- (21) Lombardo, G. M.; Papalardo, G. C.; Punzo, F.; Constantino, F.; Constantino, U.; Sisani, M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5585.
- (22) Sideris, P. J.; Nielsen, U. G.; Gan, Z.; Grey, C. P. *Science* **2008**, *321*, 113.
- (23) Hines, D. R.; Solin, S. A. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (17), 11348.
- (24) Baroni, S.; Dal Corso, A.; Gironcoli, de S.; Giannozzi, P. 2001. Available from: <http://www.pwscf.org/>.
- (25) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (26) Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- (27) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- (28) Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3411.
- (29) Allada, R. K.; Navrotsky, A.; Boerio-Goates, J. *Am. Mineral.* **2005**, *90*, 329.
- (30) Kokalj, A. *J. Mol. Graphics Modell.* **1999**, *17*, 176.
- (31) Kokalj, A.; Causà, M. *XCrySDen: (X-window) CRYstalline Structures and DENSities*, 2003. Available from <http://www.xcrysden.org>.
- (32) <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.
- (33) Vieira, A. C.; Moreira, R. L.; Dias, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13358.
- (34) Velu, S.; Ramkumar, V.; Narayanan, A.; Swamy, C. S. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 957.
- (35) Frost, R. L.; Weier, M. L.; Klopogge, J. T. *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 760.
- (36) Frost, R. L.; Martens, W.; Ding, Z.; Klopogge, J. T.; Therese, E. *J. Spectrochim. Acta* **2003**, *59*, 291.
- (37) Frost, R. L.; Weier, M. L.; Clissold, M. E.; Williams, P. A. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **2003**, *59*, 3313.
- (38) Frost, R. L.; Weier, M. L.; Clissold, M. E.; Williams, P. A.; Klopogge, J. T. *Thermochim. Acta* **2003**, *407*, 1.
- (39) Frost, R. L.; Martens, W. N.; Duong, L.; Klopogge, J. T. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 1237.
- (40) Thomas, G. S.; Kamath, P. K.; Kannan, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18980.
- (41) Prasanna, S. V.; Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Kannan, S. *Clays Clay Miner.* **2009**, *57* (1), 82.