

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

Instituto de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Química

Inna Martha Nangoi

Estudo teórico da interação de ânions tereftalato na estrutura de compostos tipo-hidrotalcita modificados

Juiz de Fora

2015

Inna Martha Nangoi

Estudo teórico da interação de ânions tereftalato na estrutura de compostos tipo-hidrotalcita modificados

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

Orientador: Prof. Alexandre Amaral Leitão.

Juiz de Fora

2015

Inna Martha Nangoi

Estudo teórico da interação de ânions tereftalato na estrutura de compostos tipo-hidroalcita modificados

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

Aprovada em 30 de julho de 2015

BANCA EXAMINADORA

Titulação. Nome e sobrenome - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Titulação. Nome e sobrenome
Universidade Federal de Juiz de Fora

Titulação. Nome e sobrenome
Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Alexandre A. Leitão pela credibilidade e confiança depositados desde o princípio do trabalho. À paciência e compreensão das minhas dificuldades e deficiências.

Agradeço a todos do grupo GFQSI (Viviane, Florence, Gustavo, Mateus, Rafael, Sérgio, Pedro, Larissa, Ary, Carla Vieira, Carla Grijó e Juliana) pela amizade e discussões que foram de grande importância neste trabalho. Também sou muito grata à Deyse G. Costa pela generosidade em passar seu conhecimento quanto à construção dos modelos utilizados nesta Tese.

Agradeço em especial ao meu marido, Alexandre Cuin, pelo suporte emocional e familiar.

Agradeço aos meus filhos Sofia e Vinicius por simplesmente existirem.

Agradeço ao Prof. Arnaldo Faro Jr, da UFRJ, pelas discussões que ajudaram a traçar os objetivos deste trabalho.

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

Obrigada a todos.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes”

Isaac Newton

RESUMO

Cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram utilizados para investigar propriedades estruturais e eletrônicas de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) de composição Mg-Al-Tereftalato e Mg-Al-CO₃ nas razões molares, x , de 0,25, 0,33 e 0,50. Foi feita uma análise estrutural, baseada na energia total com mapeamento angular do tereftalato (TA) e cálculos de RMN de carbono ¹³C, que demonstrou a existência de orientações preferenciais na região interlamelar. As diferenças de densidade de carga demonstraram maior transferência de carga das moléculas de água do que do ânion com as lamelas, sendo mais pronunciada em Mg-Al-TA com $x = 0,50$. O cálculo de ΔG de formação demonstrou que a síntese de Mg-Al-CO₃ com $x = 0,50$ não é espontânea à temperatura ambiente, ao contrário do Mg-Al-TA. Apesar da relação entre as áreas ocupadas pelos ânion e moléculas de água por carga da lamela permitirem a acomodação na estrutura lamelar verificou-se que existe uma competição pelos sítios das lamelas. O resultado da otimização de geometria mostrou a preferência das moléculas de água formarem ligações de hidrogênio com as hidroxilas da lamela, que deslocam o carbonato no Mg-Al-CO₃. Este íon passa então a adotar uma posição inclinada em relação à lamela, demonstrado pelos cálculos da energia de formação como sendo desfavorável. Foi simulada a desidratação do Mg-Al-TA e o acordo encontrado para a temperatura de desidratação reportada experimentalmente foi excelente. Foi observada uma modificação mensurável no deslocamento químico do ¹³C de um dos núcleos de carbono na nova orientação do TA na estrutura desidratada. A influência do cátion divalente nos HDL estudados foi verificada pela substituição do Mg²⁺ por Zn²⁺ ou Ni²⁺. Foram observadas diferenças nos parâmetros geométricos relacionadas à diferenças nos raios iônicos. A análise de carga de acordo com os critérios de Bader indicaram que as cargas dos átomos de oxigênio do TA e das moléculas de água não são alterados de forma significativa pelo tipo da cátion divalentes escolhido.

Palavras-chave: Hidróxido duplo lamelar. Tereftalato. Elevada carga lamelar.

ABSTRACT

First principles calculations based on Density Functional Theory (DFT) were used to investigate the structural and electronic properties of Layered Double Hydroxides (LDH) of Mg-Al-terephthalate and Mg-Al-CO₃ composition with molar ratios, x , of 0.25, 0.33 and 0.50. The structural analysis was based on total energy angular mapping of terephthalate (TA) and NMR calculations of carbon ¹³C, which demonstrated the existence of preferred orientations in the interlayer region. The charge density differences demonstrated greater load transfer of water molecules than the anion with the layer being more pronounced in Mg-Al-TA with $x = 0.50$. The calculated ΔG of formation demonstrated that the synthesis of Mg-Al-CO₃ with $x = 0.50$ is not spontaneous at room temperature, unlike the Mg-Al-TA. Although the ratio between the areas occupied by the anion and water molecules *per* positive charge area permit the accommodation in the layer structure, it was found that there is a competition for the layer sites. The lower energy geometry optimization showed the preference of the water molecules to form hydrogen bonds with the hydroxyl groups of the layer, displacing the carbonate of Mg-Al-CO₃. This ion then will adopt an inclined position regarding to the layer, shown by the Gibbs free energy formation to be unfavorable. The Mg-Al-TA dehydration reaction simulated found an excellent agreement with experimental values. A measurable change in the ¹³C chemical shift of the carbon nuclei was verified in the new position of the TA in the dehydrated structure. The influence of divalent cation was verified by substitution of Mg²⁺ by Zn²⁺ or Ni²⁺. Differences were observed in geometric parameters related to differences in the ionic radii. Charge analysis based on Bader criteria indicated no significant variation in oxygen atoms of TA and water molecules by the type of divalent cation chosen.

Keywords: Layered double hydroxide. Terephthalate. High layer charge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Lamela da brucita . a) no plano xy e b) propagada na direção z.....	14
Figura 1.2: Representação esquemática de a) uma lamela com sequência -AbC- , e b) do politipo 3R1 com seu vetor de translação.....	15
Figura 1.3: Sítio prismático ocupado pelo (a) íon carbonato e sítio octaédrico ocupado pelo (b) íon sulfato formados pelo empilhamento das hidroxilas da lamela.....	16
Figura 1.4: Estrutura de um HDL de composição Mg-Al-CO ₃ , indicando o espaçamento basal, a distância interlamelar e a espessura da lamela.....	17
Figura 1.5: Esquema de possíveis aplicações de HDL.....	19
Figura 1.6: Distribuição dos cátions na lamela tipo-brucita com $x = 0,25$ e $x = 0,33$, plano xy.	22
Figura 1.7: Distribuição dos cátions na lamela tipo-brucita com $x = 0,50$, no plano xy.....	22
Figura 1.8: Representação esquemática do arranjo de uma fase estratificada.....	26
Figura 1.9: Representação esquemática das principais orientações do TA no espaço interlamelar.....	27
Figura 3.1: (a) Condições de contorno fixas, segundo as quais a função de onda eletrônica é zero fora da caixa cúbica de lado L. Isto dá origem a soluções correspondentes a ondas estacionárias dentro da caixa. (b) Condições de contorno periódicas, segundo as quais a caixa é repetida periodicamente nas três direções cartesianas, simulando um sistema infinito, e impõe-se que a função de onda deve ter a mesma periodicidade, determinando assim um conjunto discreto de vetores de onda permitidos	38
Figura 3.2: Análise de Bader. Superfície de fluxo zero (a) e superfície de Bader (b).....	46
Figura 5.1: Representação do plano tipo-brucita.....	51
Figura 5.2: Representação do Mg-Al-TA propagado no plano xz contendo apenas uma lamela e um espaço interlamelar.....	54
Figura 5.3: Representação esquemática do ânion TA onde o eixo C2 considerado é representado pela linha tracejada. Os átomos de carbonos marcados foram utilizados como referência nos cálculos dos parâmetros de RMN.....	57
Figura 5.4: Mg-Al-TA com $x = 0,25$. Posição inicial (superior), posição final (inferior).....	58
Figura 5.5: Mg-Al-TA com $x = 0,33$. Posição inicial (superior), posição final (inferior).....	59
Figura 5.6: Mg-Al-TA com $x = 0,50$. Posição inicial (superior), posição final (inferior).....	60

Figura 5.7: Gráfico comparativo do mapeamento angular do TA nos HDL-Mg-Al com $x = 0,25, 0,33$ e $0,50$. Energia relativa em função do ângulo de torção inicial.....	61
Figura 5.8: Espécies interlamelares. Vista do plano xy propagado 1 vez, e os valores das áreas das respectivas supercélulas.....	62
Figura 5.9: Gráfico de regressão linear obtido a partir dos dados da Tabela 5.3.....	64
Figura 5.10: Deslocamento químico dos átomos de alumínio ^{27}Al no Mg-Al-TA com $x = 0,33$	66
Figura 5.11: Mg-Al-TA com $x = 0,25, 0,33$ e $0,50$. Estruturas otimizadas utilizadas nos cálculos de pós-processamento.....	67
Figura 5.12: Diferença de densidade de carga entre as espécies interlamelares e a lamela.....	71
Figura 5.13: Diferença de densidade de carga entre o TA, as moléculas de água e a lamela no	75
Figura 5.14: Densidade de estados projetada parcial e total dos oxigênios no Mg-Al-TA com $x = 0,25, 0,33$ e $0,50$. Nível da energia de Fermi igualado a 0 eV e indicada pelas linhas pontilhadas.....	79
Figura 5.15: Modelo Mg-Al-TA desidratado com politipo 1H.....	84
Figura 5.16: Dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura para a desidratação do	85
Figura 5.17: Estrutura do D-Mg-Al-TA após otimização estrutural.....	86
Figura 5.18: Representação das áreas calculadas para as moléculas, carbonato, água e tereftalato.....	91
Figura 5.19: Disposição dos ânions e moléculas de água no Mg-Al- CO_3 e Mg-Al-TA.....	93
Figura 5.20: Representação de um sítio ocupado por uma vacância (A), uma molécula de água (B), um íon carbonato (C) e um íon tereftalato (E).....	94
Figura 5.21: Plano xz mostrando a orientação dos ânions em relação à lamela tipo-brucita...	95
Figura 5.22: Diferença de densidade de carga resultante da substituição do Mg por Zn ou Ni.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Vetores e dimensões utilizadas para obter as supercélulas dos HDL nas frações molares de 0,25, 0,33 e 0,50.....	53
Tabela 5.2: Fórmulas químicas e composição global das supercélulas utilizadas.....	56
Tabela 5.3: Parâmetros de RMNES experimentais e teóricos dos modelos de referência.....	63
Tabela 5.4: RMN simulado da estrutura Mg-Al-TA com $x = 0,33$. Valores de δ_{iso} calculados e experimental, em ppm, dos carbonos ^{13}C do TA em relação às diversas posições rotacionadas na região interlamelar.....	65
Tabela 5.5: Parâmetros de rede a e c calculados do Mg-Al-TA com $x = 0,25, 0,33$ e $0,50$ após otimização da geometria.....	68
Tabela 5.6: Distâncias e ângulos de ligação entre os átomos de oxigênio das moléculas de água com as hidroxilas da lamela; dos átomos de oxigênio do TA e as hidroxilas da lamela e entre o átomo de oxigênio do TA e o H-O da molécula de água. Os valores mostrados são os máximos e mínimos obtidos.....	69
Tabela 5.7: Análise de cargas de Bader para os átomos de oxigênio do TA.....	78
Tabela 5.8: Frequências vibracionais localizadas das moléculas de água calculadas no Mg-Al-TA com $x = 0,25, 0,33$ e $0,50$, em cm^{-1}	81
Tabela 5.9: Frequências vibracionais do carboxilato calculadas em Mg-Al-TA, em cm^{-1}	82
Tabela 5.10: Deslocamento químico calculado do Mg-Al-TA (rotacionado 90°) e D-Mg-Al-TA com $x = 0,33$, em ppm.....	86
Tabela 5.11: Lista das fases sólidas utilizadas nos cálculos de energia de formação.....	88
Tabela 5.12: Energia livre de Gibbs e entalpia de formação a $25^\circ C$ do Mg-Al-CO ₃ , em kJ/mol.....	89
Tabela 5.13: Energia livre de Gibbs e entalpia de formação a $25^\circ C$ do Mg-Al-TA, em kJ/mol.	90
Tabela 5.14: Áreas das supercélulas com $x = 0,33$ e $x = 0,50$, das espécies interlamelares e da porcentagem da área ocupada pelas espécies interlamelares.....	92
Tabela 5.15: Número de sítios por supercélula e ocupados pelas moléculas.....	95
Tabela 5.16: Parâmetros geométricos e cargas calculadas pelo critério de Bader.....	97
Tabela 5.17: Energia eletrônica de formação M-Al-TA em kJ/mol a 0 (zero) K.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO ₃ ²⁻	Carbonato
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DOS	Densidade de Estados
GIPAW	<i>Gauge Augmented Plane Wave</i>
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
GPL	<i>General Public Licenses</i>
H	Sistema Hexagonal
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
LAPW	<i>Linearized Augmented-Plan-Wave</i>
LDA	Aproximação da Densidade Local
PAW	Projected Augmented Wave
PDOS	Densidade de Estados Projetada
PP	Pseudopotencial
R	Sistema Romboédrico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMNES	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido
TA	Tereftalato
ZPE	<i>Zero Point Energy</i>

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	13
1.2 CATALISADORES E SUPORTE PARA CATALISADORES.....	19
1.3 SUBSTITUIÇÃO DE CÁTIOS NA LAMELA TIPO-BRUCITA.....	20
1.4 O ESPAÇO INTERLAMELAR.....	23
1.5 MOLÉCULAS DE ÁGUA.....	28
1.6 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	29
2 OBJETIVOS	31
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	32
3.1 O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS.....	32
3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	34
3.3 SISTEMAS PERIÓDICOS.....	37
3.4 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....	40
3.5 O MÉTODO PAW.....	41
3.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E O MÉTODO GIPAW.....	42
3.2 DENSIDADE DE ESTADOS E DENSIDADE DE ESTADOS PROJETADA.....	44
3.3 DIFERENÇA DE DENSIDADE DE CARGA.....	45
3.4 ANÁLISE DE BADER.....	46
3.5 ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	47
4 METODOLOGIA ADOTADA	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 CONSTRUÇÃO DOS MODELOS.....	51
5.2 ANÁLISE ESTRUTURAL : Mg-Al-TA.....	54
5.3 ANÁLISE ELETRÔNICA: Mg-Al-TA.....	70
5.4 ANÁLISE VIBRACIONAL E TERMODINÂMICA: Mg-Al-TA.....	81
5.4.1 Vibração das espécies interlamelares.....	81
5.4.2 Dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura.....	82
5.5 INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE Mg-Al-TA COM ELEVADA CARGA LAMELAR.....	87
5.6 INVESTIGAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO DO Mg ²⁺ POR Zn ²⁺ OU Ni ²⁺	96
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	100

REFERÊNCIAS.....	102
ANEXO.....	115

1 INTRODUÇÃO

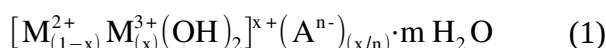
A utilização de catalisadores sólidos com caráter básico têm aumentado sua participação em processos catalíticos na indústria de química fina e especialidades. Tais processos apresentam atividade e seletividade elevadas, menor formação de rejeitos, possível substituição de reagentes tóxicos e redução dos custos de produção. Desta forma, catalisadores contendo íons metálicos alcalinos e óxidos mistos, resinas, zeólitas e hidrotalcitas têm recebido crescente atenção.

Dentre estes compostos, a hidrotalcita, o tipo mais comum de hidróxido duplo lamelar, tem sido amplamente estudada por suas propriedades catalíticas e como trocadores aniônicos.

De forma geral, catalisadores utilizados em processos de hidrotratamento são empregados na forma de óxidos mistos, sendo de primordial importância a distribuição e a natureza das espécies ativas presentes. A calcinação de hidróxidos duplos lamelares (HDL) gera óxidos mistos com as características desejáveis para a obtenção de catalisadores com melhor efeito sinérgico entre os metais utilizados. A compreensão da estrutura de HDL contribui para a síntese de precursores de óxidos mistos de forma racional e controlada.

1.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Hidróxidos duplos lamelares, também conhecidos como compostos tipo-hidrotalcita, ou argilas aniônicas pertencem a uma grande família de materiais lamelares descritos pela fórmula geral (1):

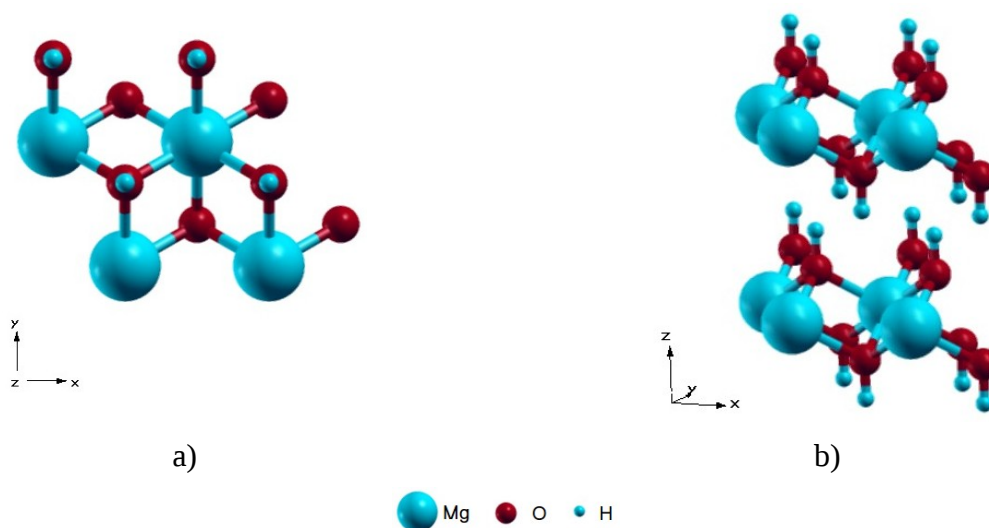


onde, M^{2+} é um cátion divalente, M^{3+} é um cátion trivalente, A^{n-} é um ânion interlamelar com valência n , x é a fração molar de cátions na lamela, dada por $x = \frac{N_{M^{2+}}}{N_{M^{2+}} + N_{M^{3+}}}$, e m é o número de moléculas de água (CAVANI, 1991 ; IYI, 2007 ; WANG, 2007 ; COSTA, 2010 ;

JOBBÁGY, 2010 ; ZHANG, 2014). Um notação simples do tipo M^-Me-A é normalmente utilizada para se referir a estes compostos, onde $M = M^{2+}$, $Me = M^{3+}$ e $A = A^{n-}$.

A estrutura dos HDL é baseada em compostos tipo-brucita, $M^{2+}(OH)_2$, que recebem este nome pelo fato do mineral brucita $Mg(OH)_2$ ser o mais conhecido e estudado. Nestes compostos, o cátion M^{2+} é coordenado a 6 íons hidroxila, formando um octaedro, que compartilham arestas formando uma estrutura como a mostrada na Figura 1.1.

Figura 1.1: Lamela da brucita $Mg(OH)_2$. a) no plano xy e b) propagada na direção z .

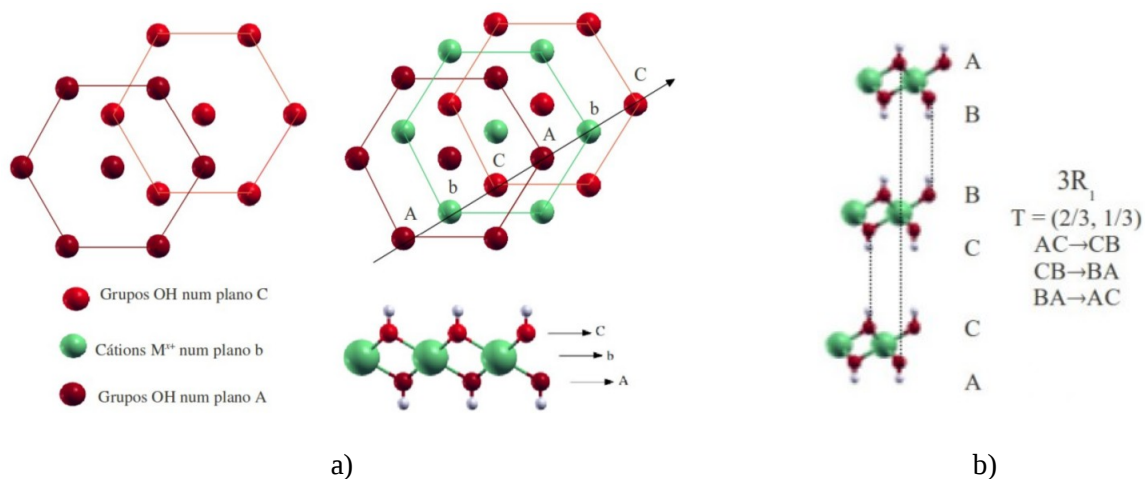


Fonte: ADAPTADO DE COSTA, 2011a.

Os planos tipo-brucita podem ser empilhados de diferentes formas, gerando uma variedade de possíveis politipos ($1H$, $2H$, $3R_1$, $3R_2$, etc). O politipismo é uma classe especial de polimorfismo verificado quando dois polimorfos se diferenciam somente pela sequência de empilhamento de lamelas bidimensionais idênticas que formam a rede do cristal, com pequena ou nenhuma mudança na composição (TILLEY, 2006). Em sua nomenclatura, o número informa a quantidade de lamelas presentes na célula unitária, e a letra está relacionada com o sistema cristalino a que pertence o cristal, sendo os mais comuns nos HDL, o hexagonal (H) e romboédrico (R). O número subscrito indica a sequência de empilhamento das hidroxilas das lamelas.

Todos os sítios no plano (110) do empacotamento fechado da lamela de hidróxidos são representados pelas letras A, B ou C, e a localização dos octaedros são ocupados pelo cátion metálico, descritos por a , b ou c (Figura 1.2).

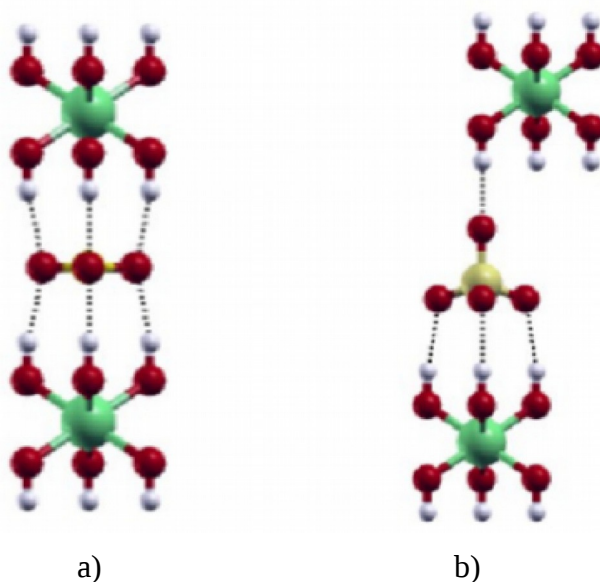
Figura 1.2: Representação esquemática de a) uma lamela com sequência -AbC-, e b) do politipo $3R_1$ com seu vetor de translação.



Fonte: ADAPTADO DE COSTA, 2011a.

A diferença no empilhamento dos grupos hidroxila gera sítios interlamelares distintos. Assim, quando ocorre o alinhamento das hidroxilas de lamelas adjacentes há formação de sítios prismáticos, caso contrário, os sítios formados são octaédricos, como descrito na Figura 1.3.

Figura 1.3: Sítio prismático ocupado pelo (a) íon carbonato e sítio octaédrico ocupado pelo (b) íon sulfato formados pelo empilhamento das hidroxilas da lamela.



Fonte: ADAPTADO DE COSTA, 2011a.

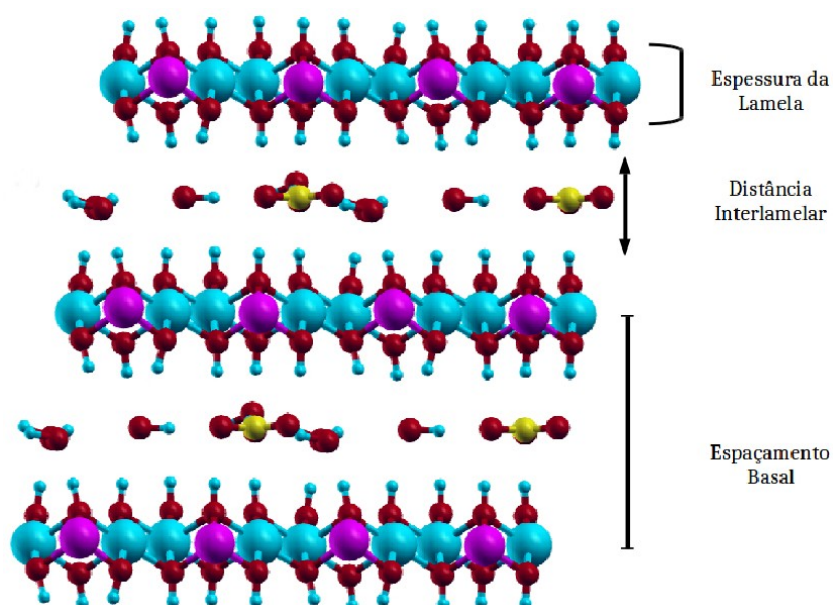
O HDL mais comum é a hidrotalcita de composição $Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2(CO_3)_{1/6} \cdot 2/3H_2O$ com politipo 3R1, seguida de uma menor observação do 2H1, enquanto o politipo 3R2 só foi sintetizado em condições especiais (NEWMAN, 2002). Durante o processo de desidratação dos HDL, o decréscimo da ocupação dos sítios interlamelares também pode afetar ou mesmo alterar o politipo do material (THOMAS, 2006). Por exemplo, a desidratação do HDL de composição Mg-Al-TA (TA = tereftalato) causa uma mudança na orientação do ânion, de perpendicular para paralela à lamela tipo-brucita, deslocando os planos e alterando o politipo (VUCELIC, 1995).

A substituição de cátions divalentes, M^{2+} , por trivalentes, M^{3+} , nos planos tipo-brucita geram um excesso de carga, e a neutralidade do sistema é mantida pela presença de ânions, juntamente com moléculas de água, na região interlamelar (EVANS, 2006).

A região interlamelar, ou domínio interlamelar, é definida pela distância entre as hidroxilas de lamelas consecutivas, e é flexível podendo ser incorporados ânions de tamanhos diversos. A distância entre os centros de duas lamelas sucessivas é o espaçamento basal, que pode ser determinado pela soma da espessura da lamela mais a distância interlamelar como pode ser

observado na Figura 1.4. A espessura da lamela tipo-brucita varia na faixa de 4,5 a 4,8Å, dependendo dos tipos de cátions que a compõe. Já a distância interlamelar depende da dimensão, da orientação das espécies intercaladas, do grau de hidratação e da interação entre os mesmos (COSTA, 2011a).

Figura 1.4: Estrutura de um HDL de composição Mg-Al-CO₃, indicando o espaçamento basal, a distância interlamelar e a espessura da lamela.

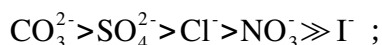


Fonte: ADAPTADO DE COSTA, 2011a.

Neste tipo de estrutura, as ligações que formam as lamelas são fortes, do tipo covalente, enquanto as interações interlamelares são fracas, sendo compostas principalmente por ligações de hidrogênio e forças coulombianas. Essas interações afetam a estrutura e a reatividade dos HDL nas seguintes formas:

i. Quanto maior a carga da lamela, maior será a atração Coulombiana com as espécies interlamelares;

ii. Quanto maior a carga do ânion intercalado, maior será a atração Coulombiana com a lamela. Para um dado valor de x , a afinidade do HDL por diferentes ânions varia na seguinte ordem:



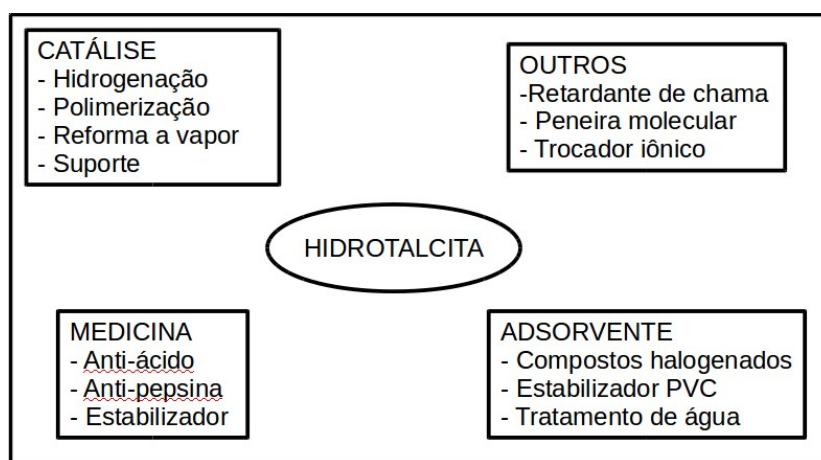
iii. A sequência de empilhamento das lamelas determina a natureza dos sítios interlamelares;

iv. A introdução de ânions orgânicos volumosos enfraquece significativamente as interações Coulombianas, introduzindo desordem turbostática e instabilidade termodinâmica (PRASANNA, 2009).

A diversidade dos HDL que podem ser formados vai desde a formação de politipos até a versatilidade na composição química, levando à uma ampla variedade de estruturas. A extensão de materiais pode ser ainda maior, se considerarmos a introdução de íons monovalentes, como por exemplo o Lítio (IAN, 1994; FOGG, 1998).

Esta flexibilidade na composição torna os HDL compostos de elevado interesse em diversas áreas de aplicação. Ao longo das últimas duas décadas, suas propriedades têm sido orientadas para a aplicação nos mais variados campos, incluindo: aditivos em polímeros, adsorventes, precursores de materiais funcionais, carreadores de fármacos, catalisadores heterogêneos, precursores e suporte para catalisadores (Figura 1.5). Uma vantagem adicional encontra-se no fato destes compostos poderem ser sintetizados a partir de protocolos bem definidos, como a co-precipitação e a precipitação homogênea por hidrólise de uréia, que são métodos simples e passíveis de escalonamento para produção industrial (FAN, 2014).

Figura 1.5: Esquema de possíveis aplicações de HDL.



Fonte: ADAPTADO DE CAVANI, 1991.

Dentre as propriedades de maior interesse estão:

- Capacidade de troca iônica: usualmente maior do que a demonstrada por argilas catiônicas, variando na faixa de 2 e 4 mEq/g;
- Efeito memória: habilidade que o HDL tem de restaurar a estrutura lamelar original quando seu respectivo óxido misto é colocado em contato com soluções contendo ânions;
- Basicidade: HDL são materiais básicos e os óxidos mistos formados após sua decomposição térmica apresentam uma basicidade ainda maior se comparados com óxidos dos íons utilizados, separadamente. A intercalação de ânions de caráter ácido promove a formação de sistemas com propriedades ácido-básicas únicas (RIVES, 2014).

1.2 CATALISADORES E SUPORTE PARA CATALISADORES

A característica básica intrínseca das lamelas do tipo-brucita permite que o HDL, propriamente dito, seja utilizado na catálise heterogênea. Ademais, a presença de cátions de metais de transição cataliticamente ativos levam ao aumento da atividade e da seletividade do material.

A calcinação de HDL, em temperaturas intermediárias (450-600°C), produz óxidos mistos com boa dispersão metálica, elevada área superficial e numerosos sítios básicos de Lewis. Este material, quando re-hidratado, na ausência de CO₂, pode recuperar sua estrutura lamelar com ânions hidroxila sendo incorporados na região interlamelar produzindo HDL com abundantes sítios básicos de Brønsted (FAN, 2014).

A composição básica dos catalisadores convencionais utilizados em hidrotreatamento consiste de sulfetos de molibdênio ou tungstênio, promovidos por cobalto ou níquel suportados em alumina – Co-Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃, Ni-W/Al₂O₃. A utilização de catalisadores mássicos de Ni-Mo apresentaram resultados promissores em reações de hidrogenação (ARIAS, 2013).

O emprego de HDL como precursores de óxidos mistos possibilita a inclusão de íons metálicos promotores em proporções variáveis, além de um terceiro cátion *via* inserção interlamelar (BREYSSE, 2008 ; PAVEL, 2011 ; YOOSUK, 2012). Essa possibilidade de incorporar íons metálicos em proporções variadas influencia na sinergia dos metais catalisadores. Por exemplo, a razão Ni:Mo de 0,3 – 0,5 demonstra um melhor desempenho do catalisador Ni-Mo do que a razão 1:1 (ARIAS, 2013). O efeito sinérgico também pode ser entendido no caso do catalisador Zn-Al-V₁₀O₂₈, que possui uma melhora na atividade catalítica na reação de foto-oxidação do álcool isopropílico à acetona em comparação ao [V₁₀O₂₈]⁶⁻ ou HDL Zn-Al puros (DREZDZON, 1988; DU, 2013; OMWONA, 2013).

1.3 SUBSTITUIÇÃO DE CÁTIOS NA LAMELA TIPO-BRUCITA

As lamelas tipo-brucita podem ser formadas pela combinação de diversos tipos de cátions, sendo os mais comuns: Mg²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Mn³⁺ e Fe³⁺ (EVANS, 2006; FAN, 2014; IYI, 2007).

As espécies intercaladas encontram-se aleatoriamente distribuídas entre os sítios da região interlamelar. Contudo, a ordem a longa distância encontrada na disposição dos cátions metálicos da lamela podem induzir à uma dispersão regular dos ânions e das moléculas de água

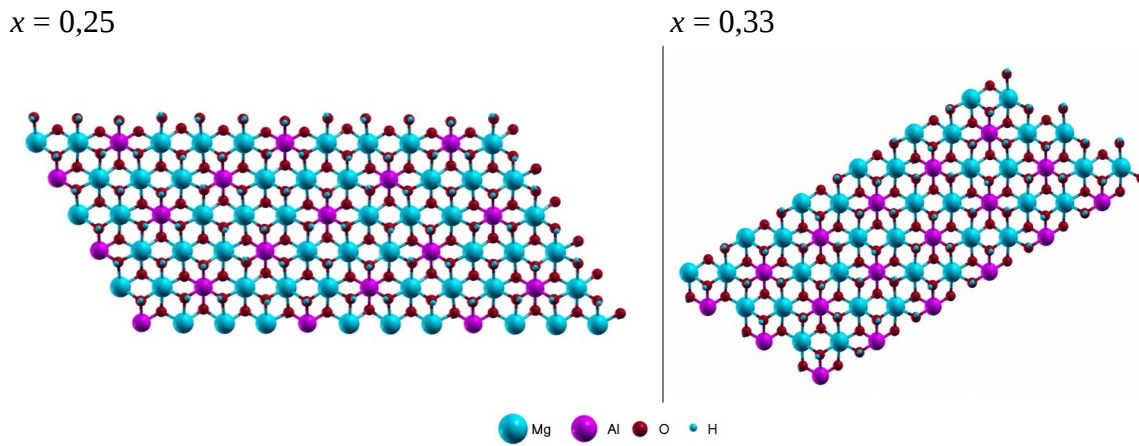
intercaladas (COSTA, 2008). A distribuição dos cátions no plano tipo-brucita depende da fração molar, x , e das condições de cristalização, podendo gerar um ordenamento preferencial dos cátions ou área heterogêneas (RICHARDSON, 2013). A variação na substituição de M^{2+} determina a densidade de carga da lamela e tem influência sobre propriedades como organização estrutural interlamelar e capacidade de troca iônica (COSTA, 2010).

A maioria dos HDL pode acomodar uma faixa relativamente ampla de substituição de cátions divalentes. Contudo, o limite mais confiável encontra-se entre $0,2 < x < 0,4$ (BRIDLEY, 1979; RIVES, 2002; ZHANG, 2008; GONZÁLEZ, 2015). De forma geral, não é óbvio que a fase pura do HDL é sempre obtida, podendo ocorrer fases secundárias como hidróxidos e sais dos metais precursores (ROY, 2001), sendo a síntese de HDL puros com valores de x fora da faixa 0,20 – 0,33 pouco frequentes na literatura (KUKKADAPU, 1997; ARIAS, 2013).

Quando a composição do HDL se mantém dentro do limite mencionado, a distribuição das cargas na lamela tipo-brucita é organizada de forma mais homogênea, onde cada grupo octaedro $Al(OH)_6$ tem apenas cátions divalentes como seus primeiros vizinhos. Ao contrário, para $x > 0,33$, há uma maior concentração de cargas em certas regiões da lamela, alterando o comportamento das espécies intercaladas. Estudos de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMNES) forneceram evidências do ordenamento dos cátions em HDL dopados com 33% de Al^{3+} , e uma distribuição aleatória em frações molares mais baixas (SIDERIS, 2008). A limitação no aumento de cátions M^{3+} na lamela é geralmente atribuída à repulsão eletrostática entre metais trivalentes vizinhos. Já, a diminuição na substituição de M^{2+} , valores de x muito baixos, pode levar a um colapso da estrutura devido à um enfraquecimento das interações Coulombianas (RIVES, 2002).

Valores de $x = 0,25$ e $0,33$ são os que apresentam uma distribuição mais ordenada dos cátions e por consequência são os mais sintetizados e estudados. Isto por que, cada grupo $Al(OH)_6$ tem apenas cátions divalentes como seus primeiros vizinhos formando uma distribuição hexagonal ordenada, como mostrado na Figura 1.6. Essa disposição dos cátions faz com que haja uma disposição mais homogênea das cargas da lamela (RICHARDSON, 2013).

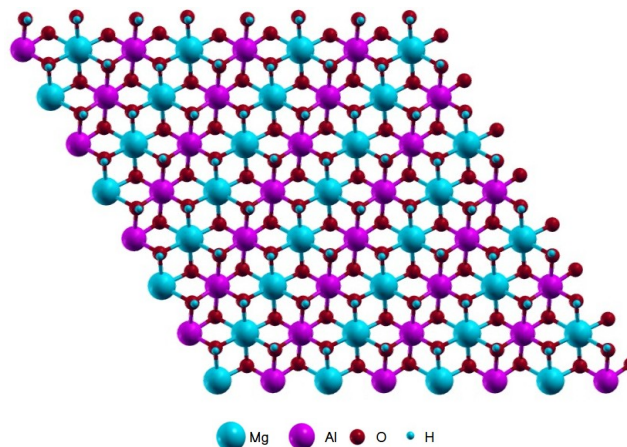
Figura 1.6: Distribuição dos cátions M^{3+} na lamela tipo-brucita com $x = 0,25$ e $x = 0,33$, plano xy .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Ao aumentar a substituição dos cátions divalentes ocorre uma maior concentração de cargas em certas regiões da lamela. Resultados de de simulação utilizando o método de *Monte Carlo* reportados por Xiao (1999) demonstraram uma estrutura composta por cadeias infinitas de metal-oxigênio contendo cátions divalentes alternados com cadeias de cátions trivalentes (Figura 1.7). Esta configuração apresentou uma menor energia se comparado a forma *zig-zag* ou longas cadeias finitas (XIAO, 1999).

Figura 1.7: Distribuição dos cátions M^{3+} na lamela tipo-brucita com $x = 0,50$, no plano xy .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Kukkadapu (1997) e Arias (2013) obtiveram valores de x maiores que 0,33 utilizando tereftalato como ânion de compensação. HDL com fração molar maior do que 0,33 são desejáveis por aumentar a capacidade de troca-iônica e melhorar o efeito sinérgico em catalisadores (KOOLI, 1996; KUKKADAPU, 1997; ARIAS, 2013). Com base na fórmula geral (1), é esperado que a capacidade de sorção aumente com o acréscimo da carga lamelar, contudo, na prática é reportado um valor máximo em $x = 0,25$ e começa a diminuir em $x = 0,33$. A menor capacidade de sorção em altos valores de x é geralmente atribuída à elevada atração Coulombiana entre a lamela e o ânion, dificultando reações de troca-iônica (EVANS, 2006).

Dependendo dos cátions utilizados podem ocorrer pequenas distorções na estrutura lamelar devido a diferenças no raio iônico (IYI, 2007). Desta forma, o valor do parâmetro a da célula unitária é uma função de x . Por exemplo, o aumento da concentração de alumínio leva à uma diminuição linear do parâmetro a em HDL Mg-Al, visto que o Al^{3+} é ligeiramente menor que o Mg^{2+} , apresentando uma diferença de 0,18 Å. O parâmetro c também varia com a composição lamelar de forma decrescente e linear, quando a carga lamelar aumenta (MAO, 1993; BRATERMAN, 2004; DRITS, 2011).

O aumento na substituição de cátions M^{2+} por M^{3+} influencia na orientação do TA e na estabilidade do HDL-TA. Quanto maior a carga da lamela tipo-brucita maior a tendência do TA orientar-se verticalmente e mais elevada é a temperatura para o aparecimento de fases colapsadas, onde o TA encontra-se na posição horizontal em relação à lamela (KOOLI, 1996; NEWMAN, 1998).

A diminuição da estabilidade do HDL-TA com $x \leq 0,25$ pode ser atribuída à diminuição da interação eletrostática entre as lamelas e as espécies interlamelares, e pela maior susceptibilidade de conter impurezas, tais como carbonatos, nitratos e cloretos, coexistindo na região interlamelar, o que facilita o colapso da lamela (KOOLI, 1996).

1.4 O ESPAÇO INTERLAMELAR

O espaço ou domínio interlamelar é constituído essencialmente de moléculas de água e ânions mantidos por uma complexa rede de ligações de hidrogênio (RIVES, 2002; RIVES, 2010).

O entendimento da seletividade aniônica em diferentes HDL requer a compreensão a nível molecular dos modos de como o ânion interage no espaço interlamelar, sendo necessária a determinação da estrutura do contra-íon e do arranjo dos cátions na lamela, que controla e influencia a distribuição das espécies interlamelares (SIDERIS, 2008).

Dentre os ânions mais comuns podemos citar: CO_3^{2-} , haletos, NO_3^- , SO_4^{2-} e ânions orgânicos simples (RIVES, 2002 ; RIVES, 2010 ; COSTA, 2010;). Entretanto, diversos ânions mais complexos tem sido intercalados com sucesso tais como, surfactantes aniônicos (MIRANDA, 2014), peneira molecular (BASKARAN, 2014), paracetamol (KOVANDA, 2011), pesticidas (PAVLOVIC, 2005) e moléculas de DNA (NAKAYAMA, 2010).

A capacidade de expandir o domínio interlamelar leva à uma importante propriedade dos HDL que é a habilidade de troca-iônica, tornando-os interessantes em processos de descontaminação ambiental (PRASANNA, 2009) e em medicamentos de liberação controlada (KUMAR, 2006), por exemplo.

A troca-iônica em HDL depende principalmente das interações eletrostáticas entre a lamela positivamente carregada e o ânion de troca. Quanto maior a carga do ânion intercalado mais forte será a atração Coulombiana com a lamela. Assim, íons que possuem elevada carga negativa apresentam alta afinidade por HDL, como mostrado pela série de afinidade $\text{CO}_3^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^-$ (MIYATA, 1983).

Devido a grande afinidade do íon carbonato pela região interlamelar faz-se necessário o desenvolvimento de métodos de síntese apropriados para evitar a sua entrada. A preparação de HDL pelo método da co-precipitação dos cátions di- e tri- valentes na presença do ânion desejado é uma alternativa para minimizar a incorporação do carbonato (KOOLI, 1996 ; VACCARI, 1999 ; IYI, 2004).

A possibilidade de expandir o espaço interlamelar aumenta a diversidade dos HDL possíveis de serem obtidos. Especificamente, a intercalação de espécies cataliticamente ativas tem provado ser capaz de aumentar a estabilidade e o reuso de catalisadores (FAN, 2014).

Um dos maiores desafios é a inserção de ânions grandes, pois o aumento do espaçamento interlamelar pode levar à perda da estrutura lamelar (KUMAR, 2006). Este problema pode ser contornado pelo uso de diferentes métodos de intercalação. A introdução de polímeros em HDL, por exemplo, é obtida com maior sucesso quando se utiliza o método da reconstrução do que *via*

polimerização, *in situ*, do monômero intercalado ou por intercalação direta de uma macromolécula com elevada massa molecular por troca-iônica ou co-precipitação na presença do polímero (KHAN, 2002).

A utilização de um ânion orgânico intermediário para facilitar o processo de troca-iônica, envolvendo espécies volumosas, foi reportado pela primeira vez por Drezdson (1988). A estratégia foi aumentar o espaço entre as lamelas, escolhendo um ânion orgânico um pouco maior que o $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ e, desta maneira, diminuir as interações eletrostáticas. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do Mg-Al- Mo_7O_{24} mostraram-se com aparência idêntica ao Mg-Al-TA, mesmo após acidificação do meio. Até então, o composto era obtido por meio da troca-iônica direta em Mg-Al-Cl (DREZDZON, 1988).

Embora algumas sínteses permitam a introdução de moléculas volumosas na região interlamelar sem a necessidade de um agente espaçador, o uso de um intermediário favorece uma reação de forma mais controlada, permitindo a formação de materiais com maior cristalinidade (NIJS, 1999; OMWONA, 2014).

O uso do TA é bem difundido como agente espaçador, principalmente devido a sua estrutura rígida que permite uma boa estabilização da estrutura do HDL (DREZDON, 1988; PESIC, 1992; WEIR, 1997; CARLINO, 1997; KENEYOSHI, 1998; CARRIAZO, 2006; BENITO, 2010). Esta característica pode ser utilizada para obter estruturas com elevada carga lamelar. Recentemente, Arias (2013) reportou a síntese de Ni-Al-TA, com valores de $x > 0,33$, fora da faixa mais comum, de 0,20 – 0,33 (ARIAS, 2013). Resultado parecido foi reportado por Kukkadapu (1997) utilizando Mg-Al-TA (KUKKADAPU, 1997).

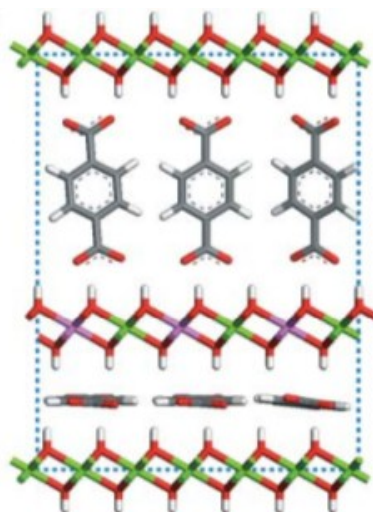
O tamanho, a orientação, a presença de grupos funcionais, assim como as interações entre a carga do ânion e a lamela são fatores críticos na determinação da separação entre as lamelas. O espaçamento basal, d , varia de acordo com o ânion, por exemplo, no Mg-Al- CO_3 $d \approx 7,8 \text{ \AA}$. Ânions mais volumosos podem apresentar valores de d igual a 12,66 e 14,14 \AA , como para os ânions adipato e tetraborato, respectivamente (KHAN, 2002).

Em geral, os ânions orientam-se em relação às lamelas de forma a maximizar as interações com a vizinhança. Por exemplo, o ânion CO_3^{2-} planar é normalmente posicionado paralelo à lamela do tipo-brucita, com os três átomos de oxigênio interagindo com os grupos de hidroxila da lamela, formando ligações de hidrogênio. Esta orientação também maximiza a interação eletrostática entre o ânion e a lamela. Quando há um aumento da fração molar, como no

Ni-Al-CO₃ com $x = 0,44$, o ânion muda a sua orientação, de paralela à lamela para inclinada (BRATERMAN, 2004).

Em certos casos, como quando utilizado o ânion tereftalato, uma fase interestratificada pode surgir (Figura 1.8). Esta fase consiste de uma alternância regular de fases distintas. No caso do TA em uma das fases o ânion encontra-se com o eixo de simetria C_2 , que passa pelos carboxilatos, perpendicular à lamela e em outra fase com o eixo de simetria C_2 paralelo à lamela, apresentado um valor de $d \approx 22,4 \text{ \AA}$ (KANEYOSHI, 1998; GREENWELL, 2006). A observação de fases interestratificadas sugere uma sequencia alternada de espaços interlamelares hidratados e desidratados, com os ânions TA orientados vertical e horizontal à lamela, respectivamente. Devido ao uso de condições periódicas de contorno, de um número constante de átomos, e da imposição de simetria utilizados na simulação computacional é difícil prever esta situação (GREENWELL, 2006).

Figura 1.8: Representação esquemática do arranjo de uma fase estratificada.

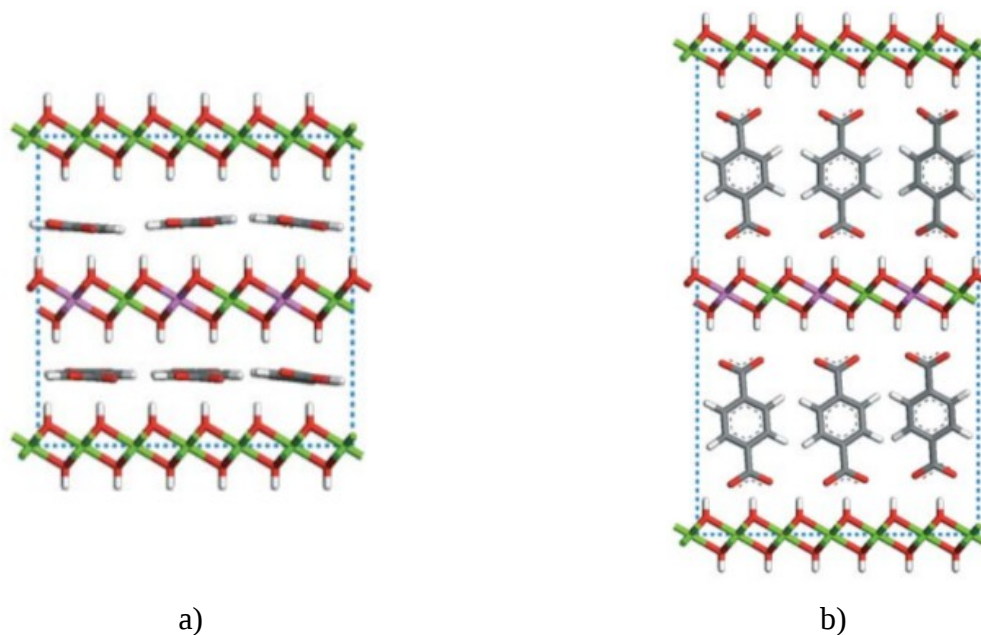


Fonte: ADAPTADO DE GREENWELL, 2006.

A orientação do TA pode ser controlada pela variação da carga lamelar e pelo grau de hidratação – número de moléculas de água presentes no domínio interlamelar (NEWMAN, 1998). Assim, HDL contendo TA podem apresentar uma fase colapsada (Figura 1.9a), expandida (Figura

1.9b) ou interestratificada, com o ânion na posição vertical, horizontal ou ambas as posições em lamelas alternadas (Figura 1.8), respectivamente.

Figura 1.9: Representação esquemática das principais orientações do TA no espaço interlamelar.



Fonte: ADAPTADO DE GREENWELL, 2006.

Newman (1998) demonstrou que Mg-Al-TA com carga lamelar $x = 0,25$, são mais suscetíveis à apresentarem uma fase colapsada quando deixados à temperatura ambiente por 36 horas, do que Mg-Al-TA com $x = 0,33$. O aumento da densidade da carga lamelar resulta em uma forte repulsão Coulombiana entre as lamelas e maior empacotamento dos ânions, tornando o TA predisposto à orientação vertical nesta condição. Ainda, a presença de impurezas de CO_3^{2-} , mais comum em HDL com menor valor de x , pode facilitar o colapso da lamela (KUKKAPADU, 1997; NEWMAN, 1998). Com relação ao grau de hidratação na orientação do TA o aumento do número de moléculas de água em HDL-TA, com mesma fração molar, favorece a formação de fases expandidas. O aumento gradativo da temperatura causa o colapso da estrutura formando HDL-TA com fases interestratificadas ou totalmente colapsadas (KANEYOSHI, 1998; GREENWELL, 2006; KUMAR, 2006; BENITO, 2009).

1.5 MOLÉCULAS DE ÁGUA

A interação das moléculas de água com o restante da estrutura faz com que esta região seja mais organizada (FROST, 2003). Cálculos *ab initio* baseados na DFT utilizando condições periódicas de contorno (COSTA, 2010) mostraram que as moléculas de água na região interlamelar desempenham um papel importante na estabilidade da estrutura do HDL, uma vez que atua cooperativamente para maximizar as ligações de hidrogênio entre as lamelas e as espécies intercaladas.

Uma orientação vertical do ânion TA é facilmente observada quando a quantidade de água interlamelar é alta (KOOLI, 1995; GREENWELL, 2006). Em Mg-Al-NO₃ com $x = 0,33$, o aumento da umidade relativa provoca uma modificação na orientação do NO₃⁻ aumentando o parâmetro *c*. Quando há uma menor substituição de Al³⁺ na lamela, $x = 0,25$, o aumento é maior. Assim, uma menor fração molar implica em menos ânions e mais espaço livre para moléculas de água, o que favorece um processo de desidratação, por exemplo (JOBÁGY, 2010).

Moléculas de água incorporadas em minerais interagem com a estrutura levando à uma mudança na sua geometria e propriedades termodinâmicas comparado à molécula de água no estado líquido. Qualquer mudança na geometria envolve modificações complexas na força das ligações de hidrogênio e ajustes na interação eletrostática atrativa entre cátions e átomos de hidrogênio da molécula de água (MERCURY, 2001).

A água contida em cavidades ou poros possui características físicas próximas àquelas de diferentes polimorfos do gelo, podendo ser considerada como um sólido. Na prática, a água confinada é mais estruturada do que a água líquida, mas não tão rígida quanto o gelo, água sólida, possuindo um caráter intermediário (ALLADA, 2005).

Devido à presença de moléculas de água, ânions e hidroxilas da lamela tipo-brucita, uma complexa rede de ligações de hidrogênio é formada. As ligações de hidrogênio são direcionais e localizadas, sendo geralmente lineares com uma pequena variação no ângulo de ligação e tem um papel importante na formação da sequência de empilhamento das lamelas de hidróxido. Os seguintes fatores influenciam na formação de ligações de hidrogênio em HDL:

- Orientação dos íons hidroxila: A natureza direcional das ligações de hidrogênio requerem orientações específicas dos íons hidroxila e das espécies interlamelares com relação uns aos outros, interação de curto alcance;
- Sítios interlamelares: os sítios interlamelares em HDL dependem da sequência de empilhamento das lamelas tipo-brucita, isto reflete no efeito da ordem de longo alcance na simetria local dos sítios interlamelares. Frequentemente, mais de uma sequência de empilhamento pode gerar sítios interlamelares de uma dada simetria, deste modo introduzindo desordem de empilhamento;
- Configuração do ânion: a simetria, o tamanho, a carga e a polarizabilidade dos ânions e a sua orientação no espaço interlamelar são também mediadas pelas interações interlamelares.

Estes três fatores agem cooperativamente para maximizar as interações de hidrogênio nos HDL, sendo o primeiro e terceiro predeterminados pela estrutura do ânion e pela simetria da coordenação. Um ânion monoatômico ou um com alta simetria tem consideráveis graus de liberdade de orientação para participar em ligações de hidrogênio com a lamela tipo-brucita. Quando os ânions são não-planares e/ou possuem baixa simetria, a reorganização da sequência de empilhamento das lamelas se faz necessária para maximizar as ligações de hidrogênio (RADHA, 2007).

1.6 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Grande parte dos estudos envolvendo HDL utilizam técnicas de caracterização como, espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios X, análises térmica e elemental. Muitas destas técnicas descrevem bem a estrutura da lamela, porém deixam a desejar a descrição da região interlamelar. Devido ao material ser policristalino, uma descrição detalhada da região interlamelar é extremamente difícil de ser obtida (VUCÉLIC, 1995; KOOLI, 1996; WEIR, 1997; AY, 2011). Além

disso, a natureza lamelar dos HDL favorece o surgimento de defeitos como as falhas de empilhamento, turbostraticidade e fases interestratificadas responsáveis pelo surgimento de picos alargados e não-uniformes nos difratogramas (THOMAS, 2006). Outra técnica muito utilizada é a espectroscopia infravermelho, onde a dificuldade está na interpretação dos estiramentos referentes às moléculas de água e às hidroxilas da lamela, que encontram-se sobrepostas (FROST, 2003). Uma técnica muito interessante é a RMNES que permite obter informações sobre o ambiente local de átomos, porém é ainda uma técnica pouco explorada e resultados experimentais são pouco reportados na literatura (MAXWELL, 1999; BENITO, 2009; CADARS, 2011).

A fim de auxiliar na caracterização estrutural de HDL, a simulação computacional vêm sendo aplicada para melhor descrever o domínio interlamelar (NEWMAN, 1998 ; KOVÁŘ, 2007 ; ZHANG, 2009 ; ZHANG, 2010). Como esta região é bem estruturada, é possível obter uma boa concordância com resultados experimentais utilizando modelos no estado sólido. Cálculos de estrutura eletrônica com condições de contorno periódicas realizadas com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm mostrado bom desempenho e precisão na descrição e predição de propriedades cristalográficas e eletrônicas destes materiais (GREENWELL, 2003; COSTA, 2008; COSTA, 2010; COSTA, 2011; COSTA, 2012; COSTA, 2012a).

Cálculos de dinâmica molecular envolvendo HDL intercalado com TA já são reportados na literatura (NEWMAN, 1998; MAXWELL, 1999). De forma geral, os modelos utilizados contemplam composições com x igual a 0,25 e 0,33. Neste trabalho, pela primeira vez um modelo contendo uma maior fração de Al^{3+} será utilizado a fim de compreender o efeito da carga lamelar na organização interlamelar.

2 OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho é compreender a formação de Mg-Al-TA com $x > 0,33$, visto que a síntese de HDL com elevada fração molar dificilmente é alcançada quando o contra-íon é o carbonato. Para alcançar o objetivo proposto a seguinte estratégia de ação foi traçada:

1. Concepção e otimização dos modelos Mg-Al-TA nas frações molares de 0,25, 0,33 e 0,50;
2. Análise estrutural da região interlamelar por meio do mapeamento angular e cálculos de RMN do carbono ^{13}C do TA;
3. Análise da interação das espécies interlamelares com a lamela através de cálculos de pós-processamento e medidas de comprimento e ângulo de ligação;
4. Cálculo das funções termodinâmicas dos sistemas Mg-Al-TA e Mg-Al- CO_3 ;
5. Análise das áreas ocupadas pelas espécies interlamelares por carga da lamela e determinação do número de sítios ocupados.

De forma complementar, foram realizados o cálculo termodinâmico para reação de desidratação do Mg-Al-TA com $x = 0,33$, e o estudo da influência da natureza do cátion divalente nas espécies interlamelares e na estrutura do HDL-TA, por meio da troca catiônica do Mg^{2+} por Zn^{2+} ou Ni^{2+} .

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

A função de onda, Ψ , é a quantidade fundamental da química quântica e seu conhecimento se faz pela resolução da equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (\text{equação 3.1})$$

onde, \hat{H} é o operador Hamiltoniano, que representa a energia total do sistema composto de M núcleos e N elétrons. Uma vez determinada, ou pelo menos obtendo uma boa aproximação, pode-se conhecer todas as informações possíveis do sistema em estudo.

O primeiro passo para resolução da equação de Schrödinger para uma molécula arbitrária é definir o operador Hamiltoniano do sistema, dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{equação 3.2})$$

sendo que, os primeiros dois termos descrevem a energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente, e os três últimos termos definem a parte potencial do Hamiltoniano e representam a interação de atração eletrostática entre o núcleo e os elétrons e o potencial repulsivo devido à interação elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

A equação 3.2 pode ser simplificada aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera o núcleo como um ponto fixo. Assim, o operador Hamiltoniano passa a conter apenas as coordenadas eletrônicas:

$$\hat{H} = \hat{H}_{elet} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{equação 3.3})$$

Desta forma, a energia total do sistema é a soma da energia eletrônica gerada pelo Hamiltoniano eletrônico e o termo de repulsão nuclear. O primeiro e último termos são independentes da molécula, enquanto o segundo termo, também conhecido como potencial externo, V_{ext} , e o número de elétrons, N , dependem da molécula alvo. Desta forma, uma vez conhecidos N e V_{ext} – determinados pela posição, R , e carga nuclear, Z – podemos construir o Hamiltoniano eletrônico, e através de um processo de minimização da energia é possível, em princípio, obter a função de onda do estado fundamental e conseqüentemente, todas as propriedades do sistema, como mostrado no esquema a seguir:

$$\{N, Z, R\} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0 \text{ (todas as propriedades possíveis do sistema)}$$

Podemos dizer então que,

$$E_0 = E[N, V_{\text{ext}}],$$

ou seja, a energia do estado fundamental é um funcional de N e V_{ext} .

A aproximação de Born-Oppenheimer permitiu que um problema quântico de muitos corpos se tornasse mais simples que o original, porém ainda impossível de ser resolvido.

Na aproximação sugerida por Hartree-Fock a função de onda de N -elétrons é descrita como um produto antissimetrizado de N -funções de onda de um elétron, chamado determinante de Slater, Φ_{SD} . Este Φ_{SD} é formado por um conjunto de *spin*-orbitais cada um composto por um orbital espacial e uma função de *spin*. Para obtermos a energia total do sistema a partir da aproximação de Hartree-Fock é necessário obtermos as energias dos orbitais utilizando as equações de Hartree-Fock. O problema é que a interação elétron-elétron é tratada de forma média, através de um potencial efetivo chamado potencial de Hartree-Fock, V_{HF} . Assim, o Φ_{SD} não é a função de onda exata de um sistema de N -elétrons interagentes, mas sim, a função de onda exata de N -partículas não-interagentes movendo-se num campo com potencial efetivo médio, V_{HF} . Ainda, a dependência de $4N$ -variáveis, 3 espaciais e uma de *spin* para cada um dos N elétrons, persiste como dificuldade na resolução do problema de sistemas de muitos corpos.

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é baseada no fato de que a energia do sistema pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica, ρ , e para um sistema com N -elétrons, $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica total no ponto \vec{r} .

A energia eletrônica, E , é um funcional da densidade, $E[\rho]$, de maneira que para uma dada densidade, $\rho(\vec{r})$, existe uma única energia correspondente. Ainda, ao contrário da função de onda, ρ é uma observável física, ou seja, pode ser provada experimentalmente.

A densidade eletrônica possui três importantes propriedades:

- i. $\int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) = N$, onde a integral da densidade fornece o número de elétrons total no ponto \vec{r} ;
- ii. $\rho(\vec{r})$ possui um valor máximo com valor finito na posição do núcleo; e portanto,
- iii. $\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0$, a densidade eletrônica na posição do núcleo contém informações sobre a carga nuclear, onde $\bar{\rho}(\vec{r})$ é a média esférica da $\rho(\vec{r})$.

Desta forma, a densidade eletrônica fornece todos os ingredientes necessários para especificar o Hamiltoniano do sistema, ou seja, N , R e Z . Além disso, o problema de muitos corpos é simplificado pois ρ depende somente de 3 variáveis espaciais (KOCH, 2001).

A prova da existência do funcional da densidade foi formalmente apresentada em 1964 por Hohenberg e Kohn, que provaram que a energia total, incluindo a troca e correlação de um gás de elétrons é um funcional único da densidade eletrônica (HOHENBERG, 1964). Porém, o passo maior no desenvolvimento da DFT foi dado posteriormente por Kohn e Sham que mostraram como isso é possível substituindo um problema de muitos elétrons por um conjunto exatamente equivalente de equações auto-consistentes de um elétron (KOHN, 1965).

Os postulados básicos da teoria são:

1. V_{ext} é um funcional único da densidade mais uma constante aditiva. A energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado V_{ext} , pode ser escrita como $E[\rho(\vec{r})] = \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho]$ onde, $F[\rho]$ é o funcional universal da densidade, que independe do potencial externo.

O termo $F[\rho]$ inclui as energias cinética e de interação elétron-elétron, e conhecendo exatamente este funcional é possível resolver a equação de Schrödinger não de forma aproximada, mas exata. E como é um termo independente do sistema, se aplica tanto para o átomos de hidrogênio como para moléculas mais complexas, como por exemplo o DNA.

2. A energia do estado fundamental é mínima para a densidade exata, ou seja, $E_0[\rho_0]$ possui um valor mínimo com relação à todas as densidades permitidas, se e somente se, a densidade de entrada for a verdadeira densidade do estado fundamental.

Os dois teoremas mostram como é possível determinar o estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo, usando-se a densidade eletrônica como variável básica, em vez de se utilizar a função de onda de N -elétrons, que é muito mais complexa.

Kohn e Sham introduziram o conceito de um sistema de referência não-interagente construído a partir de um conjunto de orbitais de modo que a maior parte da energia cinética pode ser computada com boa precisão. O restante é somado com contribuições não clássicas da repulsão elétron-elétron, que são desconhecidas, mas normalmente bastante pequena. Esta aproximação utiliza não somente o termo densidade de carga mas também um tipo especial de função de onda chamado de orbitais de uma-partícula, ϕ . Como consequência a DFT se parece mais como uma teoria de uma partícula, embora o efeito de muitos corpos estejam incluídos *via* funcional de correlação e troca (KOHN, 1965).

A condição de minimização para um sistema não-interagente movendo-se num potencial efetivo, $v_s(\vec{r})$, e a condição de minimização de um sistema interagente produzirão a mesma solução $\rho_s(\vec{r}) \equiv \rho(\vec{r})$, se $v_s(\vec{r})$ for:

$$v_s(\vec{r}) = v_{\text{ext}}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.4})$$

onde, $v_{\text{ext}}(\vec{r})$, $v_{\text{H}}(\vec{r})$ e $v_{\text{xc}}(\vec{r})$ são o potencial externo, o potencial de Hartree (elétron-elétron) e o potencial de troca e correlação, respectivamente.

Conseqüentemente, podemos calcular a densidade de um sistema interagente de muitos corpos num potencial, $U(\vec{r})$, resolvendo equações de um sistema de um corpo não-interagente movendo-se num potencial efetivo, $v_s(\vec{r})$ onde, $U(\vec{r})$ engloba as interações elétron-elétron, elétron-núcleo.

A equação de Schrödinger no esquema de Kohn-Sham dada por:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + v_s(\vec{r})\right]\phi_\rho(\vec{r}) = \varepsilon_\rho \phi_\rho(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.5})$$

gera os orbitais que reproduzem a densidade $\rho(\vec{r})$ do sistema original onde,

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{equação 3.6})$$

e f_i é a ocupação do i -ésimo orbital.

As equações 3.4 – 3.6 são as conhecidas equações de Kohn-Sham.

A maior fonte de erro na DFT é a natureza aproximada do funcional de troca e correlação, uma vez que o valor exato deste funcional não é conhecido. Na prática, recorre-se a aproximações para o tratamento deste termo, e dentre elas, a aproximação da densidade local (LDA) e os vários tipos de aproximação do gradiente generalizado (GGA) são as mais utilizadas (COSTA, 2011a).

A LDA 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 homogêneo (PERDEW, 1981). No entanto, para sistemas onde a densidade é altamente localizada ou há regiões de muita inhomogeneidade, essa aproximação pode 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 (CAPELLE, 2002).

A GGA é uma expansão da LDA que leva em consideração o gradiente da densidade eletrônica através de um funcional, F_{xc} :

$$F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) \quad (\text{equação 3.7})$$

onde o funcional depende de $\rho(\vec{r})$ e do gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$. Neste trabalho foram realizados cálculos *ab initio* com potencial de troca e correlação do tipo GGA, cujo funcional F_{xc} foi proposto por Perdew e Wang – PW91 (PERDEW, 1992).

3.3 SISTEMAS PERIÓDICOS

As condições de contorno periódicas equivalem a conectar cada face de um cubo com a sua face oposta, simulando um cristal infinito.

Aplicando as seguintes condições de contorno,

$$\begin{aligned} \Psi(x+L, y, z) &= \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y+L, z) &= \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y, z+L) &= \Psi(x, y, z) \end{aligned} \quad (\text{equações 3.8})$$

à função de onda plana $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, temos que,

$$e^{ik_x L} = 1, \quad e^{ik_y L} = 1 \quad \text{e} \quad e^{ik_z L} = 1,$$

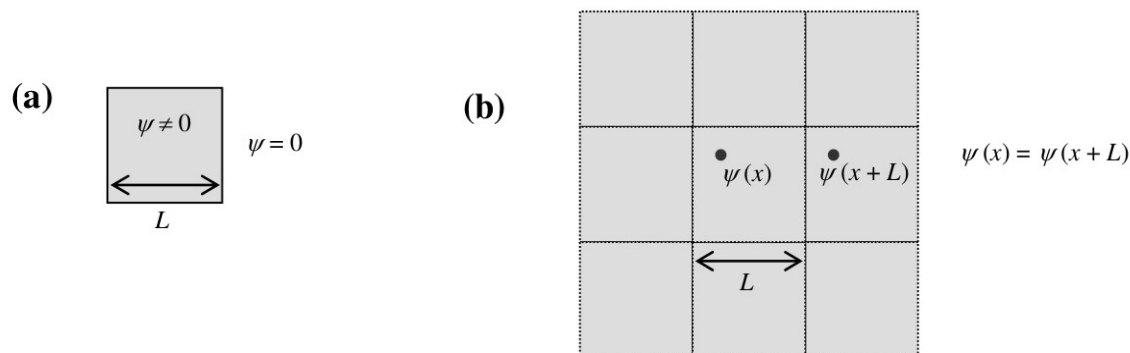
onde \vec{k} é o vetor de onda.

Estas condições determinam os valores possíveis para k_x , k_y e k_z através de:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad \text{e} \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad \text{onde, } n_x, n_y \text{ e } n_z \text{ são inteiros.}$$

Na Figura 3.1 podemos verificar duas situações, uma com condições de contorno fixas (a) e outra com condições de contorno periódicas (b).

Figura 3.1: (a) Condições de contorno fixas, segundo as quais a função de onda eletrônica é zero fora da caixa cúbica de lado L . Isto dá origem a soluções correspondentes a ondas estacionárias dentro da caixa. (b) Condições de contorno periódicas, segundo as quais a caixa é repetida periodicamente nas três direções cartesianas, simulando um sistema infinito, e impõe-se que a função de onda deve ter a mesma periodicidade, determinando assim um conjunto discreto de vetores de onda permitidos .



Fonte: ADAPTADO DE ASHCROFT, 2011.

Como vimos anteriormente, o Hamiltoniano da equação de Schrödinger é composta por uma parte cinética e uma parte potencial, $U(\vec{r})$. Por mais complicado que seja este potencial, sabemos que a periodicidade cristalina impõe que:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{equação 3.9})$$

onde \vec{R} é um vetor da rede de Bravais.

De acordo com o Teorema de Bloch, para um sólido periódico as funções 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:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.10})$$

A equação 3.10 é a função de onda de Bloch onde $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ é uma onda plana com vetor de onda \vec{k} e $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede, $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$. Em

outras palavras, ao transladarmos a função de onda por um vetor da rede \vec{R} , obtemos a própria função de onda multiplicada por uma fase $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ produzindo $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R})=e^{i\vec{k}\vec{r}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$.

Como, $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede de Bravais apenas os vetores \vec{G} da rede recíproca participam em sua expansão de Fourier.

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r})=\sum_{\vec{G}} c(\vec{k}-\vec{G})e^{-i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{equação 3.11})$$

A função de onda de Bloch é então reescrita da forma,

$$\Psi_{n\vec{k}}=\sum_{\vec{G}} c(\vec{k}-\vec{G})e^{i(\vec{k}-\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{equação 3.12})$$

O número de ondas planas utilizadas no cálculo é proporcional à $N_{\text{PW}}\simeq|\vec{G}_{\text{max}}|^3\Omega\simeq E_{\text{cut}}^{3/2}\Omega$, sendo Ω o volume da célula no espaço recíproco. Assim, um cálculo desenvolvido do espaço real apresentará um custo computacional relativo a N_{PW}^2 , mas este custo pode ser reduzido para $N_{\text{PW}}\ln(N_{\text{PW}})$ se o cálculo for realizado no espaço recíproco, o que torna a mudança de espaço obtida com a transformada de Fourier bastante vantajosa (ASHCROFT, 2011).

O problema de encontrar soluções para as equações de Schrödinger se resume portanto à determinação dos coeficientes $c(\vec{k}-\vec{G})$. A princípio, é necessário um conjunto infinito de ondas planas para expandir uma função de onda eletrônica da equação 3.10. No entanto, os coeficientes para as ondas planas com energia cinética mais baixas (estados ocupados e primeiros estados ocupados) são os mais importantes, e são aqueles associados a \vec{G} pequenos. 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).

A questão do número infinito de pontos k é resolvida invocando-se uma condição de continuidade: as soluções para um dado k não podem diferir muito das soluções para outros k 's próximos à ele. É suficiente portanto resolver a equação central apenas para uma amostragem

discreta de pontos k na primeira Zona de Brillouin e, a partir deles, se necessário, interpolar as soluções para os demais k 's. Este procedimento é conhecido como amostragem de pontos k .

3.4 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

A principal desvantagem do uso de um conjunto de base de ondas planas é o número de funções de base requeridas para representar precisamente os orbitais de Kohn-Sham. Este problema é em parte resolvido pela definição de uma energia de corte, E_{cut} . Porém, se todos os elétrons do sólido ou molécula fossem incluídos no cálculo, o custo computacional seria imensurável usando o conjunto completo de ondas planas mesmo restringido por uma E_{cut} . A rápida oscilação das funções de onda próximo à região nuclear, devido ao forte potencial naquela região e a condição de ortogonalidade exigida entre os diferentes estados, infere em utilizar uma energia de corte muito grande, e conseqüentemente um conjunto de base muito grande (SEGALL, 2013).

Na aproximação do pseudopotencial (PP) assume-se que os estados dos elétrons internos são fixos e o PP deve ser construído para cada espécie atômica levando em consideração os efeitos do núcleo e elétrons internos. As pseudo-funções de onda correspondentes a este potencial modificado não exibem a rápida oscilação das funções de onda reais, reduzindo dramaticamente o número de ondas planas necessárias para sua representação (SEGALL, 2013).

A ideia por trás do PP é que a ligação química em moléculas e sólidos é dominada pelos elétrons de valência de cada átomo, e os elétrons mais internos conservam uma configuração atômica, e seus orbitais não sofrem grande alteração se o átomo for colocado em diferentes ambientes. Conseqüentemente, é possível fazer uma aproximação onde somente a densidade dos elétrons de valência do sistema de interesse são determinados de modo auto-consistente (CAPELLE, 2006).

Os elétrons mais internos encontram-se fortemente ligados ao núcleo e portanto, muito pouco influenciados pela presença de outros átomos. Desta forma, é possível assumir que os efeitos dos elétrons mais internos podem ser seguramente incluídos no potencial cristalino. A aproximação do PP formaliza a negligência com relação aos elétrons internos (ASCHCROFT, 2011).

Na equação 3.4 o potencial efetivo é determinado pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e as soluções auto-consistentes são orbitais de uma partícula que reproduzem esta densidade. Na aproximação do PP, os termos de Hartree e troca e correlação são avaliados somente para a densidade dos elétrons de valência, ρ_v , e os elétrons centrais são contabilizados pela substituição do potencial externo por um PP, v^{PP} . Conseqüentemente,

$$v_s[\rho_v] = v^{PP} + v_H[\rho_v] + v_{xc}[\rho_v] \quad (\text{equação 3.13})$$

As funções de onda obtidas com o PP 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 PP são suaves (*ultrasoft*), 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 em relação a um cálculo que não faz uso do PP. Além disso, assegura que a pseudo-função de onda “encontre” a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em r_c , sendo essencial para tratar ligações químicas de forma correta. O PP *ultrasoft* descreve adequadamente a energia eletrônica total mantendo as condições de transferibilidade, entretanto, necessitando de um conjunto bem menor de ondas planas. Os elétrons de valência que ficaram fora do raio de corte pré-determinado na construção do PP são bem descritos pelo conjunto de ondas planas.

Nesta Tese, foram utilizados pseudopotenciais *ultrasoft* construídos segundo os critérios de Vanderbilt, 1990 (VANDERBILT, 1990), que permite uma diminuição no custo computacional do cálculo por admitir uma menor energia de corte nas ondas planas da função de onda.

3.5 O MÉTODO PAW

A desvantagem do uso de pseudopotenciais *ultrasoft* é que todas as informações sobre a função de onda completa próxima ao núcleo são perdidas. Isto pode influenciar o cálculo de certas propriedades como o gradiente do campo elétrico, utilizadas em simulações de parâmetros de ressonância magnética nuclear (ROSTGAARD, 2010).

O método PAW (em inglês, *Projector Augmented-Wave*) foi desenvolvido por Peter Blöchl (BLÖCHL, 1994) pela combinação da teoria dos métodos pseudopotenciais e LAPW (em inglês, *linearized augmented-plan-wave*), e trabalha diretamente com as completas função de onda de todos os elétrons e potenciais de todos os elétrons (KRESSE, 1999).

O método PAW divide a função de onda de todos os elétrons, $|\psi^{AE}\rangle$, em duas partes:

i. uma expansão parcial dentro de uma esfera centrada em cada núcleo (Ω_R) chamada de *região de aumento*;

ii. uma parte fora de Ω_R que é expandida em uma base de ondas planas ou uma outra base qualquer.

Assim, o método PAW divide a estrutura eletrônica, que pode ser simulada com uma base de ondas planas, em uma outra parte deslocalizada e outra parte localizada nos núcleos (FERREIRA, 2013).

3.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E O MÉTODO GIPAW

O spin nuclear é uma propriedade intrínseca de cada núcleo na matéria. Entretanto, a presença de outros núcleos nas proximidades de um dado sítio atômico produzem diferenças nas suas densidades eletrônicas, os quais impedem que o comportamento dos estados nucleares de um determinado isótopo seja único quando imerso em um campo magnético estático de origem externa, B_{ext} . Tal característica local, a uma escala de distância ordinariamente submolecular, define o ambiente químico de um núcleo e é explorada na espectroscopia de RMN com a finalidade de se obter informações estruturais de amostras em diferentes estados da matéria.

Os elétrons ao redor do núcleo reagem ao campo magnético, e produzem um campo secundário, que altera a frequência de ressonância de cada núcleo. Devido à resposta dos elétrons, é possível observar diferentes frequências de ressonância para átomos em diferentes ambientes

químicos. Este deslocamento da frequência de ressonância é chamada de deslocamento químico e fornece informações sobre o ambiente químico do núcleo.

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

$$\delta_{iso} = \sigma_{iso(ref)} - \sigma_{iso}$$

sendo σ_{iso} a constante de blindagem isotrópica e $\sigma_{iso(ref)}$, a constante de blindagem da referência, onde a referência pode ser primária ou secundária. Embora esta aproximação seja muito simples e transparente, a precisão na estimativa do $\sigma_{iso(ref)}$ pode resultar em erros significantes. Uma outra aproximação pode ser obtida pela correlação de resultados experimentais e calculados com uma função linear na forma $\sigma_{iso} = -a \times \delta_{iso} + b$, onde b define a posição da referência numa escala absoluta e o valor de a é esperado ser muito próximo à unidade (PALLISTER, 2009).

O método GIPAW (em inglês, *Gauge-Including Projector Augmented-Wave*) permite o cálculo da blindagem química isotrópica, σ_{iso} , da constante de acoplamento quadrupolar, C_Q , e do parâmetro de assimetria, η_Q , em sólidos sendo os parâmetros citados necessários para o cálculo do δ_{iso} (PICKARD, 2001). O método possui duas componentes principais: i. o primeiro lida com o problema de calcular a resposta dos elétrons num cristal quando um campo magnético uniforme externo é aplicado; ii. o segundo é o uso de pseudopotenciais para representar a interação entre o núcleo e os elétrons de valência. Os pseudopotenciais permitem tanto a remoção dos elétrons mais internos do cálculo como a suavização das funções de onda dos elétrons da valência próximas ao núcleo. Contudo, enquanto os elétrons mais internos tem muito pouca contribuição na blindagem, o comportamento das funções de onda dos elétrons da valência próximas ao núcleo é crítica ao descrever a blindagem. Este problema é contornado pela aplicação do método PAW, que permite a reconstrução da função de onda de todos os elétrons de forma correta a partir de seus pseudos equivalentes. Assim, o método GIPAW pode ser considerado uma extensão desta teoria para sistemas sujeitos a um campo magnético externo (HARRIS, 2007).

3.2 DENSIDADE DE ESTADOS E DENSIDADE DE ESTADOS PROJETADA

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

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (\text{equação 3.14})$$

onde i é o índice de 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) separa a contribuição de acordo com o momento angular dos estados, e pode ser obtida pela equação:

$$g_{ilm}(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) |\langle Y_{il_m} | \psi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (\text{equação 3.15})$$

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

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 parcial são baseados em análises de cargas de Löwdin, que permitem calcular a contribuição para cada banda de energia precedente de um dado orbital atômico.

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

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

3.3 DIFERENÇA 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 e determinada pelo vetor \vec{r} , e está relacionada com a função de onda através da equação:

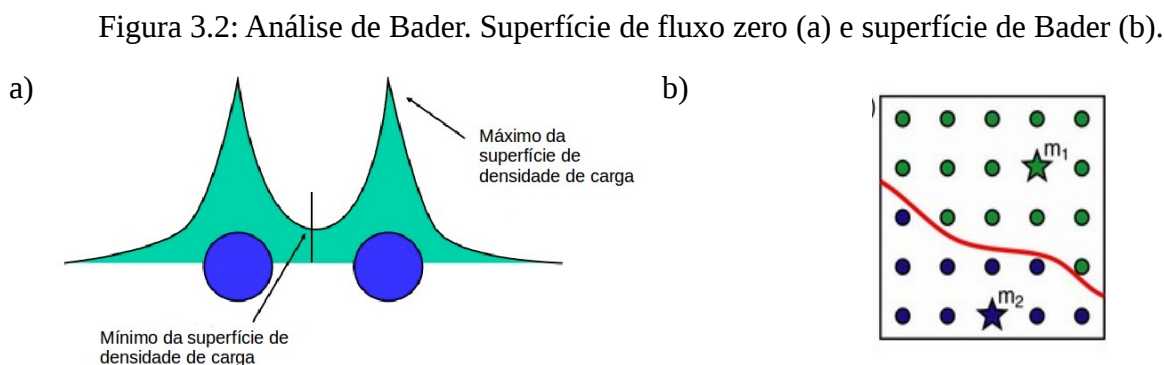
$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (\text{equação 3.16})$$

onde e é a carga do elétron ($e = 1.6021733 \times 10^{-19}$ Coulombs) e $\psi_{n\vec{k}}$ é a função de onda da n -ésima banda. A partir da análise de diferença de densidade de carga eletrônica, pode-se determinar, por exemplo, o tipo de interação entre moléculas ou molécula-superfície. O critério adotado para classificar estes tipos de interações é visual e qualitativo, sendo feito por comparação entre sistemas utilizando os mesmos critérios para geração das imagens.

Neste trabalho, as diferenças de densidade eletrônica foram calculadas para um conjunto de pontos \vec{r} regularmente espaçados no espaço tridimensional da célula unitária. Todos os pontos onde $\rho(\vec{r}) \geq 0.003$ elétrons/Bohr³ foram marcados com a cor vermelha e os pontos em que $\rho(\vec{r}) \leq -0.003$ elétrons/Bohr³ foram marcados na cor azul. Desta maneira, é possível avaliar as modificações sofridas na densidade eletrônica relacionadas às modificações na carga do sistema.

3.4 ANÁLISE DE BADER

Na teoria de Bader, o átomo é definido puramente pela sua densidade de carga eletrônica e são divididos utilizando superfícies de fluxo zero. A superfície de fluxo zero é uma superfície 2D na qual a densidade de carga é um mínimo perpendicular à superfície (Figura 3.2a) isto é, o gradiente da densidade de carga é zero ao longo da superfície normal. Tipicamente a densidade de carga alcança um mínimo entre os átomos e este torna-se naturalmente um lugar para separar um átomo do outro. A carga dentro do volume de Bader é uma boa aproximação da carga eletrônica total de um átomo (BADER, 1990).



Fonte: ADAPTADO DE HENKELMAN, 2006.

Henkelman *et. al* implementou um algoritmo fácil e robusto para cálculo da carga eletrônica de átomos individuais em moléculas ou cristais, baseado no esquema de Bader. O algoritmo particiona o *grid* de densidade de carga, geradas pelo cálculo auto-consistente do pacote pwscf do Quantum Espresso, em volumes de Bader seguindo um caminho ascendente ao longo do gradiente da densidade de carga de um ponto do *grid* ao outro até um máximo da densidade de carga ser alcançado (Figura 3.2b) (HENKELMAN, 2006).

3.5 ANÁLISE TERMODINÂMICA

A termodinâmica estatística permite relacionar os níveis de energia característicos de átomos individuais e moléculas com propriedades termodinâmicas do *bulk*. Uma das mais importantes funções termodinâmicas na química é a energia livre de Gibbs, e pode ser expressa pela equação:

$$G = H - TS \quad (3.17)$$

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

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

$$\Delta G = \sum_p G_p - \sum_r G_r \quad (3.18)$$

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

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

Em sólidos $\Delta H \approx \Delta U$, pois ΔpV é negligenciável, desta forma a energia livre de Gibbs é aproximadamente igual à energia livre de Helmholtz (A , $A = U - TS$). Como a energia interna a 0 K é igual a energia eletrônica mais a energia de ponto zero (ZPE), a energia livre de Gibbs para sólidos pode ser obtida por:

$$G = A = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib} - T(S^{vib}) \quad (3.19)$$

Por outro lado, nas equações utilizadas para moléculas, consideramos a aproximação do gás ideal e o termo pV e as contribuições relativas à translação e à rotação são considerados (ALVIM, 2012).

Nos cálculos realizados neste trabalho a entalpia $H_s(T)$ e a entropia $S_s(T)$ do sistema sólido foram calculadas pelas seguintes aproximações:

$$H_s(T) = E^{ele} + E^{ZPE} + E^{vib}(T) \quad (3.20)$$

$$S_s(T) = S^{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} - \ln \left(1 - \exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right) \right] \quad (3.21)$$

onde E^{ele} , E^{ZPE} , $E^{vib}(T)$ e $S^{vib}(T)$ são respectivamente a energia eletrônica total em 0K, a energia de ponto zero (soma linear das frequências harmônicas fundamentais) e as contribuições vibracionais da entalpia e da entropia. Na equação (3.21), N é o número de átomos na célula, i é o índice do modo vibracional, ω_i é a frequência vibracional do modo i , \hbar é a constante de Plank dividida por 2π e k_B é a constante de Boltzmann.

Como nenhuma das estruturas estudadas neste trabalho tem estados degenerados no estado fundamental, $S_{ele} = 0$. Portanto, $S_s(T) = S^{vib}(T)$.

Especificamente, E^{ZPE} e $E^{vib}(T)$ são dados por:

$$E^{ZPE} = \sum_{i=1}^{3N-3} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i \right] \quad (3.22)$$

$$E^{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-3} \left(\frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} \right) \quad (3.23)$$

4 METODOLOGIA ADOTADA

Este trabalho foi desenvolvido com o código computacional Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI, 2009), um software livre distribuído sob licença GPL (*General Public License*), cujo programa principal permite calcular a energia total, densidade de carga e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos com condições de contorno periódicas. Este pacote é baseado na DFT (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965) utilizando bases de ondas planas e pseudopotenciais (PAYNE, 1992). Para o potencial de troca e correlação foi utilizada a Aproximação do Gradiente Generalizado com funcional do tipo PW91 (PERDEW, 1992). Pseudopotenciais do tipo *ultrasoft* foram utilizados para descrever os núcleos e os elétrons internos (VANDERBILT, 1990). A função de onda foi expandida em bases de ondas planas com energia cinética máxima de 60 Ry. Todas as estruturas foram encontradas pela minimização da energia e das forças nos átomos, com um critério de convergência de 10^{-8} Ry e 10^{-4} Ry/Bohr, respectivamente. A amostragem de pontos na zona de Brillouin foi feita segundo o critério de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976) sendo utilizadas amostragens distintas para cada sistema, onde:

i. Mg-Al-TA e Zn-Al-TA igual a $3 \times 3 \times 1$, $3 \times 3 \times 1$ e $4 \times 4 \times 2$ para $x = 0,25$, $0,33$ e $0,50$ respectivamente;

ii. Mg-Al-CO₃ igual a $3 \times 4 \times 3$, $3 \times 4 \times 3$ e $3 \times 3 \times 1$ para $x = 0,25$, $0,33$ e $0,50$ respectivamente;

iii. Ni-Al-TA igual a $3 \times 3 \times 1$, $4 \times 4 \times 2$ e $4 \times 4 \times 2$ para $x = 0,25$, $0,33$ e $0,50$ respectivamente;

Todas as estruturas construídas foram otimizadas permitindo que a posição atômica e os vetores de rede relaxassem. Este procedimento é adotado para encontrar a configuração atômica, obtida pela minimização da energia, e é também chamado de otimização estrutural ou relaxação. Esta prática permite o mapeamento da superfície de energia potencial, identificando nela um mínimo local (ou global). O método determina a força resultante em cada átomo. As novas forças sobre os átomos, induzida pelo deslocamento de outros átomos, são avaliadas até que se obtenha a

estrutura de mínima energia e as componentes de força sejam menores do que um valor pré-estabelecido, neste caso 0,001Ry/Bohr.

Quanto ao mapeamento angular, o TA foi rotacionado a cada 30° ao redor do eixo C_2 que passa pelos átomos de carbono dos carboxilatos. As moléculas de água foram reposicionadas quando necessário.

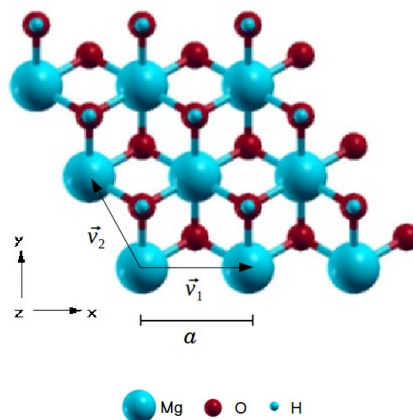
Os tensores de blindagem química (σ) foram calculados utilizando o método GIPAW implementado no pacote QUANTUM ESPRESSO. Neste caso as interações dos elétrons de valência com o núcleo e os elétrons mais internos foram tratados pelo método PAW. Todas as figuras foram geradas utilizando o pacote gráfico XCRYSDEN (KOKALJ, 1999; KOKALJ, 2011).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CONSTRUÇÃO DOS MODELOS

De forma geral, a construção da estrutura dos HDL utilizados nos cálculos foram obtidos a partir de um plano tipo-brucita $M^{2+}(\text{OH}_2)$, onde $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+} , e os cátions metálicos encontram-se coordenados de forma octaédrica a grupamentos hidroxila. Os planos tipo-brucita são compostos pelos vetores $\vec{v}_1 = (a, 0, 0)$ e $\vec{v}_2 = (-a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$, onde a é o parâmetro de rede da célula unitária da brucita. A representação do plano bidimensional com os vetores citados estão ilustrados na Figura 5.1, onde as posições atômicas iniciais da brucita foram obtidas de ZIGAN (1967) (ZIGAN, 1967).

Figura 5.1: Representação do plano tipo-brucita.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Para obter o HDL parte dos íons divalentes do plano tipo-brucita foram substituídos por cátions trivalentes, gerando um excesso de carga positiva. Para manter a neutralidade do sistema, ânions, juntamente com moléculas de água, foram incorporados no espaço entre as lamelas. HDL

com diferentes frações molares podem ser gerados pela variação de cátions M^{3+} na lamela tipo-brucita.

Baseado nas análises das intensidades das reflexões (011), Vucelic (1995) mostrou que HDL Mg-Al contendo como ânion de intercalação o benzoato ou o tereftalato (orientados perpendicular à lamela) possuem uma estrutura com o politipo 3R1. Assim, o empilhamento dos planos tipo-brucita foi escolhido respeitando a característica particular desse politipo.

As estruturas utilizadas neste trabalho foram baseadas em um modelo Mg-Al-CO₃ com politipo 3R1 já bem estabelecido (COSTA, 2008, 2010, 2011, 2012, 2012a).

O modelo proposto por Costa (2010) é capaz de descrever bem a estrutura lamelar, o comportamento dos ânions e das moléculas de água intercaladas, bem como reproduzir o polimorfismo do material. Este feito foi possível pela redução da célula unitária, permitindo diminuir os custos computacionais envolvidos no processamento dos cálculos (COSTA, 2010).

A repetição por translação é um movimento que pode ser representado por um vetor e atua sobre toda a base. Em uma simulação a célula unitária é construída por três vetores \vec{v}_1 , \vec{v}_2 e \vec{v}_3 , sendo \vec{v}_3 perpendicular ao plano. Devido às 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. Este procedimento visa reduzir o número de átomos, e a formação do HDL com o politipo desejado é recuperada pela inclinação do vetor referente ao parâmetro c e pelas condições periódicas de contorno.

Os vetores usados para obter as supercélulas são encontrados na Tabela 5.1, onde \vec{u}_1 , \vec{u}_2 e \vec{u}_3 são os novos vetores. O tamanho das supercélulas foi determinado de forma a evitar a ocupação fracionária; assim, cada modelo possui apenas um ânion inteiro no espaço interlamelar. Como o TA é um ânion divalente, cada lamela tipo-brucita deve conter pelo menos dois cátions M^{3+} para manter a neutralidade do sistema. Além disso, a substituição deve evitar que os octaedros Al(OH)₆ sejam primeiros vizinhos uns dos outros. Entretanto, esta regra não pôde ser aplicada ao Mg-Al-TA com $x = 0,50$ devido à elevada fração de Al³⁺ (COSTA, 2011a; RICHARDSON, 2013).

Para os HDL com razão molar igual a 0,33, estas condições foram satisfeitas separando os cátions Al³⁺ por um vetor de módulo igual a $a\sqrt{3}$. O procedimento inclui a rotação da supercélula inicial em 30° seguida da multiplicação por $\sqrt{3}$, formando uma supercélula

$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R 30^\circ$. A inserção de uma ânion inteiro no espaço interlamelar é satisfeita pela propagação da célula na direção do vetor \vec{u}_1 duas vezes, gerando uma nova supercélula $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R 30^\circ$ que é capaz de neutralizar um ânion e conter as moléculas de água necessárias.

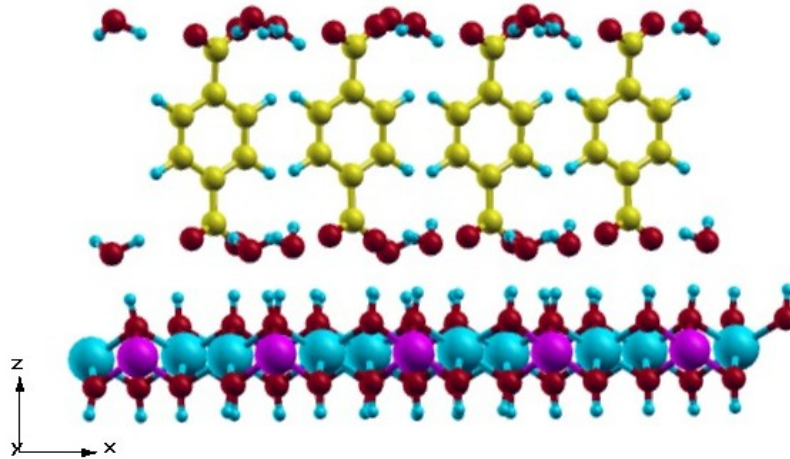
Tabela 5.1: Vetores $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$ e dimensões utilizadas para obter as supercélulas dos HDL nas frações molares de 0,25, 0,33 e 0,50.

Vetor	Supercélula 4×2	x
\vec{u}_1	$(4a, 0, 0)$	0,25
\vec{u}_2	$(-a, a\sqrt{3}, 0)$	
Supercélula $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R 30^\circ$		
\vec{u}_1	$(3a, a\sqrt{3}, 0)$	0,33
\vec{u}_2	$(-3/2a, a\sqrt{3}/2, 0)$	
Supercélula 2×2		
\vec{u}_1	$(2a, 0, 0)$	0,50
\vec{u}_2	$(-a, a\sqrt{3}, 0)$	
$\vec{u}_3=(a/2, a\sqrt{3}/6, c/3)$		

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O vetor $\vec{u}_3=(a/2, a\sqrt{3}/6, c/3)$ (sendo a e c os parâmetros de rede para o politipo $3R_1$) produz o correto empilhamento do HDL e define uma supercélula com somente uma lamela e um espaço interlamelar (Figura 5.2).

Figura 5.2: Representação do Mg-Al-TA propagado no plano xz contendo apenas uma lamela e um espaço interlamelar



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

No total foram construídas 3 estruturas com frações molares de 0,25, 0,33 e 0,50, nas quais cada uma possui dimensões do plano tipo-brucita apropriadas para acomodar as espécies interlamelares e manter a neutralidade do sistema.

5.2 ANÁLISE ESTRUTURAL : Mg-Al-TA

O espaço interlamelar contém os íons necessários para o balanço de cargas, juntamente com moléculas de água. A organização das espécies é influenciada por fatores como grau de hidratação, identidade do contra-íon e natureza dos cátions da lamela. O complexo balanço de forças Coulombianas repulsivas e atrativas, ligações de hidrogênio, tamanho do ânion e grau de hidratação propiciam diferentes separações interlamelares e arranjos locais (GREENWELL, 2006).

As espécies intercaladas encontram-se aleatoriamente distribuídas entre os sítios da região interlamelar; contudo, a ordem a longa distância encontrada na disposição dos cátions metálicos da lamela podem induzir a uma dispersão regular dos ânions e das moléculas de água intercaladas. Como cada hidroxila do plano tipo-brucita é alinhada ao longo do eixo de simetria C_3

(NAHDI, 2009), alinhar algumas espécies na direção deste eixo pode ser termodinamicamente favorável devido à atração entre as cargas de sinais opostos e à formação das ligações de hidrogênio entre as espécies intercaladas e as lamelas de hidroxila (COSTA, 2011a).

As interação das moléculas de água com o restante da estrutura, por meio de ligações de hidrogênio, faz do espaço interlamelar uma região muito bem estruturada. Isto foi demonstrado por Frost (2003) e Costa (2010) utilizando a técnica de espectroscopia Raman e cálculos DFT, respectivamente. Em HDL-CO₃ e NO₃, por exemplo, as moléculas de água encontram-se parcialmente orientadas preservando uma liberdade de movimento ao redor do eixo de simetria C_{2v}. Esta orientação parcial e a observação de uma barreira rotacional são consequência da formação de ligações de hidrogênio com as hidroxilas da lamela (FROST, 2003; COSTA, 2010). Por causa das interações interlamelares das moléculas de água com o restante da estrutura, o grau de hidratação interfere tanto no processo de expansão da estrutura como na dinâmica interlamelar. Por exemplo, quando o HDL passa por um processo de desidratação o sistema reage para reestabelecer, completamente ou parcialmente, as ligações de H, como resultado, é possível observar uma migração do ânion ou uma distorção da lamela e, conseqüentemente a contração do espaçamento basal (COSTA, 2011).

A importância do efeito do grau de hidratação foi demonstrada por King (1992) que empregando dinâmica molecular e campos de força de HDL-TA na ausência de moléculas de água não obtiveram boa concordância com valores experimentais (KING, 1992). Posteriormente, Aicken (1997) demonstrou ser possível determinar o arranjo e orientação de TA e benzoato em HDL hidratado utilizando cálculos baseados em campo de força com resultados próximos aos experimentais (AICKEN, 1997).

O TA adota duas orientações principais na região interlamelar do HDL, perpendicular ou paralelo ao plano tipo-brucita (Figura 1.9). Dados de difração de raios X de policristais de HDL contendo TA demonstram um d , referente ao espaçamento basal, de 14,2 Å. Sendo a espessura da lamela tipo-brucita de 4,8 Å a distância interlamelar é de 9,4 Å, sugerindo uma orientação vertical do TA, que possui cerca de 7,2 Å. Esta orientação é preferida em HDL com maiores carga e grau de hidratação (DREZDZON, 1988 ; KANEYOSHI, 1998 ; NEWMAN, 1998 ; KUKKADAPU, 1999 ; BENITO, 2010). Um valor de $d = 8,4$ Å produz um espaço interlamelar de 3,6 Å, o que implica em uma orientação horizontal do TA (GREENWELL, 2006).

O posicionamento inicial do TA na região interlamelar foi realizado segundo resultados reportados por Vucelic (1995) para Mg-Al-TA com $x = 0,33$, onde os átomos de oxigênios do TA ocupam posições não equivalentes em lamelas adjacentes, ou seja, se em uma das lamelas os oxigênios ocupam sítios b da lamela AC, então na lamela oposta, eles irão preencher sítios b da lamela CB (Vucelic, 1995). Quanto às moléculas de água, estas foram inseridas próximo às lamelas, formando uma monocamada (KOVANDA, 2011) e seguindo a estequiometria reportada na literatura (DREZDZON, 1988; KOOLI, 1996; NEWMAN, 1998; MAXWELL, 1999).

Após o posicionamento das espécies interlamelares a geometria do Mg-Al-TA com $x = 0,33$ foi otimizada, no qual o ânion foi deslocado para uma região de menor energia eletrônica total, com os oxigênios mais próximos às hidroxilas tanto na lamela inferior quanto na superior, favorecendo a formação de um maior número de ligações de hidrogênio. Nos Mg-Al-TA com $x = 0,25$ e $0,50$, as moléculas de água e o TA foram inicialmente inseridos de forma a favorecer as ligações de hidrogênio.

As fórmulas químicas e a composição global de cada uma das estruturas encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Fórmulas químicas e composição global das supercélulas utilizadas.

Fórmula química	Composição global
$Mg_{6/8} Al_{2/8} (OH)_2 (TA)_{1/8} \cdot 3/4 H_2O$	$Mg_6 Al_2 (OH)_{16} (TA) \cdot 6 H_2O$
$Mg_{2/3} Al_{1/3} (OH)_2 (TA)_{1/6} \cdot 2/3 H_2O$	$Mg_4 Al_2 (OH)_{12} (TA) \cdot 4 H_2O$
$Mg_{1/2} Al_{1/2} (OH)_2 (TA)_{1/4} \cdot 3/4 H_2O$	$Mg_2 Al_2 (OH)_8 (TA) \cdot 3 H_2O$

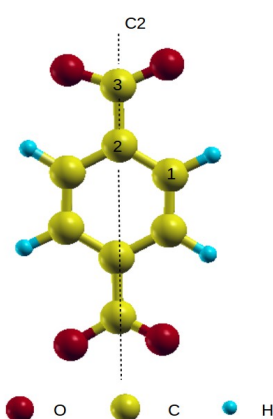
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Devido às ligações de hidrogênio presentes foi realizado um mapeamento angular para explorar um maior número de pontos na hipersuperfície de potencial e evitar que o TA caia em um mínimo local.

Esta análise foi realizada rotacionando o TA a cada 30° ao redor do eixo C_2 que passa pelos átomos de C dos carboxilatos ($-COO^-$) (Figura 5.3) e as moléculas de água foram

reposicionadas quando necessário. Ao proceder desta forma, os grupos carboxilatos interagem com diferentes sítios da lamela possibilitando uma análise mais completa da interação do ânion com as hidroxilas da lamela.

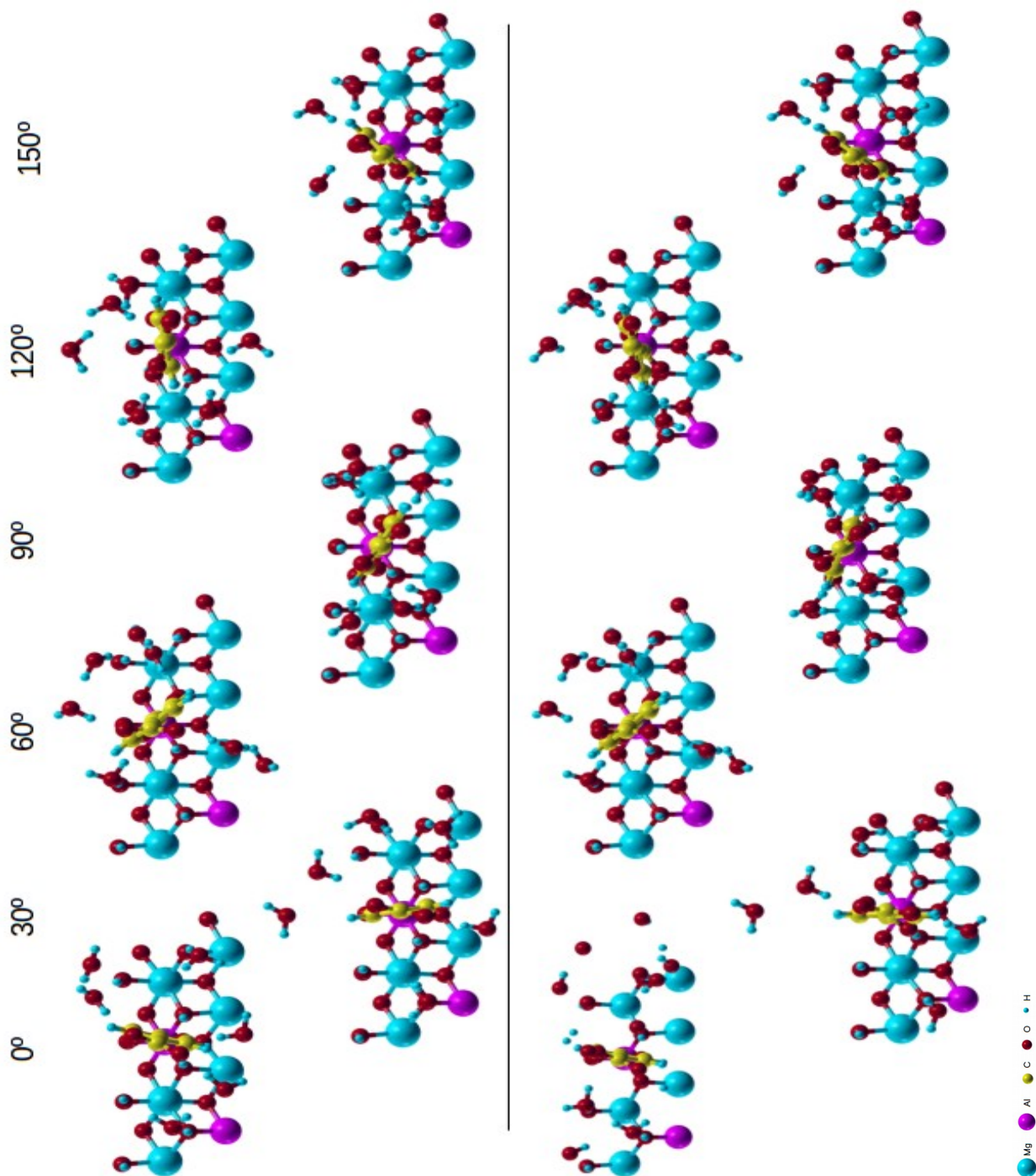
Figura 5.3: Representação esquemática do ânion TA onde o eixo C_2 considerado é representado pela linha tracejada. Os átomos de carbonos marcados foram utilizados como referência nos cálculos dos parâmetros de RMN.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

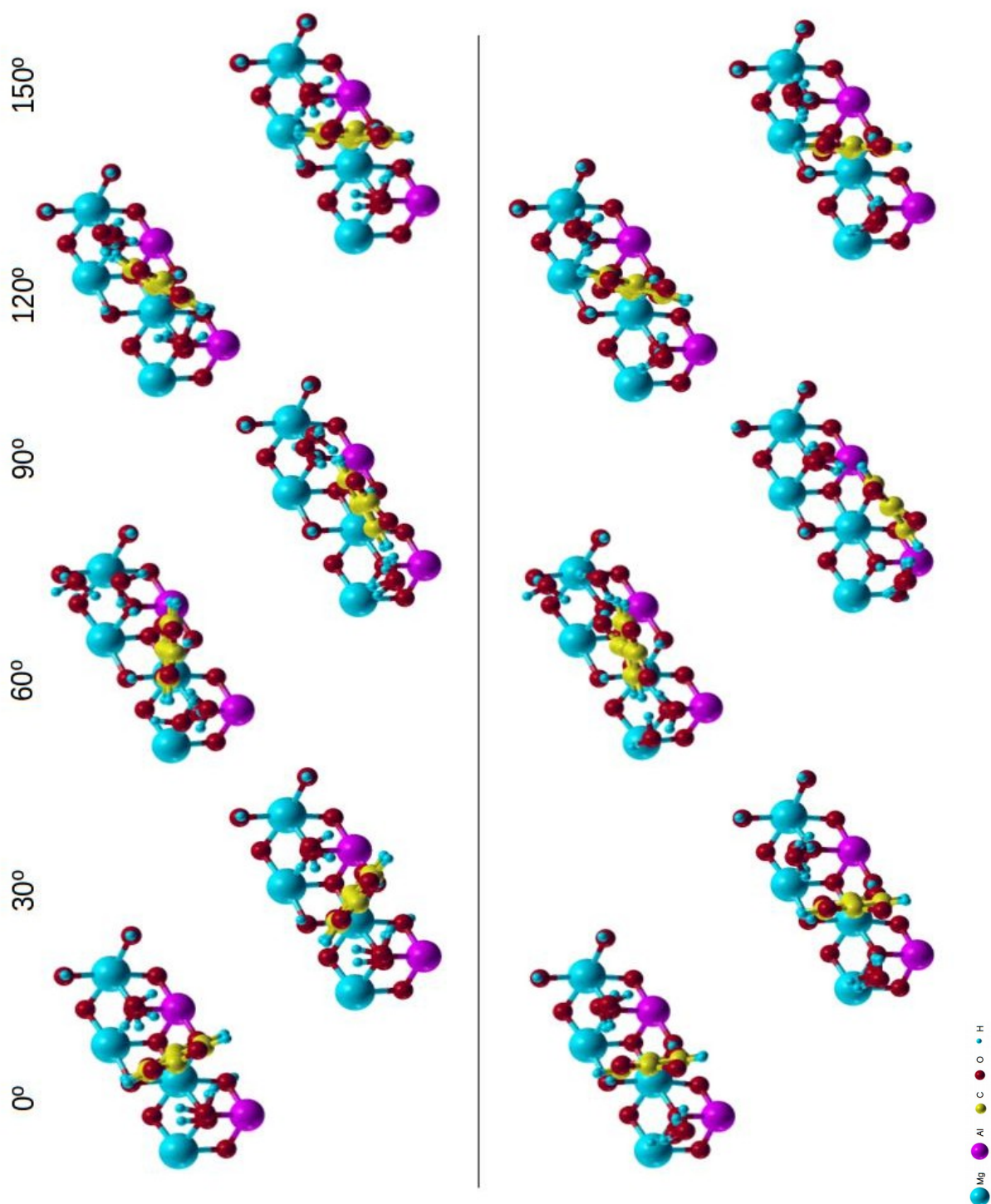
Nas Figuras 5.4 – 5.9 são mostradas as orientações das espécies interlamelares antes e após o cálculo de otimização para os Mg-Al-TA com $x = 0,25, 0,33$ e $0,50$, respectivamente.

Figura 5.4: Mg-Al-TA com $x = 0,25$. Posição inicial (superior), posição final (inferior).



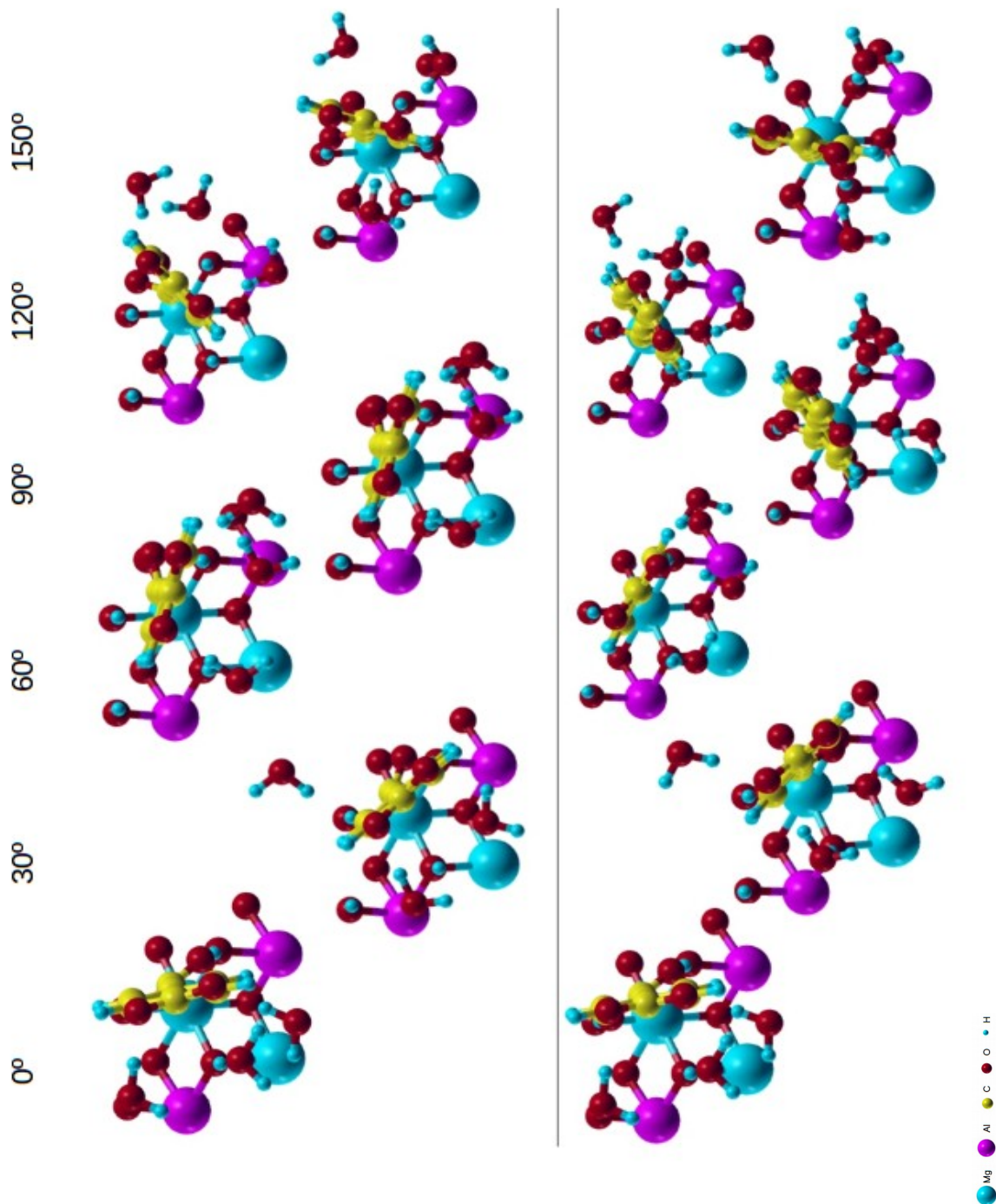
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 5.5: Mg-Al-TA com $x = 0,33$. Posição inicial (superior), posição final (inferior).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

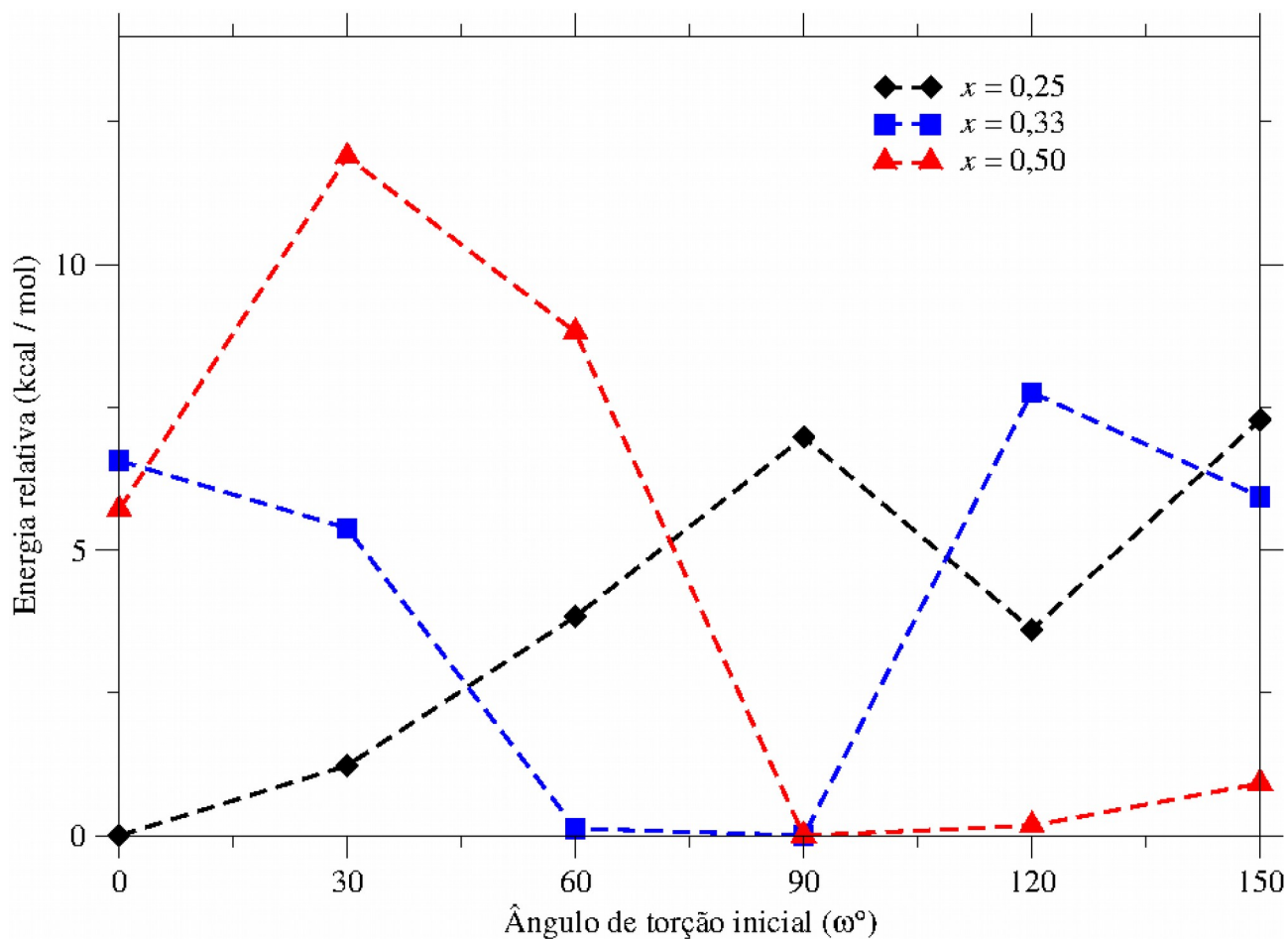
Figura 5.6: Mg-Al-TA com $x = 0,50$. Posição inicial (superior), posição final (inferior).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A comparação na variação de energia relativa nos três modelos pode ser verificada na Figura 5.7.

Figura 5.7: Gráfico comparativo do mapeamento angular do TA nos HDL-Mg-Al com $x = 0,25$, $0,33$ e $0,50$. Energia relativa em função do ângulo de torção inicial.

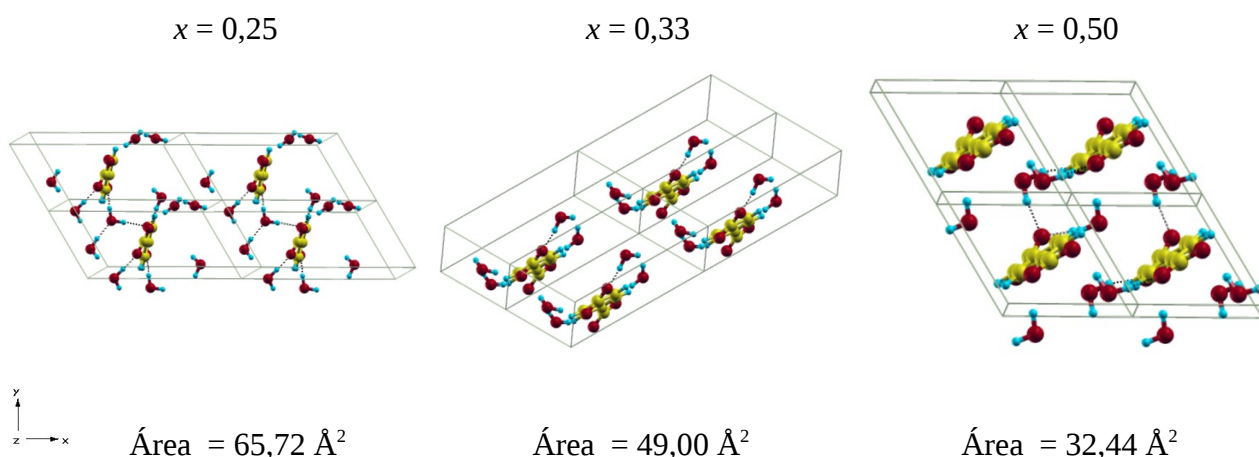


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A maior diferença de energia relativa à menor energia eletrônica total, cerca de 12,5 kcal/mol, é encontrada no Mg-Al-TA com $x = 0,50$, demonstrando que a liberdade rotacional do ânion é mais restrita nesta estrutura. Entre os Mg-Al-TA com $x = 0,25$ e $0,33$ as diferenças de energia máximas são próximas, 6,9 e 7,8 kcal/mol respectivamente.

Estas diferenças nas energias podem ser explicadas por fatores estruturais. Na Figura 5.8 é possível observar que a área (plano xy) ocupada pelo ânion no Mg-Al-TA com maior carga lamelar é menor do que nas duas outras estruturas, o que influencia na liberdade rotacional. Uma área menor significa maior proximidade de TA vizinhos e moléculas de água, e uma possível interação entre os mesmos, nos Mg-Al-TA com $x = 0,25$ e $0,33$ onde a área é maior esta influência passa a ser menor.

Figura 5.8: Espécies interlamelares. Vista do plano xy propagado 1 vez, e os valores das áreas das respectivas supercélulas.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O mapeamento angular mostrou que podem existir diversas posições do TA na região interlamelar em qualquer uma das frações molares, com posições preferenciais de menor energia.

Nas três estruturas estudadas o ânion encontra-se na posição vertical. Quando o TA é inserido a 45° em relação à lamela, a otimização estrutural não o leva a inclinar-se até um ângulo próximo a 90° ou 0°. Neste caso é possível que um mínimo local tenha sido alcançado, impedindo que o TA atingisse uma orientação vertical. De qualquer forma, à temperatura ambiente, é esperado que o TA se mantenha perpendicular à lamela nas três razões molares analisadas.

Uma das formas de se obter informações sobre a localização do ânion na região interlamelar é analisar o ambiente químico do átomo de carbono ¹³C do TA por meio da técnica de

RMNES. Para o TA, três picos são esperados, correspondendo aos três tipos de átomos de carbono não-equivalentes (Figura 5.3) .

Os deslocamentos químicos isotrópicos (δ) dos carbonos ^{13}C foram calculados em cada ângulo rotacionado na estrutura Mg-Al-TA com $x = 0,33$ e comparados com os seguintes valores experimentais: 128 ppm para o C(1), 137 ppm para o C(2) e 173 ppm para o C(3). Estes valores foram obtidos para um Mg-Al-TA de mesma composição do modelo estudado (BENITO, 2009).

O cálculo dos parâmetros de RMN utilizando o método GIPAW fornece os valores da blindagem, σ_{iso} , do átomos. Para obtermos o valor do deslocamento químico com maior precisão foi utilizado um modelo de regressão linear com sistemas conhecidos. A Tabela 5.3 resume os dados experimentais e os resultados obtidos pelo cálculo.

Tabela 5.3: Parâmetros de RMNES experimentais e teóricos dos modelos de referência.

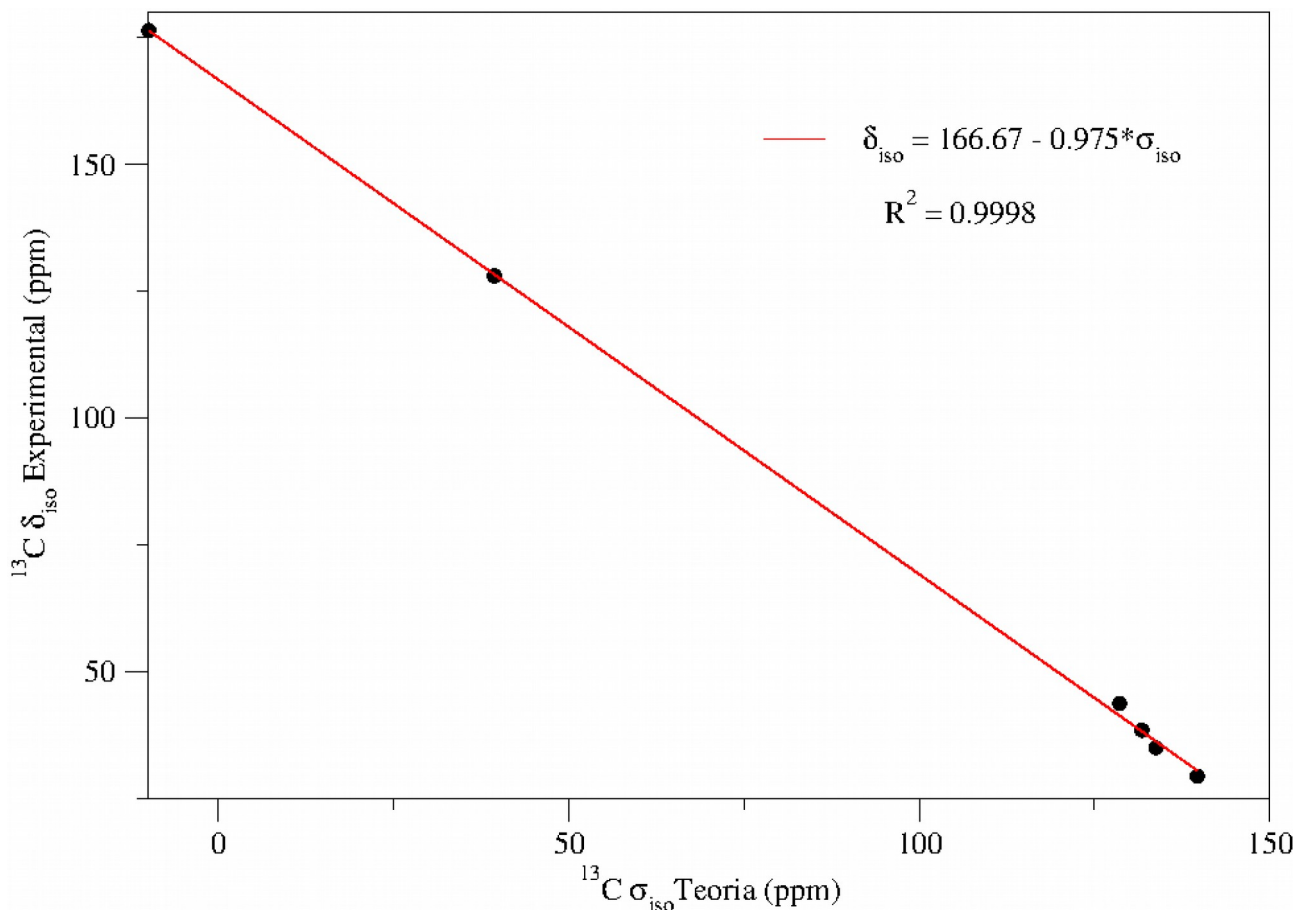
Composto	Sítio ^{13}C	Experimental	Teórico	
		δ_{iso} (ppm)	δ_{iso} (ppm)	σ_{iso} (ppm)
Adamantano	1	29,40 (TAYLOR, 2004)	30,51	139,70
α glicina	1	176,40 (TAYLOR, 2004a)	176,35	-9,93
α glicina	2	43,70 (TAYLOR, 2004a)	41,32	128,61
Benzeno	1	128,50 (HOFFMANN, 2012)	128,29	39,38
Diamante	1	35,00 (PANICH, 2006)	36,29	133,77

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

O gráfico de regressão linear (Figura 5.9) fornece a seguinte relação

$$\delta_{iso} = 166,67 - 0,975 \sigma_{iso} \quad , \text{ com um fator de regressão, } R^2, \text{ de } 0,9998.$$

Figura 5.9: Gráfico de regressão linear obtido a partir dos dados da Tabela 5.3



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os valores de δ_{iso} calculados dos carbonos do TA nas diferentes orientações analisadas podem ser observados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: RMN simulado da estrutura Mg-Al-TA com $x = 0,33$. Valores de δ_{iso} calculados e experimental, em ppm, dos carbonos ^{13}C do TA em relação às diversas posições rotacionadas na região interlamelar.

Carbono	Ângulo Rotacional						Exp. ^a
	0°	30°	60°	90°	120°	150°	
C(1)	130,2	130,0	130,2	128,9	128,6	129,3	128,0
	129,0	129,6	130,3	129,5	129,2	129,9	
	131,5	131,7	131,7	129,4	129,5	129,4	
	130,5	130,5	130,5	130,3	129,3	129,5	
C(2)	138,6	139,1	137,7	137,8	137,8	137,6	137,0
	137,3	137,4	138,1	137,0	138,2	137,6	
C(3)	176,8	179,7	176,8	176,9	178,1	177,2	173,0
	180,7	176,7	175,8	176,0	181,1	177,8	

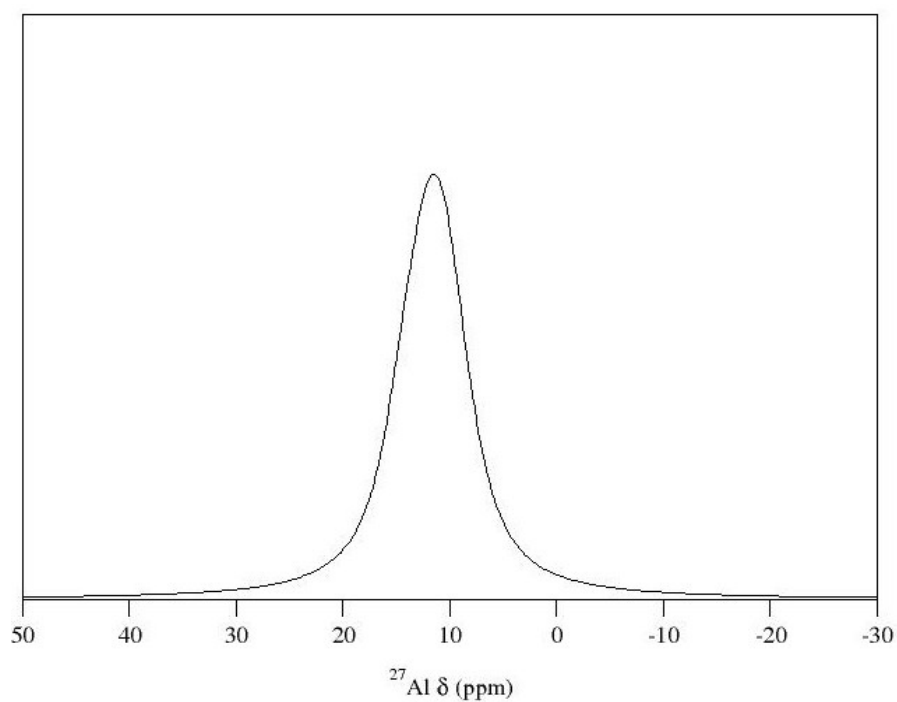
^a BENITO (2009). Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os valores dos δ_{iso} para os modelos com o ânion rotacionado 60° e 90° apresentam melhor concordância com os valores experimentais. Este resultado concorda com o mapeamento angular (Figura 5.7) no qual as estruturas de menor energia são aquelas com o ânion rotacionado a 60° e a 90°.

Estes resultados permitem entender o ambiente local do ânion e prever uma configuração mais favorável, porém não única, do TA em relação à lamela.

Adicionalmente, foi calculado o deslocamento químico dos átomos de alumínio ^{27}Al no Mg-Al-TA com $x = 0,33$, utilizando a alfa-alumina como referência secundária. O gráfico na Figura 5.10 encontra-se em ótimo acordo com o resultado experimental (BENITO, 2010).

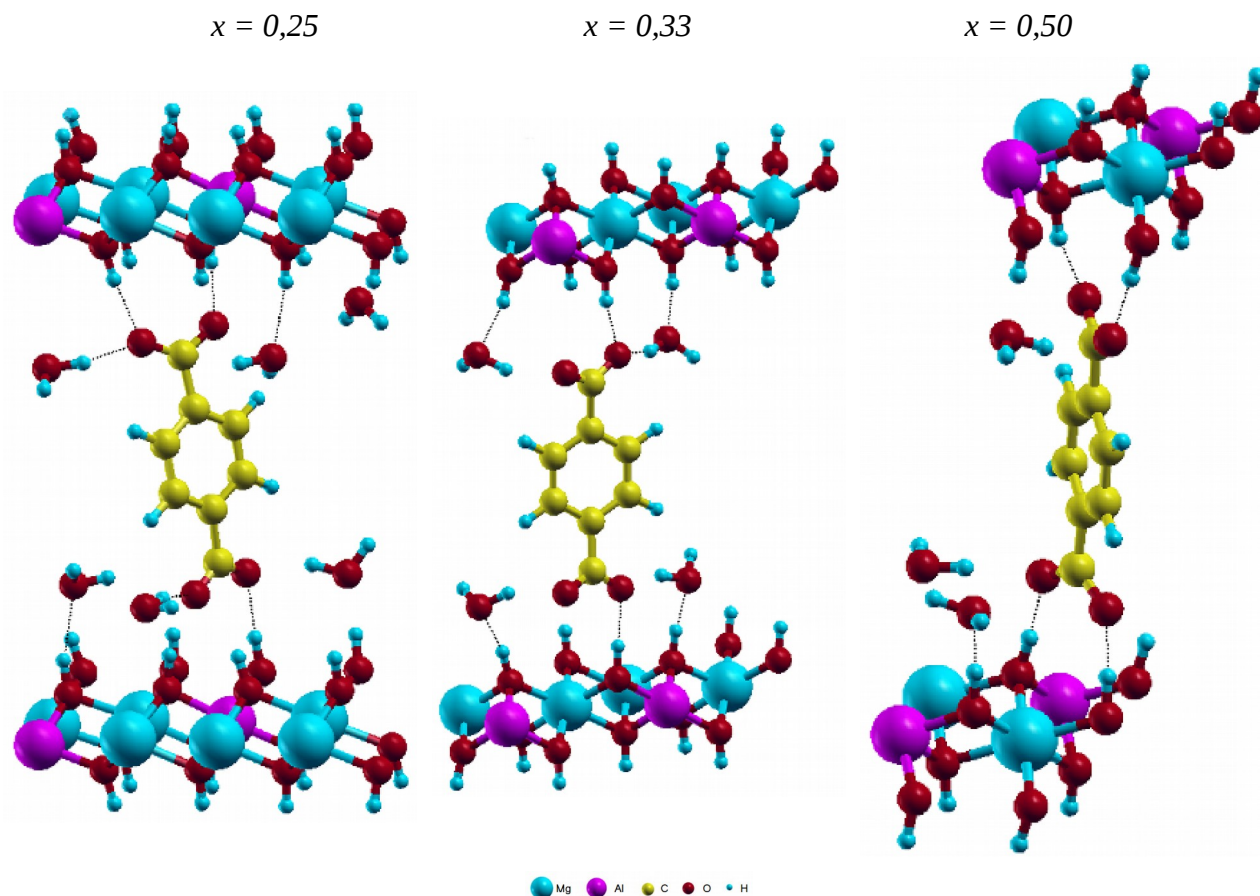
Figura 5.10: Deslocamento químico dos átomos de alumínio ^{27}Al no Mg-Al-TA com $x = 0,33$.



Fonte : ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As estruturas finais utilizadas nos cálculos de pós-processamento para análise da estrutura eletrônica encontram-se ilustradas na Figura 5.11.

Figura 5.11: Mg-Al-TA com $x = 0,25$, $0,33$ e $0,50$. Estruturas otimizadas utilizadas nos cálculos de pós-processamento.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Apesar dos funcionais de troca e correlação do tipo-GGA tenderem a superestimar os parâmetros de rede (FERREIRA, 2011; COSTA 2012a), devido ao fato das interações de van der Waals não serem propriamente descritas, os parâmetros a e c calculados (Tabela 5.5) estão em bom acordo com os dados da literatura, com erro inferior a 3%. Trabalhos publicados pelo grupo GFQSI demonstraram que a inclusão das interações de van der Waals por meio do funcional rev-PBE-vdW falha na descrição da estrutura do HDL e por isso não foi utilizado neste trabalho (COSTA, 2010; COSTA, 2012).

Tabela 5.5: Parâmetros de rede a e c calculados do Mg-Al-TA com $x = 0,25, 0,33$ e $0,50$ após otimização da geometria.

Mg-Al-TA						
	$x = 0,25$	Exp.	$x = 0,33$	Exp.	$x = 0,50$	Exp.
c (Å)	43,50	42,60 ^b	44,03	43,04 ^a	42,47	42,15 ^a
a (Å)	3,08	3,06 ^a	3,07	3,04 ^a	3,06	3,01 ^a

^a KOOLI (1996). ^b NEWMAN (1998). Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Dependendo do valor de x , os valores experimentais do parâmetro a podem variar nas faixas de $3,01 - 3,09$ Å e $42,00 - 43,04$ Å para o parâmetro c . As condições de síntese, tais como pH e tempo de envelhecimento, também podem causar leves alterações nestes parâmetros (KOOLI, 1996; NEWMAN, 1999; MAXWELL, 1999; BENITO, 2009; BENITO, 2010; ARIAS, 2013).

Enquanto o valor do parâmetro c depende fortemente da natureza e orientação do ânion interlamelar, o parâmetro a é sensível à natureza dos cátions da lamela devido à diferenças no raio iônico (RIVES, 2002). Assim, a diminuição do parâmetro a observado com o aumento da carga lamelar já é esperada devido a maior substituição de Mg^{2+} , que possui raio iônico de $0,72$ Å, por Al^{3+} , que tem menor raio iônico, $0,54$ Å (TSUJI, 1993; KOOLI, 1996; BRATERMAN, 2004).

As ligações de hidrogênio formadas, tanto das espécies interlamelares com a lamela como das espécies interlamelares entre si, influenciam na estabilidade da estrutura e podem causar a contração do parâmetro c .

De acordo com a IUPAC a ligação de hidrogênio (H) é definida como “uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou um fragmento de uma molécula X-H no qual X é mais eletronegativo do que H, e um átomo ou um grupo de átomos na mesma ou numa molécula diferente, no qual há evidência de formação de ligação”. Uma ligação de hidrogênio típica é descrita como $X-H \cdots Y-Z$, onde os três pontos denotam a ligação. $X-H$ representa a parte doadora. O receptor deve ser um átomo ou um ânion Y, ou um fragmento ou uma molécula $Y-Z$, onde Y é ligado a Z. Em alguns casos X e Y são iguais (ARUNAN, 2011). As ligações de hidrogênio mostram uma preferência em formar o ângulo $X-H \cdots Y$ próximo à 180° . Em alguns

casos o grupo acceptor ($X-H\cdots Y$) mostra uma preferência angular que pode ser identificada com a posição do par de elétrons isolado (por exemplo: a interação $O-H\cdots O=C$).

As distâncias e ângulos formados pelas espécies interlamelares com a lamela e as espécies interlamelares entre si são mostrados na Tabela 5.6 e são compatíveis com uma interação moderada e de natureza principalmente eletrostática. Os valores de referência utilizados foram de 1,50-2,20 Å para $d(O\cdots H-O)$ e de 130-180°, para o ângulo $O\cdots H-O$ (STEED, 2007).

Apesar do funcional PW91 superestimar a energia de interação, em testes realizados no estudo de dímeros de água, o funcional forneceu bom resultado no que diz respeito às distâncias interatômicas (FERREIRA JR., 2013).

Tabela 5.6: Distâncias e ângulos de ligação entre os átomos de oxigênio das moléculas de água com as hidroxilas da lamela; dos átomos de oxigênio do TA e as hidroxilas da lamela e entre o átomo de oxigênio do TA e o H-O da molécula de água. Os valores mostrados são os máximos e mínimos obtidos.

	Mg-Al-TA		
	x = 0,25	x = 0,33	x = 0,50
H₂O-lamela			
$d(O\cdots H-O) / \text{Å}$	1,88-2,11	1,71-1,84	1,51-1,63
$(O\cdots H-O) / ^\circ$	154-178	161-173	169-177
TA-lamela			
$d(O\cdots H-O) / \text{Å}$	1,74-2,07	1,75-1,76	1,63-1,69
$(O\cdots H-O) / ^\circ$	153-177	170-174	162-178
TA-H₂O			
$d(O\cdots H-O) / \text{Å}$	1,69-1,94	1,66-1,84	1,67-1,88
$(O\cdots H-O) / ^\circ$	158-173	155-163	159-165

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.3 ANÁLISE ELETRÔNICA: Mg-Al-TA

Os resultados estruturais teóricos sugerem que quando a carga da lamela aumenta o TA se ajusta à uma melhor conformação, estabilizando a estrutura. Em HDL contendo ânions interlamelares orgânicos, fatores como hidrofobicidade e densidade de carga interferem na organização das espécies (BENITO, 2009).

A diferença de densidade de carga, $\Delta\rho(\vec{r})$, permite avaliar de forma qualitativa as modificações sofridas na densidade eletrônica entre as duas ou mais espécies interagentes. A transferência de carga é representada pelas cores vermelha e azul, onde a região em azul representa a diminuição da densidade de carga e a região em vermelho o aumento da densidade de carga.

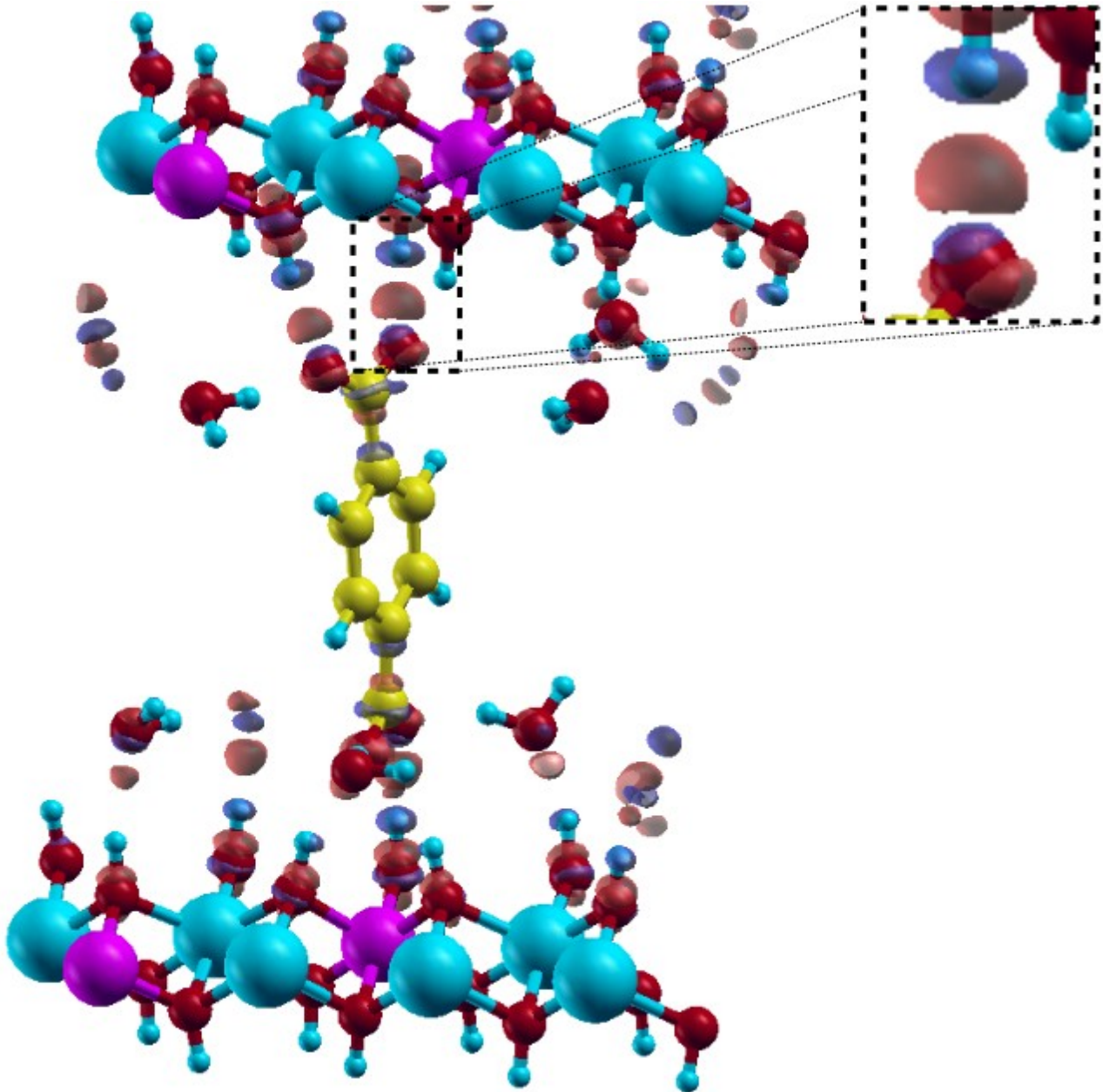
A Figura 5.12 mostra $\Delta\rho(\vec{r})$ entre as espécies interlamelares e a lamela de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta\rho = \rho[\text{Mg-Al-TA}] - \rho[\text{H}_2\text{O} + \text{TA}] - \rho[\text{lamela}]$$

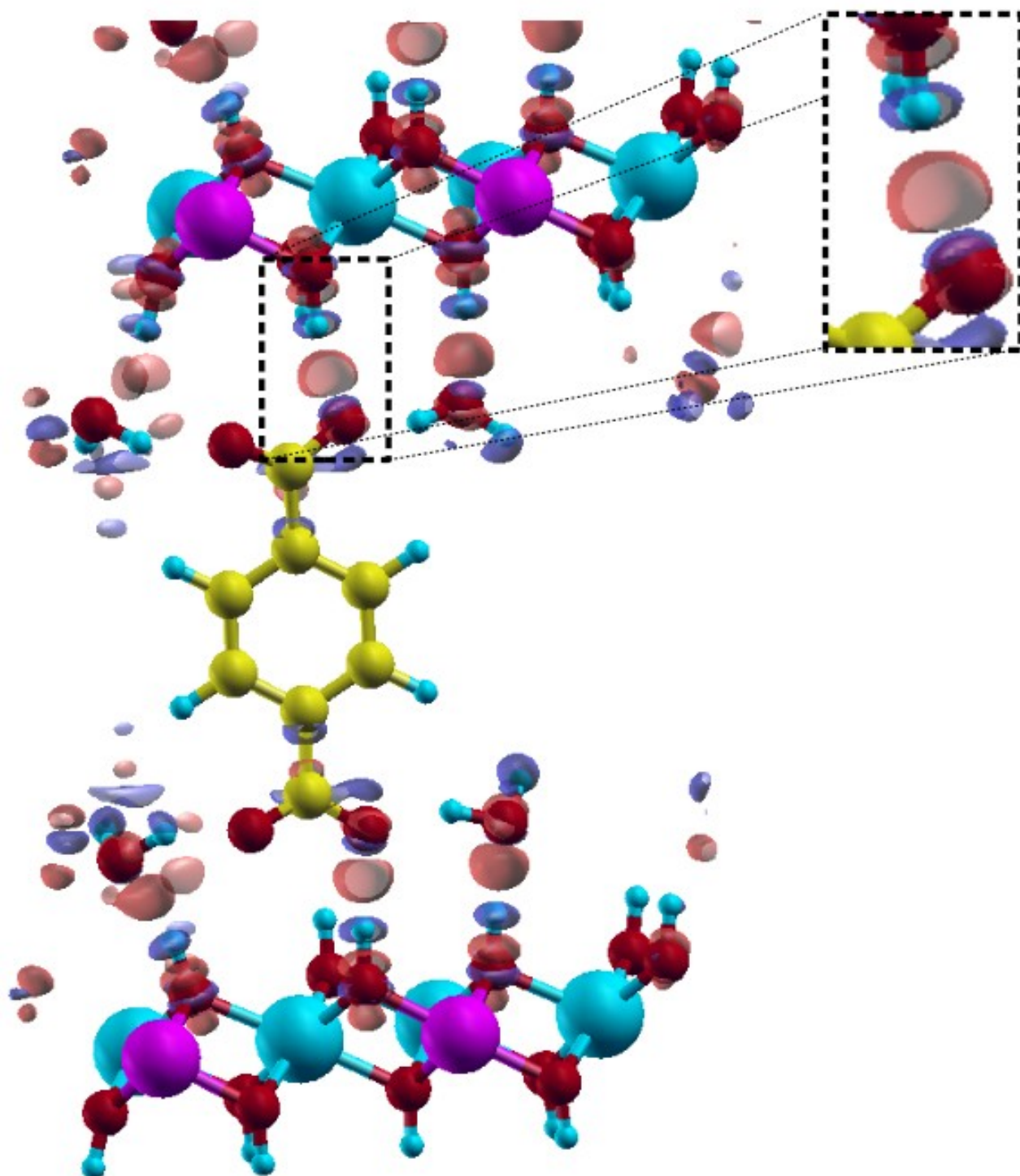
onde $\rho[\text{Mg-Al-TA}]$, $\rho[\text{H}_2\text{O} + \text{TA}]$ e $\rho[\text{lamela}]$ são respectivamente, as densidades do sistema Mg-Al-TA hidratado, das moléculas de H₂O e ânion TA, e da lamela isolada.

Figura 5.12: Diferença de densidade de carga entre as espécies interlamelares e a lamela no Mg-Al-TA com x igual a) 0,25, b) 0,33 e c) 0,50. A região em azul representa a diminuição da densidade de carga e a região em vermelho o aumento da densidade de carga.

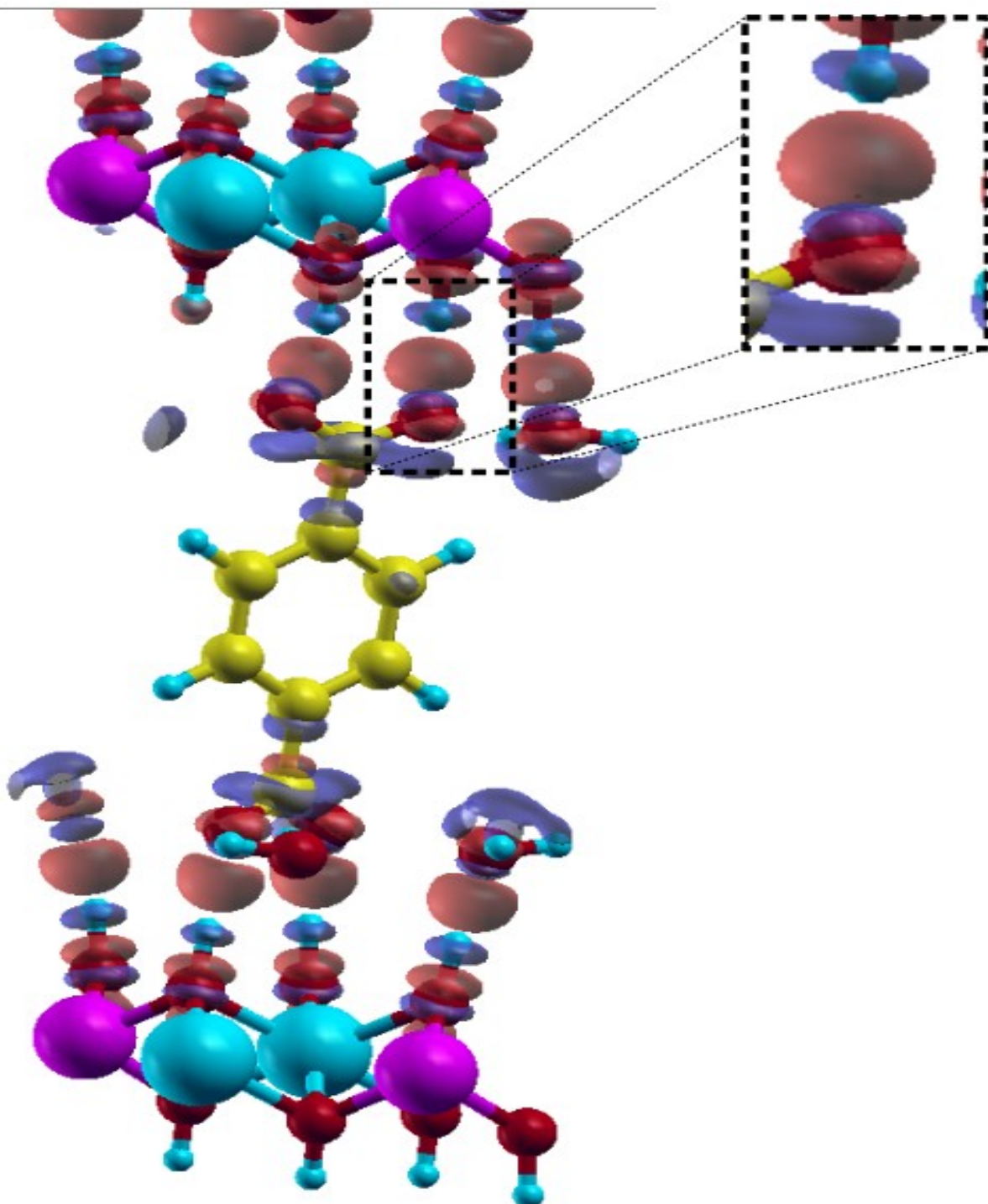
a)



b)



c)



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

É possível notar que existe um acúmulo de densidade de carga na região próxima às lamelas, demonstrando a forte interação das espécies interlamelares com a lamela tipo-brucita.

Em destaque é possível observar que a diferença de densidade de carga entre os átomos de oxigênio do TA e os hidróxidos da lamela é mínima com o aumento da carga da lamela. Por outro lado, quando avaliamos $\Delta\rho(\vec{r})$ entre as moléculas de água e as hidroxilas da lamela percebemos um crescimento da área em vermelho quando a carga da lamela aumenta. Este resultado reforça a importância das moléculas de água na estabilidade da estrutura interlamelar do HDL.

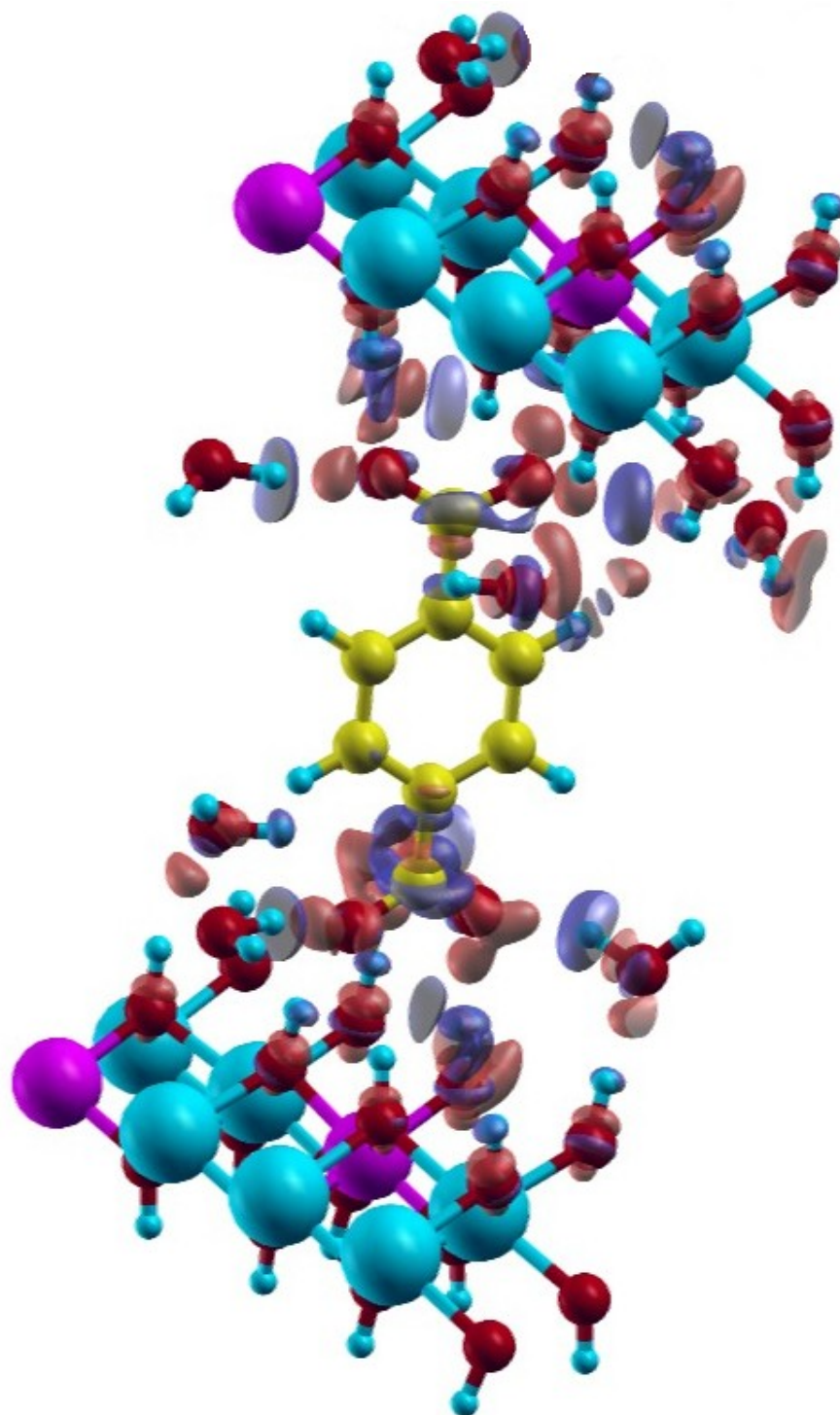
A transferência de carga das moléculas de água para o ânion é mais intensa do que da lamela tipo-brucita para o ânion e é demonstrada pela $\Delta\rho(\vec{r})$ obtida através da equação:

$$\Delta\rho = \rho[\text{Mg-Al-TA}] - \rho[\text{H}_2\text{O}] - \rho[\text{TA}] - \rho[\text{lamela}]$$

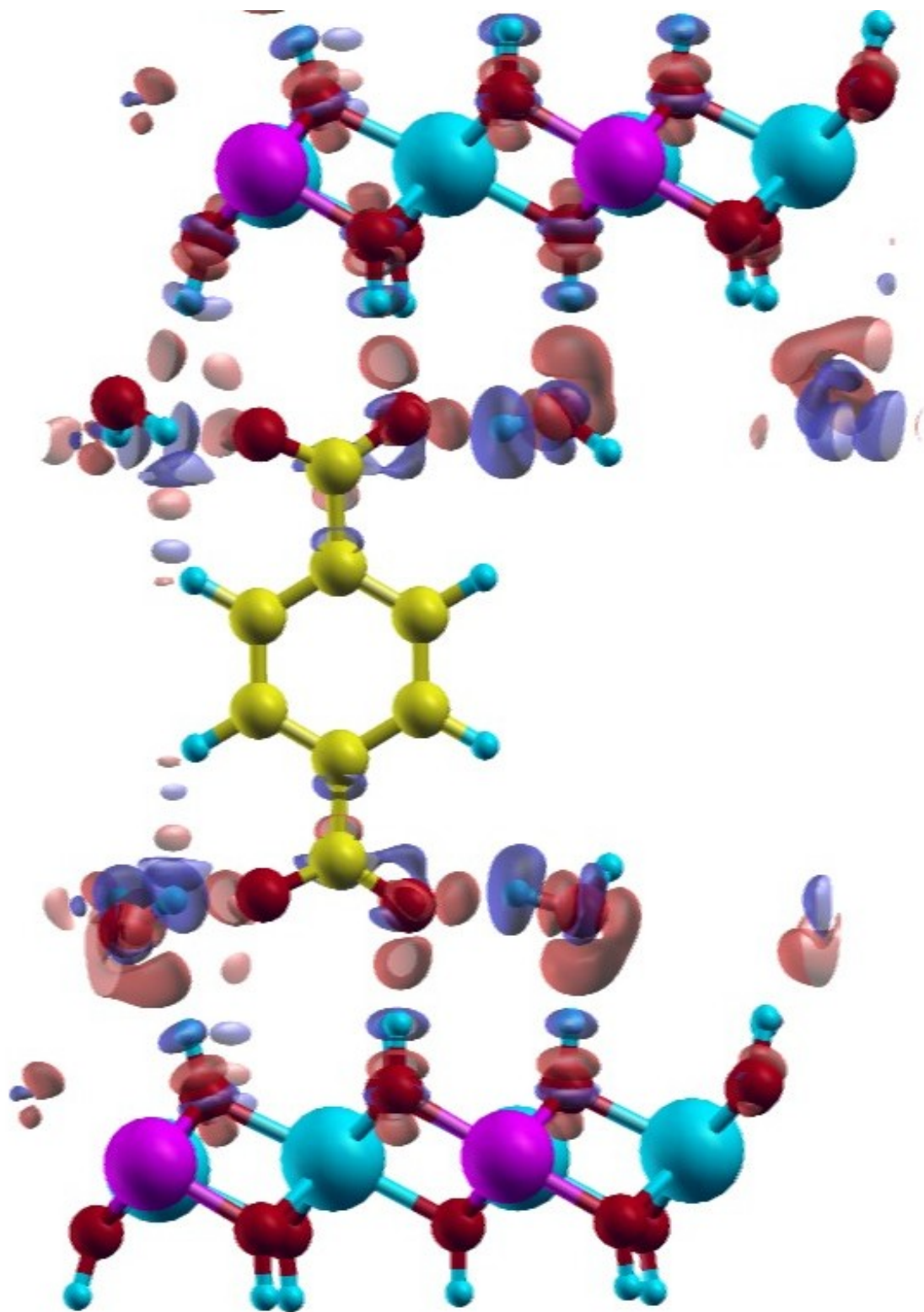
onde $\rho[\text{Mg-Al-TA}]$, $\rho[\text{H}_2\text{O}]$, $\rho[\text{TA}]$ e $\rho[\text{lamela}]$ são respectivamente, as densidades do sistema Mg-Al-TA hidratado, das moléculas de H_2O , do ânion TA e lamela isolada (Figura 5.13).

Figura 5.13: Diferença de densidade de carga entre o TA, as moléculas de água e a lamela no Mg-Al-TA com x igual a) 0,25, b) 0,33 e c) 0,50. A região em azul representa a diminuição da densidade de carga e a região em vermelho o aumento da densidade de carga.

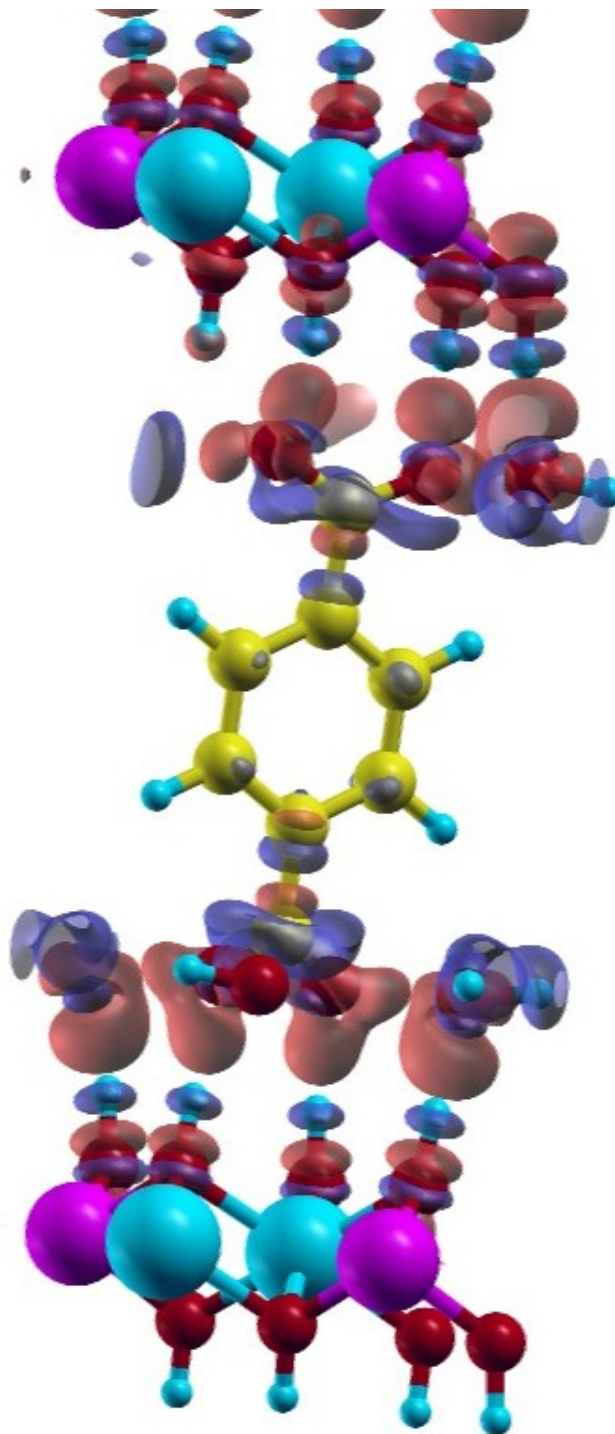
a)



b)



c)



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Esta análise corrobora com os resultados obtidos por Kalinichev (2010), que reporta que as espécies orgânicas preferem formar ligação de hidrogênio com as moléculas de água do que com as hidroxilas da lamela devido à restrições geométricas (KALINICHEV, 2010). Resultado semelhante é observado em HDL-Mg-Al contendo o ânion citrato ($C_6H_5O_7^{3-}$) onde uma mudança progressiva na orientação do ânion que está intimamente relacionada à preferência por formar ligações de hidrogênio com a água (KUMAR, 2006).

A interação entre as moléculas intercaladas e as hidroxilas da lamela são responsáveis pela contração do espaçamento basal que aparece mais acentuada em Mg-Al-TA com $x = 0,50$ (Tabela 5.5).

A análise de carga utilizando o critério de Bader mostra que a carga nos átomos de oxigênio do TA (Tabela 5.7) possuem uma leve diferença com o aumento do número de cátions M^{3+} .

Tabela 5.7: Análise de cargas de Bader para os átomos de oxigênio do TA.

Mg-Al-TA	Átomos de oxigênios do TA			
$x = 0,25$	-1,83	-1,84	-1,83	-1,83
$x = 0,33$	-1,84	-1,80	-1,84	-1,81
$x = 0,50$	-1,82	-1,82	-1,81	-1,81

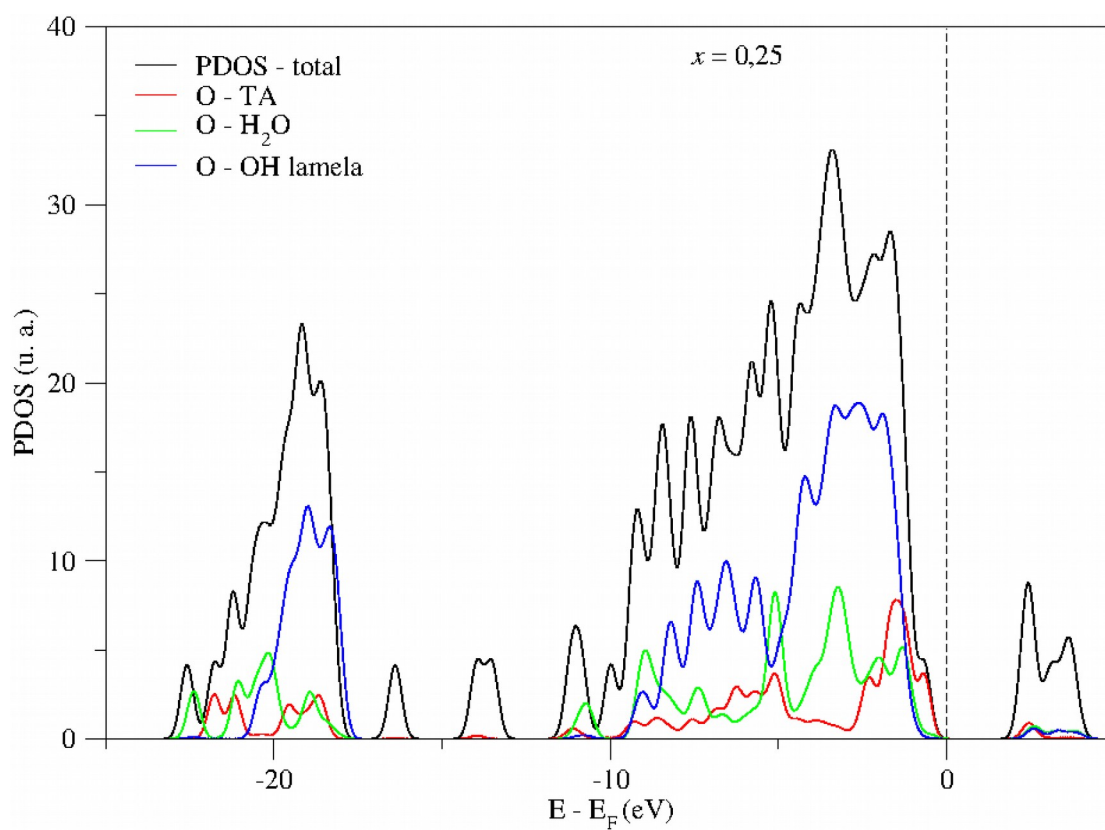
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

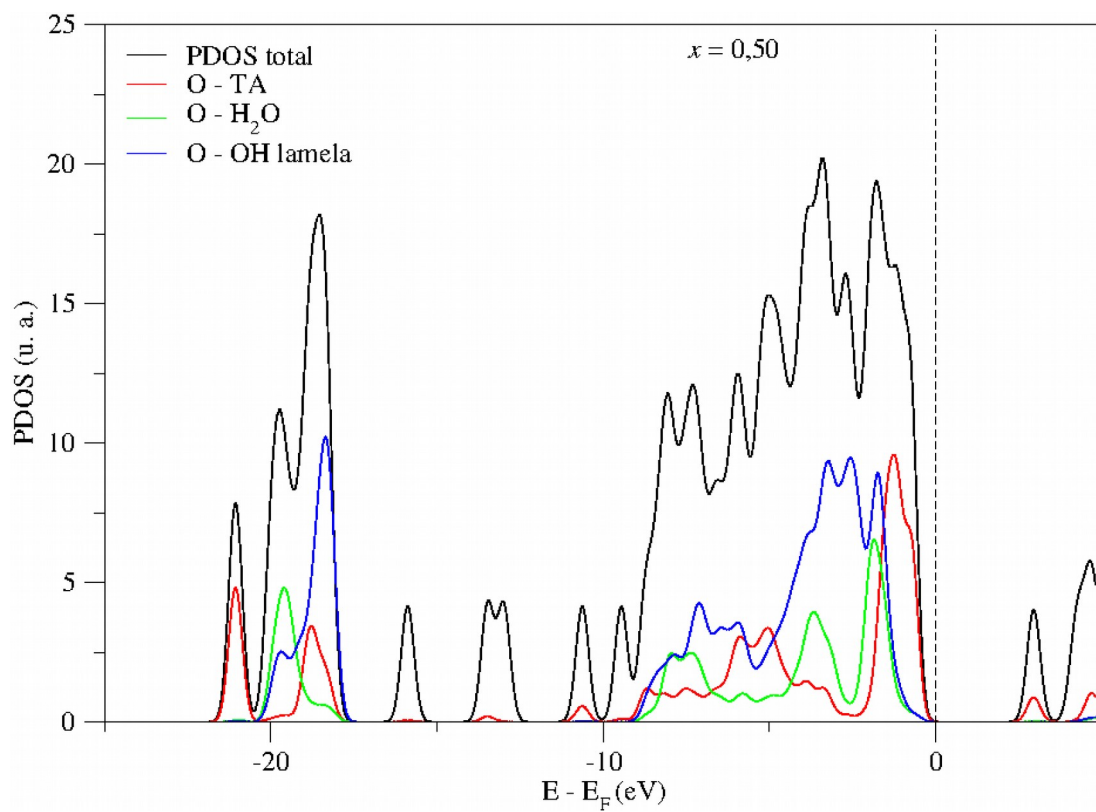
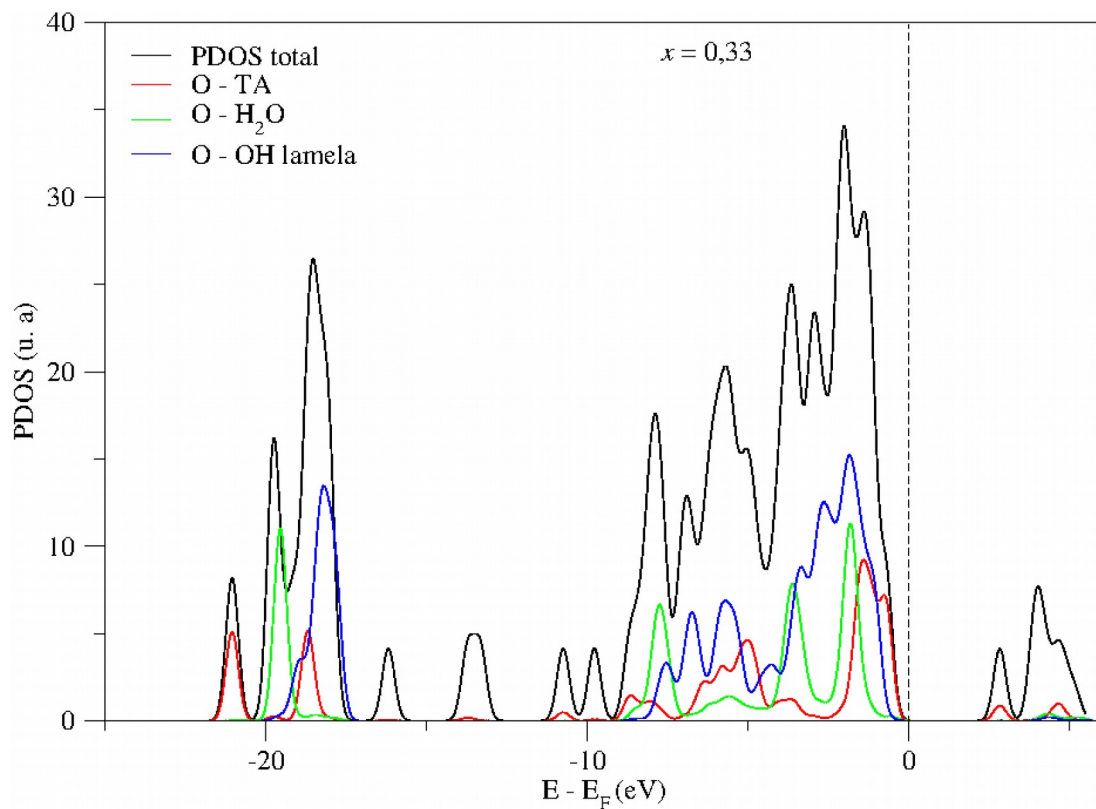
A basicidade dos átomos de oxigênio do TA pôde ser analisada por meio de cálculos de densidade de estados projetados (PDOS) e comparada com outros átomos de oxigênio presentes na estrutura.

Para este estudo, o nível de energia de Fermi foi igualado a 0 eV. Os estados próximos ao nível de Fermi correspondem à estrutura eletrônica mais fácil de ser transferida, ou seja, estados mais básicos. Na Figura 5.14 há uma elevada densidade de elétrons dos átomos de oxigênio do TA próximo ao nível de Fermi, sugerindo uma maior basicidade surgindo destes átomos. Este resultado indica que o Mg-Al-TA na presença de um ácido de Lewis, esse irá preferencialmente reagir com o

TA do que com a lamela. Este resultado demonstra a possibilidade de realizar a troca iônica do TA por heptamolibdato em HDL-Mg-Al em meio levemente ácido sem prejuízo significativo à estrutura (DREZDZON, 1988).

Figura 5.14: Densidade de estados projetada parcial e total dos oxigênios no Mg-Al-TA com $x = 0,25, 0,33$ e $0,50$. Nível da energia de Fermi igualado a 0 eV e indicada pelas linhas pontilhadas.





Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.4 ANÁLISE VIBRACIONAL E TERMODINÂMICA: Mg-Al-TA

5.4.1 Vibração das espécies interlamelares

A presença de moléculas de água no HDL é essencial e sua interação com o ânion e as hidroxilas da lamela é importante para estabilizar a estrutura. As moléculas de água em HDL possuem modos do estiramento da hidroxila, ν -OH, e da deformação angular, δ -HOH característicos, sendo a região de 1600 cm^{-1} típico do modo δ -HOH da água, e fornece uma medida da força de interação. De forma geral, as 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 -HOH acima de 1640 cm^{-1} (FROST, 2003; Li, 2006; SIN, 2010 COSTA, 2010). Neste estudo optou-se por discutir somente as principais frequências relacionadas às moléculas de água e ao TA para melhor avaliar as interações existentes no domínio interlamelar. As frequências vibracionais localizadas das moléculas de água calculadas encontram-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Frequências vibracionais localizadas das moléculas de água calculadas no Mg-Al-TA com $x = 0,25, 0,33$ e $0,50$, em cm^{-1} .

x	ν -OH		δ -HOH	
	Experimental ^{a,b}	Calculado	Experimental ^{a,b}	Calculado
0,25	-	3586	-	1565
0,33	3430	3364	1640	1588
0,50	-	3210	-	1652

^a(BENITO, 2009) ^b(GREENWELL, 2010). Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As posições das bandas relacionadas ao estiramento assimétrico (ν_{as}), em 1575 cm^{-1} , e simétrico (ν_s), em 1380 cm^{-1} , dos carboxilatos do TA podem ser observadas na Tabela 5.9, que também mostra a diferença, Δ , entre os modos vibracionais. Benito (2009) reportou um valor de Δ

de 182 cm^{-1} em Mg-Al-TA sem tempo de envelhecimento sob radiação microondas. Quando o material é submetido à radiação por 180 minutos, há um aumento da cristalinidade (demonstrado por difração de raios X) e o valor de Δ diminuiu para 170 cm^{-1} . Segundo o autor, esta última variação é característica de uma coordenação simétrica do carboxilato sugerindo um maior ordenamento das espécies na região interlamelar.

Tabela 5.9: Frequências vibracionais do carboxilato calculadas em Mg-Al-TA, em cm^{-1} .

x	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\nu_s(\text{OCO})$	$\Delta(\nu_{as} - \nu_s)$
0,25	1576	1367	209
0,33	1578	1383	195
0,50	1570	1355	175

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Apesar dos modos vibracionais calculados apresentarem um pequeno desvio do valor experimental ocasionados pelo efeito da anarmonicidade do tratamento teórico, os resultados indicam que a carga da lamela possui uma forte influência na forma que as espécies interlamelares irão interagir com as hidroxilas da lamela.

5.4.2 Dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura

Em processos de desidratação a sequência de empilhamento de HDL pode mudar em função da temperatura. Por exemplo, no Zn-Al-Cl o ânion é deslocado do canto para o centro do sítio prismático quando as moléculas de água são removidas, enquanto no Mg-Al- CO_3 o ânion mantém a mesma posição na estrutura hidratada e desidratada (COSTA, 2011). No Mg-Al-TA a perda de moléculas de água leva a uma modificação na orientação do ânion, de perpendicular à

paralela, alterando o politipo do HDL, de $3R_1$ para $1H$ (VUCELIC, 1995; VAYSSE, 2000; HINES, 2000).

A influencia da temperatura no processo de desidratação foi investigada pela variação da energia livre de Gibbs no intervalo de 25 a 375 °C e foi calculada por

$$\Delta G = ((G_{desid} + mG_{H_2O}) - G_{hid}) / N_{(Al+Mg)} \quad ,$$

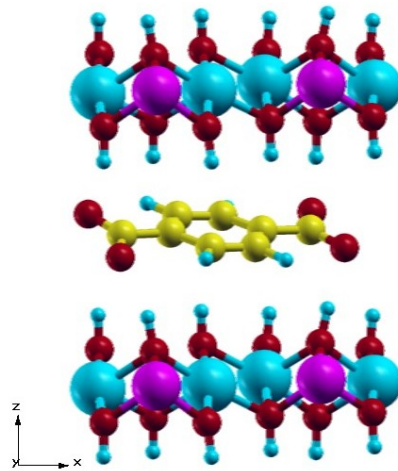
onde G_{desid} , G_{hid} , G_{H_2O} e $N_{(Al+Mg)}$ são a energia livre de Gibbs calculada para o HDL anidro, HDL hidratado, moléculas de água no estado gasoso e o número de cátions na supercélula, respectivamente.

A equação química envolvida neste processo é representada por



O composto desidratado, D -Mg-Al-TA, foi construído através da remoção das moléculas de água da estrutura já otimizada do Mg-Al-TA, e uma nova otimização geométrica foi realizada. O ânion, no D -Mg-Al-TA, foi disposto paralelo à lamela tipo-brucita e levemente inclinado (Figura 5.15)(VUCELIC, 1995).

Figura 5.15: Modelo Mg-Al-TA desidratado com politipo 1H.

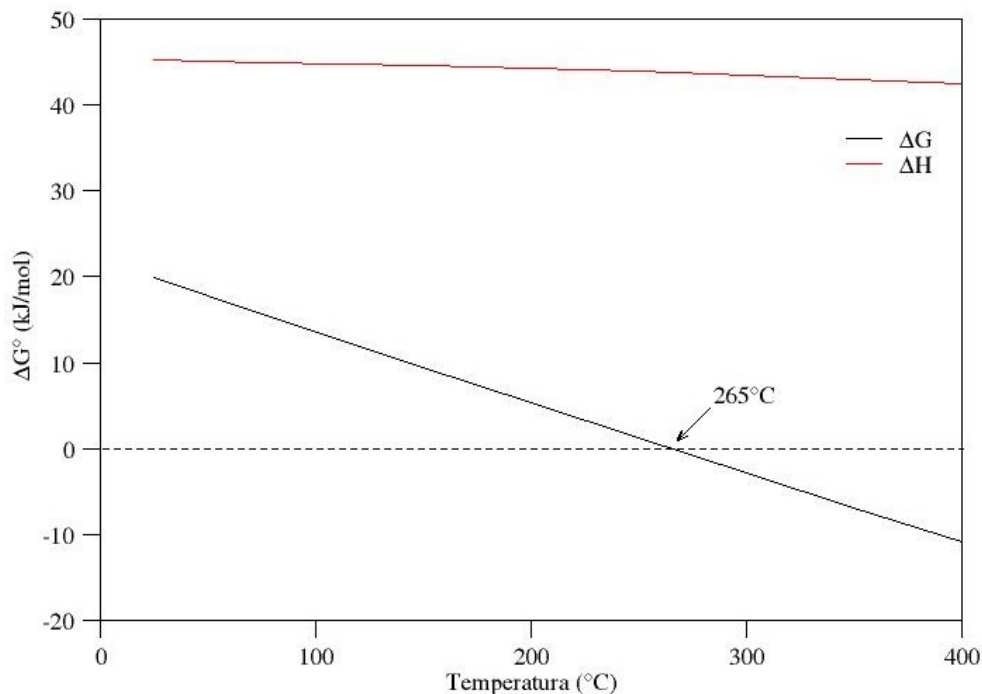


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os cálculos mostram que existe uma relação linear entre a energia livre de Gibbs e a temperatura (Figura 5.16). Este resultado é coerente com o fato de que à temperatura ambiente o Mg-Al-TA com $x = 0,33$ são encontrados hidratados e com o ânion perpendicular à lamela. Neste trabalho não foi considerada a possibilidade de ocorrer fases interestratificadas devido às limitações computacionais. Assim, foi observado somente o processo de desidratação completo, ou seja, a passagem da fase expandida diretamente para a fase colapsada.

A temperatura mínima encontrada para a desidratação do Mg-Al-TA foi de 265°C e está de acordo com valores experimentais que reportam a perda de água superficial e interlamelar entre 250 e 270°C (KOOLI, 1996 ; NEWMAN, 1998). Esta elevada temperatura de vaporização da molécula de água é atribuída à forte interação com a estrutura lamelar, maior do que no Mg-Al-CO₃ onde a desidratação ocorre entre 150 e 180° C (LYNCH, 1996). A entalpia se mantém positiva e praticamente constante durante toda a faixa de temperatura estudada.

Figura 5.16: Dependência da energia livre de Gibbs com a temperatura para a desidratação do Mg-Al-TA com $x = 0,33$.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

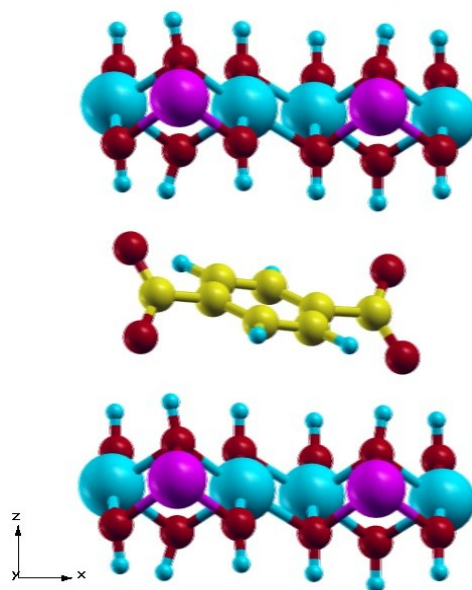
O cálculo do δ_{iso} dos átomos de carbono ^{13}C do TA no *D*-Mg-Al-TA mostraram que C(1) e C(3) não sofreram apreciável alteração com relação ao resultado do δ_{iso} do ânion rotacionado 90° no Mg-Al-TA (Tabela 5.10). Contudo, o δ_{iso} para o C(2) foi deslocado cerca de +5 ppm devido à torção provocada pelos carboxilatos (Figura 5.17).

Tabela 5.10: Deslocamento químico calculado do Mg-Al-TA (rotacionado 90°) e *D*-Mg-Al-TA com $x = 0,33$, em ppm.

	Mg-Al-TA	<i>D</i> -Mg-Al-TA
C(1)	128,9	127,4
	129,4	126,1
	129,5	127,9
	130,3	128,6
C(2)	137,0	142,5
	137,8	143,7
C(3)	176,9	176,9
	176,0	175,7

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 5.17: Estrutura do *D*-Mg-Al-TA após otimização estrutural.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

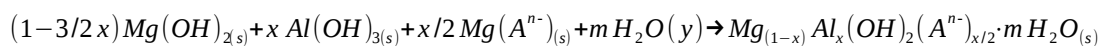
5.5 INVESTIGAÇÃO DA FORMAÇÃO DE Mg-Al-TA COM ELEVADA CARGA LAMELAR.

Fases puras de HDL Mg-Al-CO₃ com $x > 0,33$ são difíceis de serem obtidas. Todavia, é reportado na literatura a obtenção de HDL com elevada carga lamelar quando utilizado o TA como contra-íon.

Para este estudo Mg-Al-CO₃ com frações molares de 0,25, 0,33 e 0,50 foram construídos através da substituição do TA por CO₃²⁻ e o espaçamento basal foi ajustado para 7,8 Å. Todos os modelos foram verificados em relação às estruturas reportadas por COSTA (2011a).

Dados termodinâmicos são essenciais para o desenvolvimento de novos processos químicos e novos materiais, assim como para cálculos mais precisos de química ambiental. Allada (2006) estimou as propriedades termodinâmicas do Mg-Al-CO₃ tendo como referência uma mistura mecânica de hidróxidos, carbonatos e água, mostrando pouca diferença no valor da entalpia com relação à medida de fases tipo-hidrotalcita. Esta aproximação pode ser justificada em escala atomística por que os ambientes de coordenação do metal e do ânion no HDL são estruturalmente similares e provavelmente energeticamente similares àqueles de minerais simples usados como componentes. Eles se combinam para formar um novo material lamelar no qual os cátions estão localizados de forma similar aos precursores e, os ânions ficam localizados acima ou abaixo dos planos. Então, os reagentes (hidróxidos e carbonatos) e produtos (hidrotalcita) podem ser considerados estruturalmente similares (ALLADA, 2006).

O efeito do estado físico da água nas funções termodinâmicas da reação de formação do Mg-Al-CO₃ com $x = 0,25$ a partir de hidróxidos, carbonatos e água no estado sólido foi reportado por Allada (2005):



onde y é o estado físico da água, que pode ser líquido (l) ou sólido (s). O resultado demonstrou que a energia livre de Gibbs da reação, ΔG , é pouco sensível ao estado físico da água. Porém, a entropia de formação é negativa quando a água no estado líquido (H₂O_(l)) é considerada, e muda de sinal quando o gelo (H₂O_(s)) é a referência, sugerindo que a H₂O possui um caráter intermediário entre a água líquida e o gelo. Com relação à entalpia, ao utilizar a água na fase sólida

ocorre um aumento em ΔH de cerca de 3 kJ/mol (ALLADA, 2005). Como as moléculas de água e os ânion intercalados estão interagindo fortemente por ligação de hidrogênio, optou-se por utilizar o gelo *Ih* (BERNAL, 1933), que é o polimorfo mais comum, para os cálculos.

Como dados termodinâmicos para Mg-Al-CO₃ com $x = 0,25$ e $0,33$ já foram publicados (ALLADA, 2005; ALLADA, 2006; COSTA, 2010), cálculos de energia de formação para esta estrutura foram realizados para verificar a consistência dos resultados obtidos assim como para analisar a formação de HDL com valor de $x = 0,50$.

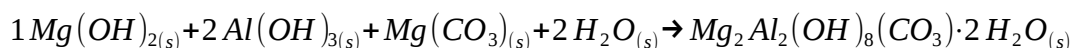
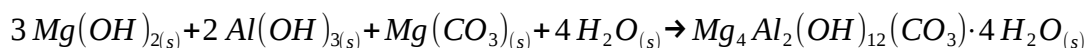
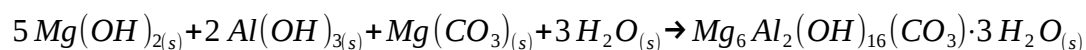
Todos os componentes utilizados no cálculo encontram-se na fase sólida e estão listados na Tabela 5.11 (DREZDZON, 1988 ; NEWMAN, 1998 ; BENITO, 2009).

Tabela 5.11: Lista das fases sólidas utilizadas nos cálculos de energia de formação.

Mg-Al-CO ₃	Mg-Al-TA
Mg(CO ₃) ^a	H ₂ O-Ih ^b
Mg(OH) ₂ ^a	H ₂ (C ₈ H ₄ O ₄) ^c
Al(OH) ₃ ^a	Ni(OH) ₂ ^a
	Zn(OH) ₂ ^a

^a KOKALJ (2011) ^b BERNAL (1933) ^c ŠLEDŽ (2001). Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

As reações utilizadas para o cálculo de ΔG e ΔH de formação do Mg-Al-CO₃ encontram-se reportadas abaixo:



Os resultados do ΔG de formação calculados (Tabela 5.12) demonstram que as estruturas com frações molares de 0,25 e 0,33 ocorrem de forma espontânea a 25°C, e de fato, estas são as duas composições mais comuns reportadas pela literatura. Mg-Al-CO₃ com $x = 0,50$ não são

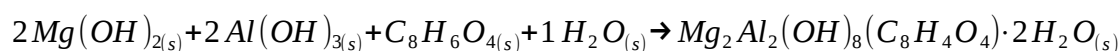
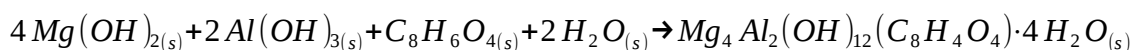
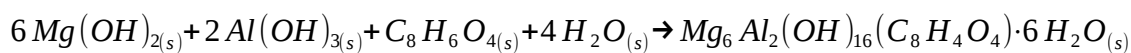
espontâneos à temperatura ambiente e o resultado do cálculo termodinâmico retrata a dificuldade de sintetizar Mg-Al- CO₃ com esta fração molar.

Tabela 5.12: Energia livre de Gibbs e entalpia de formação a 25°C do Mg-Al-CO₃, em kJ/mol.

	Fração molar, x				$(\Delta H_{0,25}-\Delta H_{0,33})$	$(\Delta H_{0,33}-\Delta H_{0,50})$
	exp. ^a ($x = 0,25$)	0,25	0,33	0,50		
ΔH	-7.81	-5,13	-5,58	19,01		
$\Delta\Delta H$					0,45	24,59
ΔG	-8.82	-10,26	-8,19	17,60		

^a ALLADA (2005). Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tendo conseguido uma boa aproximação da energia de formação teórica com o experimental para o Mg-Al-CO₃ foram realizados os cálculos para a estrutura de interesse, Mg-Al-TA, de acordo com as equações:



Ao calcularmos a energia de formação para a estrutura contendo o ânion TA os valores de ΔG obtidos são todos negativos (Tabela 5.13), ou seja, a obtenção de Mg-Al-TA é espontânea à temperatura ambiente, para todas as frações molares calculadas, corroborando com relatos experimentais obtidos por Kooli (1996), Kukkadapu (1997) e Arias (2013) (KOOLI, 1996; KUKKADAPU, 1997; ARIAS, 2013).

Tabela 5.13: Energia livre de Gibbs e entalpia de formação a 25°C do Mg-Al-TA, em kJ/mol.

	Fração molar, x			$(\Delta H_{0,25}-\Delta H_{0,33})$	$(\Delta H_{0,33}-\Delta H_{0,50})$
	0,25	0,33	0,50		
ΔH	-6,94	-8,48	-12,83		
$\Delta\Delta H$				1,54	4,35
ΔG	-16,71	-18,36	-18,56		
ΔZPE	2,51	2,48	1,50		
$T\Delta S$	9,77	9,88	5,73		

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

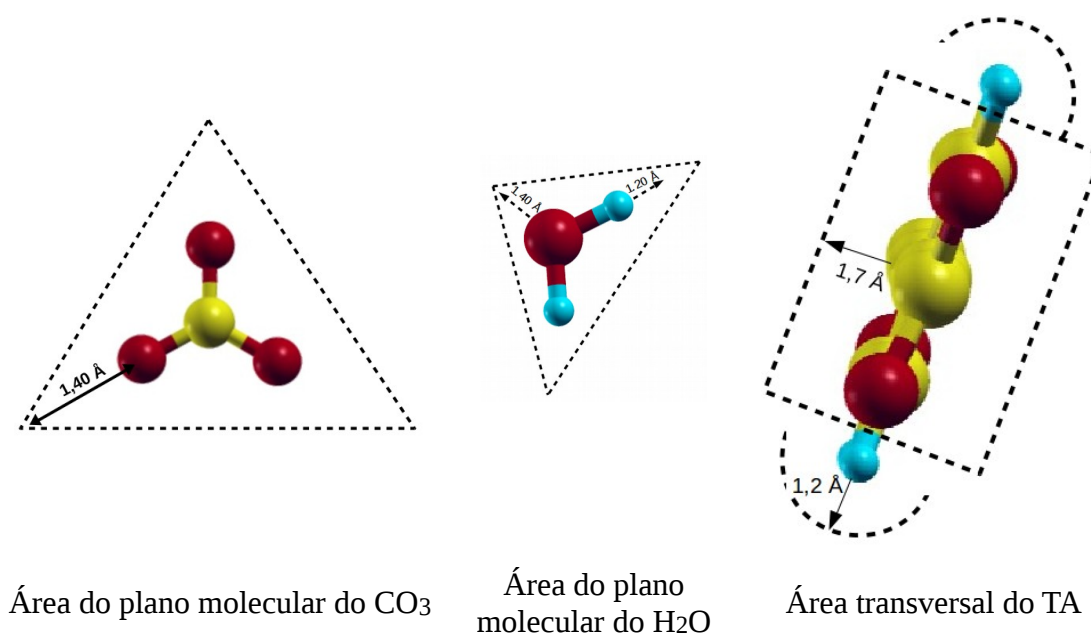
É possível inferir que os HDL com valor de ΔH mais negativo são os mais estáveis e consequentemente, os mais fáceis de serem obtidos (ALLADA, 2005). Porém, a pequena diferença nos valores de $\Delta\Delta H$ não demonstra preferência na formação de Mg-Al-TA com diferentes frações molares, sendo mais provável que a atividade relativa dos cátions e o pH da solução exerçam maior controle na composição do que a termodinâmica da fase sólida. O que não acontece com Mg-Al-CO₃, onde $(\Delta H_{0,33}-\Delta H_{0,50})$ é muito maior do que $(\Delta H_{0,25}-\Delta H_{0,33})$ e de fato, as composições mais comuns para Mg-Al-CO₃ são aquelas com $x = 0,25$ e $0,33$.

Os cálculos indicam que os valores de ΔZPE são importantes apresentando uma considerável contribuição em ΔH . O aumento da densidade de carga na lamela resulta em uma repulsão Coulombiana mais forte entre as lamelas o que aumenta o empacotamento das espécies interlamelares (NEWMAN, 1998). Este efeito é indicado pela diminuição do termo entrópico $T\Delta S$ com o aumento da fração molar. A entropia configuracional não foi considerada visto que a sua contribuição ao termo $T\Delta S$ é muito pequena e pouco significativa para a energia livre de Gibbs (ALLADA, 2005).

A obtenção de Mg-Al-TA com $x = 0,50$ é confirmada pelo cálculo termodinâmico e pode ser explicada pela forma como as espécies interlamelares estão acomodadas. Esta análise é normalmente realizada pela relação da área ocupada pelo ânion com a área da lamela tipo-brucita que contém as cargas necessárias para neutralizar a carga do ânion. Sendo a área das moléculas considerada sem restrições quanto ao movimento e não calculando a área ocupada pelas moléculas de água (XU, 2001; ARIAS, 2013).

Para melhor entender como o espaço interlamelar está organizado foram estimadas as áreas ocupadas pelo carbonato, pelo TA e pelas moléculas de água considerando-as estáticas, já que o sistema, neste trabalho, é considerado rígido. As áreas foram calculadas conforme mostrado na Figura 5.18, considerado os raios de van der Waals de 1,40 Å, 1,20 Å e 1,70 Å para o oxigênio, o hidrogênio e o carbono, respectivamente (BATSANOV, 2001).

Figura 5.18: Representação das áreas calculadas para as moléculas, carbonato, água e tereftalato.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A área das supercélulas foram calculadas a partir do parâmetro a (Tabela 5.5) e os resultados encontram-se resumidos na Tabela 5.14.

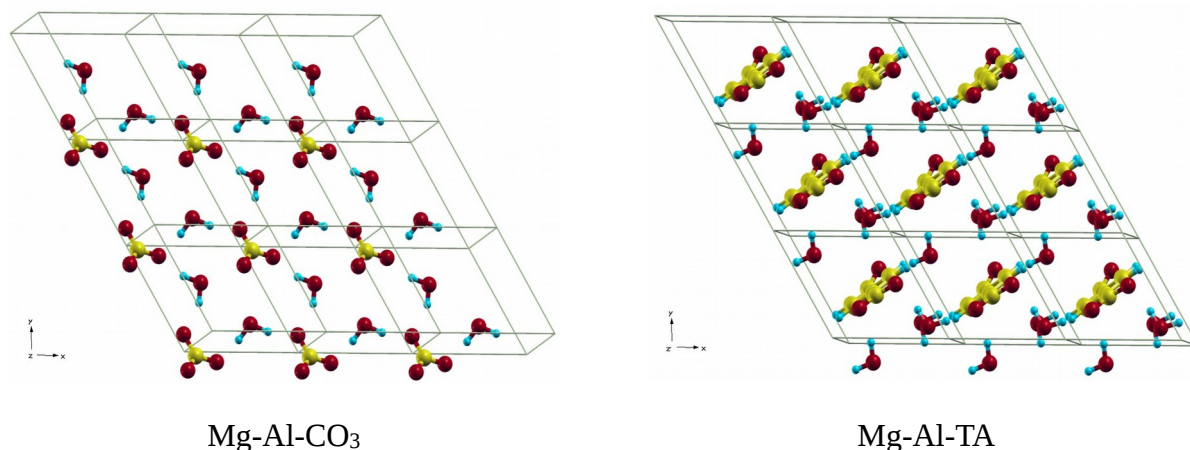
Tabela 5.14: Áreas das supercélulas com $x = 0,33$ e $x = 0,50$, das espécies interlamelares e da porcentagem da área ocupada pelas espécies interlamelares.

	Área (Å ²)	% área ocupada pelas espécies interlamelares	
		CO ₃ + H ₂ O	TA + H ₂ O
HDL-Mg-Al ($x = 0,33$)	49,00	57,33	59,65
HDL-Mg-Al ($x = 0,50$)	32,44	57,98	90,10
CO ₃	9,54		
H ₂ O	4,65		
TA	19,95		
1 CO ₃ + 4 H ₂ O	28,14		
1 CO ₃ + 2 H ₂ O	18,84		
1 TA + 2 H ₂ O	29,25		

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

A porcentagem de área ocupada pelo TA juntamente com as moléculas de água é consideravelmente maior do que a área ocupada pelo carbonato mais as moléculas de água no HDL Mg-Al $x = 0,50$. Este resultado pode ser observado na Figura 5.19, que mostra a disposição dos ânions e moléculas de água.

Figura 5.19: Disposição dos ânions e moléculas de água no Mg-Al-CO₃ e Mg-Al-TA com $x = 0,50$ no plano xy .



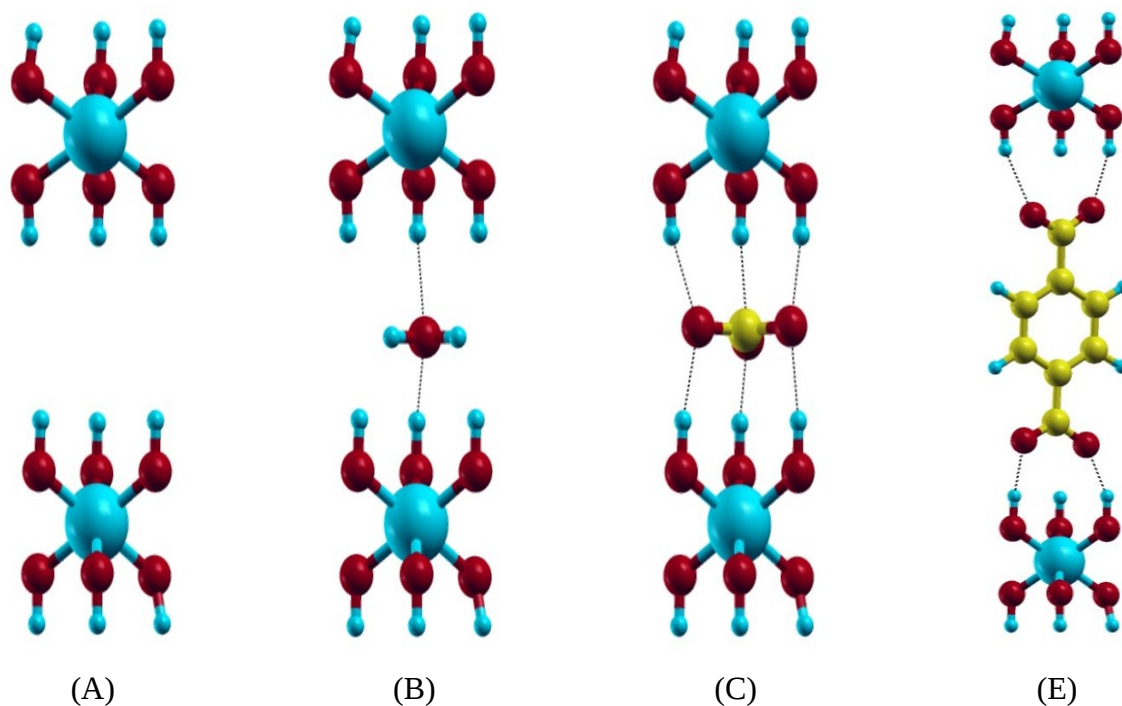
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Contudo, a análise não pode ser realizada simplesmente pelas relações das áreas calculadas visto que o domínio interlamelar é fortemente influenciado por ligações de hidrogênio. Assim, as distâncias $H \cdots Y$ são usualmente menores que a soma dos raios de van der Waals de H e Y, separadamente. Isto ocorre principalmente no caso de ligações de hidrogênio $X-H \cdots Y$, onde X e Y são fortemente eletronegativos, como por exemplo $O-H \cdots O$ (NOVOA, 2006).

Em todo caso, a partir da verificação das áreas ocupadas pelas espécies interlamelares é possível observar que todas as moléculas (TA ou CO₃²⁻ + água) podem ser acomodadas na supercélula com $x = 0,50$.

A estabilidade demonstrada pela termodinâmica pode ser compreendida pela ocupação dos sítios formados pelo alinhamento das hidroxilas da lamela tipo-brucita (Figura 5.20).

Figura 5.20: Representação de um sítio ocupado por uma vacância (A), uma molécula de água (B), um íon carbonato (C) e um íon tereftalato (E).

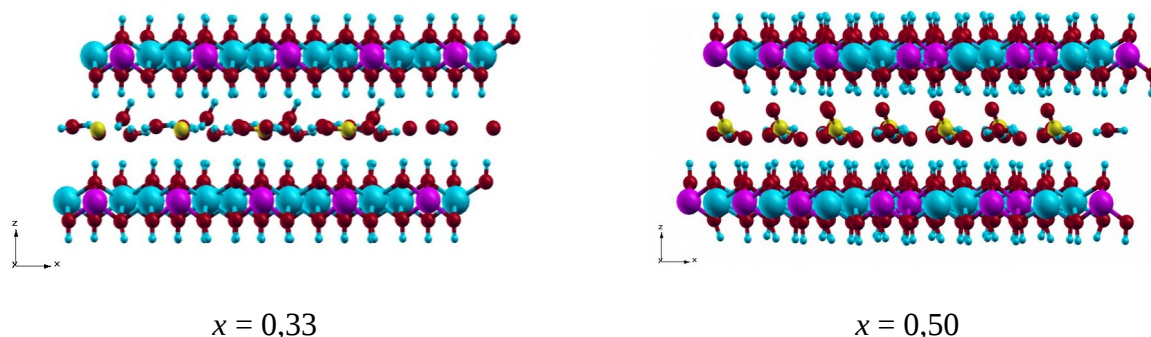


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

HDL possuem um sítio interlamelar para cada octaedro da lamela, que pode ser ocupado por uma molécula de água, um ânion ou uma vacância. Assim sendo, a supercélula com $x = 0,33$ possui 6 sítios enquanto com $x = 0,50$ apenas 4 sítios.

No Mg-Al- CO_3 com $x = 0,33$ o ânion, com o plano molecular paralelo à lamela, ocupa 3 sítios (sítio prismático), enquanto que no Mg-Al-TA o TA, perpendicular à lamela, ocupa apenas 2 sítios em cada lamela adjacente. As moléculas de água ocupam os sítios restantes. Quando a carga lamelar aumenta o carbonato sai do sítio prismático e passa para uma orientação inclinada em relação à lamela (Figura 5.21). Isso ocorre devido à concentração de carga na lamela e à acomodação das moléculas de água que deslocam o ânion. Fenômeno parecido é observado com o NO_3^- que adota uma orientação inclinada em relação à lamela, quando a fração molar aumenta (XU, 2001). Por outro lado, o ânion TA continua ocupando apenas dois sítios (Figura 5.11), e como o espaço interlamelar é maior as águas podem ser distribuídas tanto nos sítios da lamela inferior quanto da superior.

Figura 5.21: Plano xz mostrando a orientação dos ânions em relação à lamela tipo-brucita no Mg-Al-CO₃ com $x = 0,33$ e $0,50$.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Na Tabela 5.15 pode-se verificar, de forma simplificada, o número de sítios ocupados pelo ânion em cada HDL, com $x = 0,33$ e $x = 0,50$. Na Tabela 5.15, o carbonato foi considerado, no HDL $x = 0,50$, ocupando 3 sítios por ser um posicionamento preferencial, restando apenas 1 sítio para acomodar as moléculas de água. Como essas tendem a formar ligações de hidrogênio com as hidroxilas da lamela as moléculas de água “empurram” o carbonato que é deslocado de sua posição preferencial.

Como a posição mais estável do carbonato é ocupando o sítio prismático formado pelo alinhamentos de hidroxilas de lamelas adjacentes, a orientação inclinada, ocupando apenas dois sítios, passa a ser desfavorável, como demonstrado pelos cálculos termodinâmicos.

Tabela 5.15: Número de sítios por supercélula e ocupados pelas moléculas.

	Nº sítios por célula unitária	Sítios ocupados pelo CO ₃ ^{2-*}	Sítios ocupados pelo TA
HDL 0,33	6	3	2
HDL 0,50	4	3	2

*considerando o íon carbonato com o plano molecular paralelo à lamela tipo-brucita. Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

5.6 INVESTIGAÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO DO Mg^{2+} POR Zn^{2+} OU Ni^{2+}

Uma vez realizada a análise do comportamento e orientação das espécies interlamelares em compostos Mg-Al-TA, foi verificada a influência da substituição do cátion divalente na lamela tipo-brucita. A escolha do cátion M^{2+} pode causar modificações de parâmetros estruturais e de interação e conseqüentemente alteração na termodinâmica do HDL.

Para a construção dos HDL *M*-Al-TA, onde *M* = Zn ou Ni, foi realizada uma simples substituição dos cátions Mg^{2+} por Zn^{2+} ou Ni^{2+} nas estruturas Mg-Al-TA com diferentes frações molares, e em seguida os sistemas foram otimizados, permitindo o relaxamento tanto dos parâmetros da caixa como das posições atômicas. Nesta análise, o Mg^{2+} foi substituído por Zn^{2+} ou Ni^{2+} . Estes cátions foram escolhidos por serem dois cátions comumente reportados na literatura, além disso, o níquel é um cátion de interesse na formação de óxidos mistos obtidos a partir de HDL utilizados em catálise.

Os valores apresentados nas Tabelas 5.15-5.17 mostram uma diminuição dos parâmetros *a* e *c*, juntamente com as distâncias e ângulo das ligações na seguinte ordem $Zn^{2+} > Mg^{2+} > Ni^{2+}$, devido à diminuição do raio iônico nesta sequência. A partir das medidas dos comprimentos da distância de ligação [M-OH] da lamela tipo-brucita podemos inferir que a força de ligação [Ni-OH] > [Mg-OH] > [Zn-OH].

Contudo, os ângulos HO-M-OH e os valores das cargas de Bader calculadas não seguem a mesma tendência dos raios iônicos. Cálculos de DFT utilizando funcionais híbridos em *M*-Al-Cl com diferentes cátions divalentes (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+}) demonstraram uma maior estabilidade quando $M^{2+} = Ni^{2+}$, Mg^{2+} e Zn^{2+} . Segundo o autor, a estrutura eletrônica dos diferentes cátions estudados tem um papel mais significativo nas propriedades estruturais e estabilidade relativa do que o tamanho do seu raio iônico (YAN, 2009). Desta forma, não é possível fazer uma comparação direta de cátions com camada aberta (Ni) e camada fechada (Mg, Zn). Dentre os cátions estudados por Yan (2009) a combinação Ni-Al é a mais estável dentre os modelos contendo cátions com camada aberta (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) e, dentre aqueles contendo cátions com camada fechada (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+}) o Mg-Al e o Zn-Al aparecem como os mais estáveis. Estes resultados são consistentes com resultados experimentais (YAN, 2009).

Tabela 5.16: Parâmetros geométricos e cargas calculadas pelo critério de Bader do *M-Al-TA* com $x = 0,33$.

	Mg-Al-TA	Zn-Al-TA	Ni-Al-TA
c/Å	44,03	44,21(43,36 exp. ^a)	43,99 (42,2 exp. ^b)
a/Å	3,07	3,09 (3,05 exp. ^a)	3,03 (3,01 exp. ^b)
[M-OH]/Å	2,09	2,12	2,07
HO-M-OH/°	98,98	98,67	99,15
[Al-Al]/Å	5,31	5,35	5,24
Raio iônico, M /Å	0,72	0,74	0,69
Carga do M/e	1,75	1,35	1,26
Carga O (lamela)/e	-1,96	-1,83	-1,80

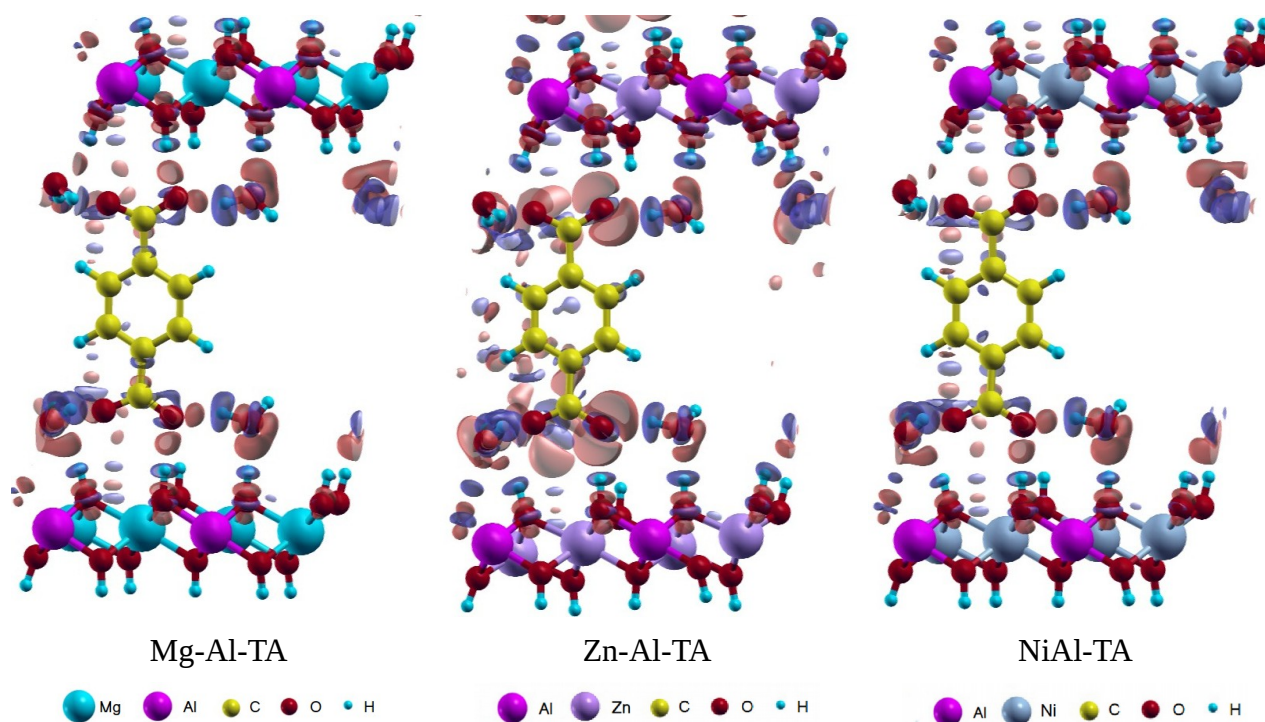
^a BENITO(2009). ^b ARIAS (2013). Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

De forma geral, na Tabela 5.16 a medida que o cátion divalente tem sua carga positiva aumentada o oxigênio da hidroxila da lamela tipo-brucita tem a carga eletrônica diminuída, mostrando que os sítios básicos ativos gerados pelas hidroxilas da lamela são afetados pela composição da lamela. As cargas dos átomos de oxigênio do TA e das moléculas de água não sofrem alteração nos três modelos contendo diferentes cátions divalentes, indicando que a natureza dos cátions divalentes estudados não causa modificação na carga eletrônica das espécies interlamelares.

A diferença de densidade de carga foi calculada pela equação

$$\Delta\rho = \rho[\text{M-Al-TA}] - \rho[\text{H}_2\text{O}] - \rho[\text{TA}] - \rho[\text{lamela}] \quad .$$

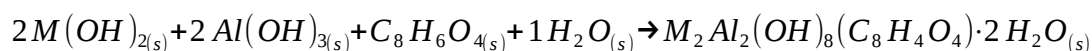
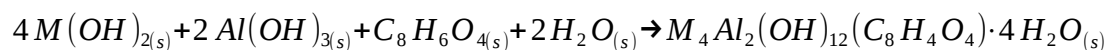
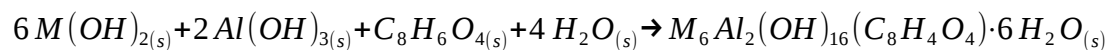
Figura 5.22: Diferença de densidade de carga resultante da substituição do Mg por Zn ou Ni



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Na Figura 5.22 a interação entre as hidroxilas da lamela e o ânion é maior no Zn-Al-TA enquanto a interação das hidroxilas da lamela com as moléculas de água é maior nos Mg-Al-TA e Ni-Al-TA. Independente do cátion divalente utilizado as interações das espécies interlamelares entre si não sofrem grandes modificações.

Quanto à formação das estruturas *M*-Al-TA foram calculadas a partir dos componentes na fase sólida segundo as equações abaixo:



onde $M = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ e Ni^{2+} .

Os hidróxidos dos metais estudados foram construídos a partir das estruturas da brucita, wulfingita (JACOBS, 2005) e teofrastita (ANTONI, 1997).

Mesmo sem considerar a energia de ponto zero e o termo $T\Delta S$ foi possível inferir a respeito da ocorrência destes sistemas de acordo com a energia eletrônica DFT. De fato, experimentalmente estas estruturas são facilmente sintetizadas (KUKKADAPU, 1997 ; KOOLI, 1996 ; BENITO, 2010 ; ARIAS, 2013). Somente para o sistema Zn-Al-TA com $x = 0,25$ não foi possível fazer esta afirmação usando as energias eletrônicas para formação dos *M-Al-TA* mostradas na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Energia eletrônica de formação *M-Al-TA* em kJ/mol a 0 (zero) K.

<i>x</i>	0,25	0,33	0,50
Mg-Al-TA	-12,47	-14,96	-16,67
Zn-Al-TA	-1,05	-6,56	-8,01
Ni-Al-TA	-27,17	-56,84	-52,77

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho foram apresentados cálculos *ab initio* baseados em DFT com condições periódicas de contorno de HDL de composição Mg-Al-TA e Mg-Al-CO₃ nas frações molares de 0,25, 0,33 e 0,50.

O objetivo principal desta tese foi compreender a formação de Mg-Al-TA com $x > 0,33$, visto que a síntese de HDL com elevada fração molar dificilmente é alcançada quando o contra-íon é o carbonato. Para alcançar o objetivo proposto o conhecimento estrutural dos modelos utilizados e das interações envolvidas são fundamentais.

Todos os modelos dos HDL aqui apresentados foram construídos a partir de uma supercélula reduzida, composto de apenas uma lamela e um espaço interlamelar, capaz de descrever bem a estrutura lamelar, o comportamento dos ânions e das moléculas de água intercalados e reproduzir adequadamente o politipismo do material. Os parâmetros de rede a e c para todos os modelos construídos apresentam bom acordo com dados experimentais, com erro inferior a 3%.

De acordo com os resultados obtidos pelo mapeamento angular do íon tereftalato, juntamente com o cálculo de RMN de carbono ¹³C, foi possível indicar as posições mais favoráveis do TA nas estruturas com diferentes cargas lamelares. O mapeamento angular demonstrou que a menor área por carga da supercélula para o Mg-Al-TA com $x = 0,50$ restringe a movimentação do ânion gerando uma diferença na energia relativa de 12,5 kJ/mol, maior do que nas estruturas com $x = 0,25$ e $0,33$, que possuem uma supercélula com maior área. Os cálculos de diferença de densidade de carga e das principais frequências vibracionais das moléculas de água e carboxilatos do TA demonstraram uma interação mais forte das espécies interlamelares com a lamela tipo-brucita quando a carga lamelar aumenta. Especificamente, a interação da lamela é mais pronunciada com as moléculas de água do que com o ânion. As ligações de hidrogênio presentes no domínio interlamelar nos três modelos estudados foram similares, e classificadas como sendo de caráter moderado.

Estes resultados corroboram com relatos experimentais da maior estabilidade de HDL com frações molares mais elevadas.

O cálculo do ΔG de formação demonstrou que a síntese de Mg-Al-CO₃ com $x = 0,50$ não é espontânea à temperatura ambiente, ao contrário do Mg-Al-TA. Apesar da relação entre as áreas ocupadas pelos ânion e moléculas de água por carga da lamela permitirem a acomodação da

estrutura interlamelar verificou-se que existe uma competição pelos sítios das lamelas. A otimização de geometria de menor energia mostrou a preferência das moléculas de água pelos sítios próximos às hidroxilas da lamela, que no Mg-Al-CO₃ modifica o posicionamento do ânion passando a adotar um arranjo pouco estável, demonstrado pelos cálculos da energia de formação.

A simulação da reação de desidratação, considerando a perda total de moléculas de água, forneceu um excelente acordo com dados reportados pela literatura. No Mg-Al-TA desidratado, o ânion encontra-se paralelo à lamela tipo-brucita, e resulta na torção dos carboxilatos, causando uma alteração no deslocamento químico nos carbonos C(2) do TA.

A influência do cátion divalente nas espécies interlamelares foi verificada pela substituição do Mg²⁺ por Zn²⁺ ou Ni²⁺. Foram observadas diferenças nos parâmetros geométricos relacionadas à diferenças nos raios iônicos. A análise de carga de acordo com os critérios de Bader indicaram que as cargas dos átomos de oxigênio do TA e das moléculas de água não são alteradas de forma significativa pelo tipo de cátion divalente utilizado. O cálculo de diferença de densidade de carga sugere uma maior interação dos carboxilatos do TA e uma menor interação das moléculas de água com as hidroxilas da lamela no Zn-Al-TA.

A energia de formação, considerando a energia eletrônica total, indica a possibilidade de formação dos três sistemas Mg-Al-TA, Zn-Al-TA e Ni-Al-TA nas três frações molares estudadas. Somente para o Zn-Al-TA com $x = 0,25$ esta afirmação não é totalmente segura.

De forma geral, os resultados aqui apresentados colaboram de forma significativa no conhecimento do ambiente interlamelar de HDL de composição Mg-Al-TA e principalmente aqueles com $x = 0,50$, cujos dados experimentais ainda são raros na literatura. Mais especificamente foi possível cumprir com o objetivo central do trabalho e esclarecer que a formação do Mg-Al-TA com $x = 0,50$ é favorecida por fatores estruturais e energéticos.

O estudo de HDL com elevada carga lamelar abre caminho para a intercalação de diferentes ânions. O entendimento das interações entre o TA e as moléculas de água e a lamela são um passo importante para o entendimento da introdução de ânions volumosos de grande interesse em catálise e na indústria farmacêutica e de materiais.

REFERÊNCIAS

- AICKEN, M; BELL, I. S.; COVENEY, V.; JONES, W.. Simulation of Layered Double Hydroxide Intercalates. **Advanced Materials**. v. 9, p. 496-501, 1997.
- ALLADA, R. K.; NAVROTSKY, A.; BERBECO, H. T.; CASEY, W. H.. Thermochemistry and Aqueous Solubilities of Hydrotalcite-Like Solids. **Science**. v. 296, p. 721, 2002.
- ALLADA, R. K.; NAVROTSKY, A.; BOERIO-GOATES, J.. Thermochemistry of Hydrotalcite-Like Phases in the MgO-Al₂O₃-CO₂-H₂O System: A Determination of Enthalpy, Entropy, and Free energy. **American Mineralogist**. v. 90, p. 329-335, 2005.
- ALLADA, R. K.; PLESS, J. D.; NENOFF, T. M.; NAVROTSKY, A.. Thermochemistry of Hydrotalcite-like Phases Intercalated with CO₃²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, I⁻, and ReO₄⁻. **Chemistry of Materials**. v. 17, p. 2455-2459, 2005a.
- ALLADA, R. K.; PELTIER, E.; NAVROTSKY, A.; CASEY, W. H.; JOHNSON, C. A.; BERBECO, H. T.; SPARKS, D. L.. 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 Minerals**. v. 54, p. 409-4017, 2006.
- ALVIM, R. S.; BORGES Jr., ITAMAR; COSTA, D. G.; LEITÃO, A. A.. Density-Functional Theory Simulation of the Dissociative Chemisorption of Water Molecules on the MgO(001) Surface. **J. Physical Chemistry C**. v. 116. p. 738-744, 2012.
- ANTONI J., BIDEAUX R., BLADH K., NICOLS M. **Handbook of Mineralogy**. Vol. 1, 1997.
- ARIAS, S.; EON, J. G.; SAN Gil, R. A. S.; LICEA, Y. E.; PALACIO, L. A.; FARO Jr., A. C.. Synthesis and Characterization of Terephthlate-Intercalated NiAl Layered Double Hydroxides with High Al Content. **Dalton Trans.**, v. 42, p. 2048-2093, 2013.
- ARIAS, S.; EON, J. G.; SAN Gil, R. A. S.; LICEA, Y. E.; PALACIO, L. A.; FARO Jr., A. C.. Synthesis and Characterization of Terephthlate-Intercalated NiAl Layered Double Hydroxides with High Al Content. **Dalton Trans.**, v. 42, p. 2048-2093, 2013.
- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.. Layered Hydroxides Salts: Synthesis, Properties and Potential Applications. **Solid State Ionics**, v. 178, p. 1143-1162, 2007.
- ARUNAN, E.; DESIRAJU, G. R.; KLEIN, R.A.; JOANNA, S.; SCHEINER, S.; ALKORTA, I.; CLARY, D. C.; CRABTREE, R. H.; DANNENBERG, J. J.; HOBZA, P.; KJAERGAARD, H. G.; LEGON, A. C.; MENNUCCI, B.; NESBITT, D. J.. Definition of the Hydrogen Bond. **Pure Appl. Chem.**, v. 83, p. 1637-1641, 2011.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D.. Níveis eletrônicos em um potencial periódico: propriedades gerais. In: ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado Sólido**. ed. 1, São Paulo: Cengage Learning, 2011, capítulo 8, p. 141-163.

- BADER, R. F. W.; **Atoms in Molecules: a Quantum Theory**, Oxford University Press, USA, 1990.
- BASKARAN, T., CHRISTOPHER, J., AJITHKUMAR, T. G., SAKTHIVEL, A.. SBA-15 Intercalated Mg–Al Hydrotalcite: An Environmental Friendly Catalyst for Hydroisomerization of Olefin. **Applied catalysis A: General**, v. 488, p. 119-127, 2014.
- BATSANOV, S. S.. Van der Waals Radii of Elements. **Inorganic Materials**. v. 37, p. 1031-1046, 2001.
- BENITO, P.; LABAJOS, F. M.; MAFRA, L.; ROCHA, J.; RIVES, V.. Carboxylate-Intercalated Layered Double Hydroxides Aged Under Microwave-Hydrothermal Treatment. **J. Solid State Chemistry**, v. 182, p. 18-26, 2009.
- BENITO, P.; HERRERO, M.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V.. Effect of Postsynthesis Microwave-Hydrothermal Treatment on The Properties of Layered Double Hydroxides and Related Materials. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 218-227, 2010.
- BERNAL, J. D.; FOWLER, R. H.. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 1, p. 515-548, 1933.
- BLÖCHL, P. E.. Projected Augmented-Wave Method. **Physical Review B**, v. 50, p. 17953-17979, 1994.
- BRATERMAN, P. S.; XU, Z. P.; YARBERRY, F.. Layered Double Hydroxides (LDHs). In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K.. **Handbook of Layered Materials**. 1 e.d. Boca Raton: Taylor & Francis, 2004. parte II, capítulo 8, 373-474.
- BREYSSE, M.; GEANTET, C.; AFANASIEV, P.; BLANCHARD, J.; VRINAT, M.. Recent Studies on the Preparation, Activation and Design of Active Phases and Supports of Hydrotreating Catalysts. **Catalysis Today**, v. 130, p. 3-13, 2008.
- BRINDLEY, G. W. & KIKKAWA, S.. A Crystal-Chemical Study of Magnesium, Aluminum and Nickel, Aluminum Hydroxy-Perchlorates and Hydroxy-Carbonates. **Am. Mineral**, v. 64, p. 836-843, 1979.
- CADARS, S.; LAYRAC, G.; GÉRADIN, C.; DESCHAMPS, M.; YATES, J. R.; TICHIT, D.; MASSIOT, D.. Identification and Quantification of Defects in the Cation Ordering in Mg/Al Layered Double Hydroxides. **Chem. Materials**. v. 23, p. 2821-2831, 2011.
- CAPELLE, K.. A Bird's Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, p. 1318-1343, 2006.
- CARLINO, S.. The Intercalation of Carboxylic Acids Into Layered Double Hydroxides: A Critical Evaluation and Review of the Different Methods, **Solid State Ionics**, v. 98, p. 73-84, 1997.

CARRIAZO, D.; DOMINGO, C.; MARTÍNS, C.; RIVES, V.. Structural and Texture Evolution with Temperature of Layered Double Hydroxides Intercalated with Paramolybdate Anions. **Inorg. Chem.**, v. 45, p. 1243-1251, 2006.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.; **Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications**, Catalysis Today, v. 11, p. 173-301, 1991.

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

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

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

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

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

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.. Comparative Structural, Thermodynamic and Electronic Analyses of $ZnAlA^n$ Hydrotalcite-Like Compounds ($A^n = Cl^-, F^-, Br^-, OH^-, CO_3^{2-}$ or NO_3^-): An ab initio study. **Applied Clays Science**, v. 56, p. 16-22, 2012a.

COSTANTINO, U.; COSTANTINO, F.; ELISEI, F.; LATTERINI, L.; NOCCHETTI, M.. Coupling Physical Chemical Techniques with Hydrotalcite-Like Compounds to Exploit their Structural Features and New Multifunctional Hybrids with Luminescent Properties. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 13254-13269, 2013.

DAVANTÈS, A., LEFRÈVRE, G.. In Situ Real Time Infrared Spectroscopy of Sorption of (Poly)molybdate Ions into Layered Double Hydroxides. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, p. 12922-12929. 2013.

DREZDZON, M. A.. Synthesis of Isopolymetalate-Pillared Hydrotalcite via Organic-Anion-Pillared Precursors. **Inorg. Chem.**, v. 27, p. 4628-4632, 1988.

DRITS, V. A.; BOOKIN, A. S.. Crystal Structure and X-Ray Identification of Layered Double Hydroxides. In: RIVES, V. **Layered Double Hydroxides: Present and Future**. 1 e.d. New York: Nova Biomedical, 2001 cap. 2, p. 41-99.

DU, D-Y., YAN, L-K., SU, Z-M., LI, S-L., LAN, Y-Q., WANG, E-B.. Chiral Polyoxometalate-Based Materials: From Design Syntheses to Functional Applications. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 257, p. 702-717, 2013.

EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T.. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. In: MINGOS, D. M. P. **Layered Double Hydroxides: Structure and Bonding**. 1 e.d. Berlin: Springer-Verlag, 2006. v. 119, capítulo 2, p. 3-12.

FAN, G.; LI, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X.. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. **Chemical Society Review**, v. 43, p. 7040-7066, 2014.

FERREIRA Jr, A. R.; KÜÇÜKBENLİ, E.; LETÃO, A. A.; GIRONCOLI, S.. Ab initio ^{27}Al NMR Chemical Shifts and Quadrupolar Parameters for Al_2O_3 Phases and their Precursors. **Physical Review B**, v. 84, p. 235119/1-235119/9, 2011.

FERREIRA Jr, Ary Rodrigues. **Estudo Teórico da Adsorção de Siloxanos sobre Superfícies de γ -alumina**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2013.

FOGG, A. M.; DUNN, J. S.; SHYU, S-G.; CARY, D. R.; O'HARE, D.. Selective Ion-Exchange Intercalation of Isomeric Dicarboxylate Anions into the Layered Double Hydroxide $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. **Chemistry of Materials**. v. 10, p. 351-355, 1998.

FROST, R. L.; MARTENS, W.; DING, Z.; KLOPROGGE, J. T.; JOHNSON, T. E.. The Role of Water in Synthesised Hydrotalcites of Formula x and y - an Infrared Spectroscopic Study. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p. 291-302, 2003.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.. Quantum ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials. **J Phys. Condens. Mater.**, v. 21, p.395502-395521, 2009.

GIL, A.; KORILI, S. A.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M. A. Pillared Clays and Related Catalysts. In: RIVES, V. **Layered Double Hydroxides: Present and Future**. 1 e.d. New York: Nova Biomedical, 2001 cap. 12, p. 319-385.

GONZÁLEZ, M. A.; BARRIGA, P. C.. Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors **Chemical Engineering Journal**. v. 269, p. 221-228, 2015.

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.; STAMIREN, D. N.; OCONNOR, P.; BRADY, M. F.. A One-Pot Synthesis of Hybrid Organo-Layered Double Hydroxide Catalyst Precursors. **Green Chemistry**, v. 8, p. 1067-1072, 2006.

GREENWELL, H. C.; JONES, W.; RUGEN-HANKEY, S. L.; HOLLIMAN, P. J.; THOMPSON, R. L.. Efficient Synthesis of Ordered Organo-Layered Double Hydroxides. **Green Chemistry**, v. 12, p. 688–695., 2010.

HARRIS, R. K.; HODGKINSON, P.; PICKARD, C. J.; YATES, J. R.; ZORIM, V.. Chemical Shift Computations on a Crystallographic Basis: Some Reflexions and Comments. **Mag. Reson. Chem.**, v.45, p. S174-S186, 2007.

HENAO, Santiago Arias. **Hidrotalcitas NiAl como Precursores de Catalisadores para Hidrotratamento**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências, Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2012.

HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H.. A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. **Comput. Mater. Sci.**, v. 36, p. 354-360, 2006.

HINES, D. R.; SOLIN, S. A.; COSTANTINO, U.; NOCCHETTI, M.. Physical Properties of Fixed-Charge Layer Double Hydroxides. **Physical Review B**, v. 61, p. 11348, 2000.

HOFFMANN, H. C.; DEBOWSKI, M.; MÜLLER, P.; PAASCH, S.; SENKOVSKA, I.; KASKEL, S.; BRUNNER, E.. **Solid-State NMR Spectroscopy of Metal-Organic Framework Compounds (MOFs)**. *Materials*. v. 5, p. 2537-2572, 2012

HOHENBERG, P; KOHN, W.. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864-B871, 1964.

HOU, X.; BISH, D. L.; WANG, S-L.; JOHNSTON, C. T.; KIRKPATRICK, R. J.. Hydration, Expansion, Structure, and Dynamics of Layered Double Hydroxides. **American Mineralogist**. v. 88, p. 167-179, 2003.

IAN, C.; JONES, W.. Ion-exchange properties of lithium aluminium layered double hydroxides. **J. Mater. Chem.**, v. 4, p. 1737-1744, 1994.

IYI, N.; MATSUMOTO, T.; KANEKO, Y.; KITAMURA, K.. Deintercalation of Carbonate Ions from a Hydrotalcite-Like Compound: Enhanced Decarbonation Using Acid-Salt Mixed Solution. **Chem. Mater.**, v. 16 , p. 2926-2932, 2004.

IYI, N.; FUJII, K.; OKAMOTO, K.; SASAKI, T.. Factors Influencing the Hydration of Layered Double Hydroxides (LDHs) and the Appearance of an Intermediate Second Staging Phase. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 218-227, 2007.

JACOBS H.; NIEMANN A.; KOCKELMANN W.. Low temperature investigations of hydrogen bridge bonds in the hydroxides, beta-Be(OH)₂ and epsilon-Zn(OH)₂ by Raman-spectroscopy as well as X-ray and neutron diffraction. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**. v. 631, p.1247-1254, 2005.

JOBBÁGY, M.; IYI, N.. Interplay of Charge Density and Relative Humidity on the Structure of Nitrate Layered Double Hydroxides. **J. Phys. Chem. C**, v. 114 , p. 18153-18158, 2010.

- KALINICHEV, A. G.; KUMAR, P. P.; KIRKPATRICK, J..Molecular dynamics computer simulations of the effects of hydrogen bonding on the properties of layered double hydroxides intercalated with organic acids. **Philosophical Magazine**. v. 90, p. 2475-2488, 2010.
- KANEYOSHI, M.; JONES, W.. Exchange of Interlayer Terephthalate Anions from a Mg–Al Layered Double Hydroxide: Formation of Intermediate Interstratified Phases. **Chemical Physical Letters**, v. 296, p. 183-187, 1998.
- KHAN, A. I.; O'HARE, D.. Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3191-3198, 2002.
- KING, J.; JONES, W..The attempted simulation of layered double hydroxide intercalates through lattice energy minimisation **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. v. 211, p. 257-270, 1992.
- KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L.. Infrared Emission Spectroscopic Study of the Dehydroxylation of Synthetic Mg/Al and Mg/Zn/Al-Hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, v. 184, p. 61-71, 1999.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C..The Electron Density as Basic Variable: Early Attempts. In: KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C.. **A Chemist's Guide to Density-Functional Theory**. 2nd. Verlag: Wiley-VCH, 2001, cap. 3, p. 29-31.
- KOHN, W; SHAM, L. S.. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.
- KOKALJ, A.. Xcrysden – a New Program for Displaying Crystalline Structure and Electron Densities. **J. Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, p. 176-179, 1999.
- KOKALJ, A.; CAUSÁ, M.. Xcrysden (x-windows) Crystalline Structures and Densities. 2003. Disponível em :
<<http://www.xcrysden.org>>
Acesso em: 11 nov 2011.
- KOOLI, F.; RIVES, V.; ULIBARRI, M. A.. Preparation and Study of Decavanadate-Pillared Hydrotalcite-like Anionic Clays Containing Transition Metal Cations in the Layers. 1. Samples Containing Nickel-Aluminum Prepared by Anionic Exchange and Reconstruction. **Inorg. Chem.**, v. 34, p. 5114-5121, 1995.
- KOOLI, F.; CHISEM, I. C.; VUCELIC, M.; JONES, W.. Synthesis and Properties of Terephthalate and Benzoate Intercalates of Mg-Al Layered Double Hydroxides Possessing Varying Layer Charge. **Chem. Mater.**, v. 8, p. 1996-1977, 1996.
- KOVANDA, F.; MARYŠKOVÁ, Z.; KOVÁŘ, P.. Intercalation of Paracetamol Into the Hydrotalcite-Like Host. **J. Solid State Chemistry**, v. 184, p. 3329-3335, 2011.

- KOVÁŘ, P.; POSPÍŠIL, M.; NOCCHETTI, M.; ČAPKOVÁ, P.. Molecular Modeling of Layered Double Hydroxide Intercalated with Benzoate, Modeling and Experiment. **J. Mol. Model.**, v. 13, p. 937-942, 2007.
- KOZHEVNIKOV, I.. In **Catalysis by polyoxometalates**. 1 ed. John Wiley and Sons, 2002, v. 2, cap 1.
- KRESSE, G.; JOUBERT, D.. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. **Physical Review**, v.59, p. 1758-1775.
- KUKKADAPU, R. K.; WITKOWSKI, M. S.; AMONETTE, J. E.. Synthesis of a Low-Carbonate High-Charge Hydrotalcite-Like Compound at Ambient Pressure and Atmosphere. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 417-419, 1997.
- KUMAR, P. P.; KALINICHEV, A. G.; KIRKPATRICK, R. J.. Molecular Dynamics Simulation of the Energetics and Structures of Layered Double Hydroxides Intercalated with Carboxylic Acids. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 13517-13523, 2007.
- KWON, T.; TSIGDINOS, G. A.; PINNAVALA, T. J.. Pillaring of Layered Double Hydroxides (LDH's) by Polyoxometalate Anions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 110, p. 3653-3654, 1988.
- LI, E.; XU, Z. P.; RUDOLPH, V.. MgCoAl-LDH Derived Heterogeneous Catalysts for the Ethanol Transesterification of Canola Oil to Biodiesel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 42-49, 2009.
- LI, Y. H.; ADEBAJO, M. O.; KLOPROGGE, J. T.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L.. X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopic Studies of Zn-Substituted Carbohydrite-Like Compounds. **Materials Chemistry and Physics**. v. 100, p. 174-186, 2006.
- LIU, P., KENDELEWICZ, T., BROWN, G. E., J., PARKS, G. A.. Reaction of Water with MgO(100) Surfaces. Part I:: Synchrotron X-Ray Photoemission Studies of Low-Defect Surfaces. **Surface Science**, v. 412-413, p. 287-314, 1998.
- LIU, P.; WANG, H.; FENG, Z.; YING, P.; LI, C.. Direct Immobilization of Self-Assembled Polyoxometalate Catalyst in Layered Double Hydroxide for Heterogeneous Epoxidation of Olefins. **J. Catalysis**, v. 256, p. 345-348, 2008.
- LIU, P.; WANG, C.; LI, C.. Epoxidation of Allylic Alcohols on Self-Assembled Polyoxometalates Hosted in Layered Double Hydroxides with Aqueous H₂O₂ as Oxidant. **J. Catalysis**, v. 262, p. 159-168, 2009.
- LYNCH, J.; CLAUSE, O.; REBOURS, B.; BELLOTTO, M.. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides. **J. Phys. Chem.** v. 100, p. 8535-8542. 1996.
- MA, X.; SAKANISHI, K.; MACHIDA, I.. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 33, p. 218-222, 1994.

MALHERBE, F.; FORANO, C.; BESSE, J. P.. Structural Aspects and Thermal Properties of Takovite-Like Layered Double Hydroxides Pillared with Chromium Oxo-Anions. **J. Materials Science Letters**, v. 18, p. 1217-1219, 1999.

MAO, G. ; TSUJI, M. ; TAMAURA, Y.. Hydrotalcites with an Extended Al³⁺ - Substitution: Synthesis, Simultaneous TG-DTA-MS Study, and their CO₂ Adsorption Behaviors. **Clays and Clay Minerals**. v. 41, p. 731-737, 1993.

MAXWELL, R. S.; KUKKADAPU, R. K.; AMONETTE, J. E.; CHO, H.. 2H Solid-State NMR Investigation of Terephthalate Dynamics and Orientation in Mixed-Anion Hydrotalcite-Like Compounds. **J. Phys. Chem.**, v. 103, p. 5197-5203, 1999.

MERCURY, L.; VIEILLARD, P.; TARDY, Y.. Thermodynamics of ice polymorphs and 'ice-like' water in hydrates and hydroxides. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 161-181, 2001.

MIRANDA, L. D. L., BELLATO, C. R., FONTES, M. P. F., ALMEIDA, M. F., MILAGRES, J. L., MINIM, L. A.. Preparation and Evaluation of Hydrotalcite-iron Oxide Magnetic Organocomposite Intercalated with Surfactants for Cationic Methylene Blue Dye Removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 88-97, 2014.

MIYATA, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. **Clays and Clay Minerals**. v. 31, p. 305-311, 1983.

MOCHIDA, I.; SAKANISHI, K.; MA, X.; NAGAO, S.; ISODA, T.. Deep Hydrodesulfurization of Diesel Fuel: Design of Reaction Process and Catalysts. **Catalysis Today**, v. 29, p. 185-189, 1996.

MOCHIZUKI, T.; ITOU, H.; TOBA, M.; MIKI, Y.; YOSHIMURA, Y.. Effects of Acidic Properties on the Catalytic Performance of CoMo Sulfide Catalysts in Selective Hydrodesulfurization of Gasoline Fractions. **Energy and Fuels**, v. 22, p. 1456-1462, 2008.

MONKHORST, H. J; PACK, J. D.. Special Points for Brillouin-zone integrations, **Phys. Rev B**, v. 14, p. 5188-5192, 1976.

NAHDI, K.; ROUQUEROL, F.; AYADI, M. T.. Mg(OH)₂ Dehydroxylation: A Kinetic Study by Controlled Rate Thermal Analysis (CRTA). **Solid State Sciences**. v. 11, p. 1028-1034, 2009.

NAKAYAMA, H.; HATAKEYAMA, A.; TSUHAKO, M.. Encapsulation of Nucleotides and DNA Into Mg–Al Layered Double Hydroxide. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 393, p. 104-111, 2010.

NEWMAN, S. P. ; KOOLI, S. P. ; WILLIAMS, S. J. ; COVENEY, P. V. ; JONES, W.. Interlayer Arrangement of Hydrated MgAl Layered Double Hydroxides Containing Guest Terephthalate Anions: Comparison of Simulation and Measurement. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 6710-6719, 1998.

NIJS, H.; DE BOCK, M.; VANSANT, E. F.. Comparative Study of the Synthesis and Properties of Polyoxometalate Pillared Layered Double Hydroxides (POM-LDHs). **J. of Porous Materials**, v. 6, p. 101-110, 1999.

NISHIMURA, S., TAKAGAKI, A., EBITANI, K.. Characterization, Synthesis and Catalysis of Hydrotalcite-Related Materials for Highly Efficient Materials Transformations. **Green Chem.**, v. 15, p. 2026–2042, 2013.

NOVOA, J. J.; MOTA, F.; D'ORIA, E.. The nature of the C-H---X intermolecular interactions in molecular crystals. A theoretical perspective. In: J. C. SLAWOMIR. Hydrogen Bonding – New Insights. Netherlands, Spinger. 2006, capítulo. 5, p. 203.

OMWONA, S.; CHEN, W. TSUNASHIMA, R.; SONG, Y-F.. Recent Advances on Polyoxometalates Intercalated Layered Double Hydroxides: From Synthetic Approaches to Functional Material Applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 258-259, p. 58-71, 2014.

PALLISTER, P. J.; MOUDRAKOVSKI, I. L. RIPMEESTER, J. A.. Mg-25 ultra-high field solid state NMR spectroscopy and first principles calculations of magnesium compounds. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, p. 11487-11500, 2009.

PANICH, A. M.; SHAMES, A. I.; VIETH, H.-M.; OSAWA, E.; TAKAHASHI, M. AND VUL, A. YA.. **Nuclear Magnetic Resonance Study of Ultrananocrystalline Diamonds**. The European Physical Journal B. v. 52, p. 397-402, 2006.

PAVEL, O. D.; COJOCARU, B.; ANGELESCU, E.; PÂRVULESCU, V. I.. The activity of yttrium-modified Mg,Al hydrotalcites in the epoxidation of styrene with hydrogen peroxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 403, p. 83-90, 2011.

PAVLOVIC, I., BARRIGA, C., HERMOSÍN, M. C., CORNEJO, J., ULIBARRI, M. A. Adsorption of Acidic Pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on Calcined Hydrotalcite. **Applied Clay Science**. v. 30, p. 125-133, 2005.

PAYNE, M. C; TETER, M. P; ALLAN, D. C; ARIAS, T. A; JOANNOPOULOS, J. D.. Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. **Rev. Mod. Phys.**, v. 64, p. 1045-1097, 1992.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A.. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, p. 5048-5079, 1981.

PERDEW, J. P; WANG, Y.. Accurate and Simple Analytic Representation of the electron-Gas Correlation Energy. **Phys. Rev. B**, v. 45, p. 13244-13249, 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.. Generalize Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

- PESIC, L.; SALIPUROVIC, S.; MARKOVIC, V.; VUCELIC, D.; KAGUNYA, W.; JONES, W.. Thermal Characteristics of a Synthetic Hydrotalcite-like Material. **J. Mater. Chem.**, v. 2, p. 1069-1073, 1992.
- PICKARD, C. J., MAURI, F.. All-Electron Magnetic Response with Pseudopotentials: NMR Chemical Shifts. **Phys. Rev. B**, v. 63, p. 245101, 2001.
- PISSON, J.; MOREL-DESROSIERS, N.; MOREL, J. P.; ROY, A.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUÉHO, C.; MALFREYT, P.. Tracking the Structural Dynamics of Hybrid Layered Double Hydroxides. **Chem. Mater.**, v. 23, p. 1428-1490, 2011.
- PRASANNA, S. V.; KAMATH, P. V.. Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides: Interplay between Coulombic and H-Bonding Interactions. **Ind. eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 6315-6320, 2009.
- RADHA, A. V.; KAMATH, V. ; SHIVAKUMARA, C.. Conservation of Order, Disorder, and “Crystallinity” during Anion-Exchange Reactions among layered Double Hydroxides (LDHs) of Zn with Al. **J. Phys. Chem B**. v. 111, 3411-3418, 2007.
- REINHOLDT, M. X.; BABU, P. K.; KIRKPATRICK, R. J.. Preferential Adsorption of Lower-Charge Glutamate Ions on Layered Double Hydroxides: an NMR Investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 3378-3381, 2009.
- RICHARDSON, I. G.. Clarification of Possible Ordered Distributions of Trivalent Cations in Layered Double Hydroxides and an Explanation for the Observed Variation in the Lower Solid-Solution Limit. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials**. v. B69, p. 629-633, 2013.
- RIVES, V.. Characterisation of Layered Double Hydroxides and their Decomposition Products. **Materials Chemistry and Physics**, v. 75, p. 19-25, 2002.
- RIVES, V.; DEL ARCO, M.; MARTÍN, C.. Intercalation of Drugs in Layered Double Hydroxides and their Controlled Release: A Review. **Applied Clay Science**, v. 88-89, p. 239-269, 2014.
- ROSTGAARD, CARSTEN; The Projector Augmented-wave Method, 2010. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/0910.1921> >
Acessado em: 15 abr. 2014.
- ROY, A.; FORANO, C.; BESSE, J. P.. Layerd Double Hydroxide: Synthesis and Post-Synthesis Modification. In: RIVES, V. **Layered Double Hydroxides: Present and Future**. 1 e.d. New York: Nova Biomedical, 2001 cap. 1, p. 1-39.
- SBRACCIA, CARLO; Forces, dynamics, and optimizations. Quantum-ESPRESSO HANDS -ON TUTORIAL, DEMOCRITOS – Democritos Modeling Center for Research in Atomistic Simulation, 2005.
- SEGALL, Matthew, Pseudopotentials. 2013. Disponível em:

<<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mds21/thesis/node16.html>>

Acesso em: 18 out. 2013.

SIDERIS, P. J.; NIELSEN, U. G.; GAN, Z.; GREY, C. P.. Ma/Al Ordering in Layered Double Hydroxides Revealed by Multinuclear NMR Spectroscopy. **Science**. v. 321, p. 113-115, 2008.

SIN, L. T.; RAHMAN, W.A.W.A.; RAHMAT, R. A.; SAMAD, A. A. Computational modeling and experimental infrared spectroscopy of hydrogen bonding interactions in polyvinyl alcohol–starch blends. **Polymer**. v. 51, p. 1206-1211, 2010.

ŚLEDEŻ, m.; JANCZAK, J.; KUBIAK, R.. New Crystalline Modification of Terephthalic Acid. **J. Molecular Structure**. v. 595, p. 77-82, 2001.

SMITH, E. H.. Pseudopotentials in first principles calculations with emphasis on solid state computations., Department of Materials Science and Engineering – Cornell University, 2012. Disponível em: <<http://mpdc.mae.cornell.edu/Courses/MAE715/Symposium12/EvaSmith-Paper.pdf>>
Acesso em: 30 abr. 2014.

STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J.. Introduction. In: STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J.. **Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry**. 1 e.d. England: John Wiley & Sons Ltd., 2007, cap. 1, p. 1-21.

TAYLOR, R. E.. **Setting Up 13C CP/MAS Experiments**. Concepts in Magnetic Resonance Part A. v. 22A, p. 37-49, 2004

TAYLOR, R. E.. **13C CP/MAS: Application to Glycine Experiments**. Concepts in Magnetic Resonance Part A. v. 22A, p. 79-89, 2004

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 LiAl₂(OH)₆XH₂O (X=Cl, Br): Observation of Disorder f Order Transformation in the Interlayer, **J. Phys. Chem.**, v. 111, p. 18980-18984, 2007.

TILLEY, R. J. D. Defects, modulated structures and quasicrystals. In: TILLEY, R. J. D. **Crystals and crystal Structures**. 1 ed. Cichester: John Wiley & Sons, LTD 2006. capítulo 8, p. 187-208.

TSUJI, M.; MAO, G.; YASHIDA, T.; TAMAURA, Y.. Hydrotalcites with an Extended Al³⁺-Substitution: Synthesis, Simultaneous TG-DTA-MS study, and their CO₂ adsorption behaviors, **J. Materials Research**, v. 8, p. 1137-1142, 1993.

VAISS, S. V., BERG, R. A., FERREIRA, A. R., BORGES JR, I., LEITÃO, A. A.; Theoretical study of the reaction between hf molecules and hydroxyl layers of Mg(OH)₂, **J. Phys. Chem. A**, v. 113, p. 6494–6499, 2009.

VAISS, S. V., I., B. J., LEITÃO, A. A.. Sarin Degradation Using Brucite, **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 24937–24944, 2011.

VAISS, Viviane da Silva.. **Investigação dos mecanismos de reação de H₂O, HF e sarin com hidróxidos lamelares por cálculos ab initio**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2011.

VANDERBILT, D.. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. **Phys. Rev. B**, v. 41, p. 7892-7895, 1990.

VAYSSE, C.; GUERLOU-DEMOURGUES, L.; DELMAS, C.. Thermal Evolution of Carbonate Pillared Layered Hydroxides with (Ni, L) (L) Fe, Co) Based Slabs: Grafting or Nongrafting of Carbonate Anions?. **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 6905-6913, 2002.

VUCELIC, M. MOGGRIDE, G. D.; JONES, W.. Thermal Properties of Terephthalate- and Benzoate-Intercalated LDH. **J. Phys. Chem.**, v. 99. p. 8328-8337, 1995.

WANG, S-L.; WANG, P-C.. In Situ XRD and ATR-FTIR Study on the Molecular Orientation of Interlayer Nitrate in Mg/Al-Layered Double Hydroxides in Water. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 292, p. 131-138, 2007.

WEIR, M. R. ; MOORE, J. ; KYDD, R. A.. Effects of pH and Mg:Ga Ratio on the Synthesis of Gallium-Containing Layered Double Hydroxides and Their Polyoxometalate Anion Exchanged Products. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 1686-1690, 1997.

XIAO, Y. ; THORPE, F. ; PARKINSON, J. B.. Two-dimensional Discrete Coulomb Alloy. **Physical Review B**. v. 59, p. 277-285, 1999.

XU, Z. P. ; ZENG, H. C.. Abrupt Structural Transformation in hydrotalcite-like Compounds as a Continuous Function of Nitrate Anions. **J. Phys. Chem B**. v. 105, p. 1743-1749, 2001.

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.

YATES, J. R. ; PICKARD, C. J. ; MAURI, F.. Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials. **Phys. Rev. B**. v. 76, p. 024401, 2007.

YOOSUK, B. ; TUMNANTONG, D. ; PRASASSARAKICH, P.. Amorphous Unsupported Ni–Mo Sulfide Prepared by One Step Hydrothermal Method for Phenol Hydrodeoxygenation. **Fuel**. v. 91, p. 246-252 , 2012.

YU, K. ; SCHMIDT, J. R.. Elucidating the Crystal Face- and Hydration-Dependent Catalytic Activity of Hydrotalcites in Biodiesel Production, **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 1887-1898, 2011.

ZĂVOIANU, R. ; BÎRJEGA, R. ; PAVEL, O. D. ; CRUCEANU, A. ; ALIFANTI, M.. Hydrotalcite Like Compounds with Low Mo-Loading Active Catalysts for Selective Oxidation of Cyclohexene with Hydrogen Peroxide. **Applied Catalysis A: General**. v. 286. p. 211-220, 2005.

ZHANG, F. ; XIANG, X. ; LI, F.. Layered Double Hydroxides as Catalytic Materials: Recent Development. **Catalysis Survey Asia**. v. 12, p. 253-265, 2008.

ZHANG, H. ; XU, Z. P. ; LU, G. Q. ; SMITH, S. C.. Intercalation of Sulfonate into Layered Double Hydroxide: Comparison of Simulation with Experiment, **J. Phys. Chem. C**. v. 113, p. 559-566, 2009.

ZHANG, H. ; XU, Z. P. ; LU, G. Q. ; SMITH, S. C.. Computer Modeling Study for Intercalation of Drug Heparin into Layered Double Hydroxide. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 12618-12629, 2010.

ZHANG, K.; XU, Z. P.; LU, J.; TANG, Z.Y.; ZHAO, H. J.; GOOD, D. A.; WEI, M. Q.. Potential for Layered Double Hydroxides-Based, Innovative Drug Delivery Systems, **Int. J. Mol. Sci.**, v. 15, p. 7409-7428, 2014.

ZHAO, S.; XU, J.; WEI, M.; SONG, Y-F.. Synergistic Catalysis by Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides: Oximation of Aromatic Aldehydes with Large Enhancement of Selectivity, **Green Chem.**, v. 13, p. 284-289, 2011.

ZIGAN, F.; ROTHBAUER, R.. Neutronenbeugungsmessungen am Brucit. **Neues Jahrbuch fur Mineralogie**. p. 137-143, 1967.

ANEXO: Artigo científico gerado por parte do trabalho.