

Hidróxidos Duplos Lamelares: estudo teórico da influência da posição espacial do íon carbonato no espaçamento basal.

Jackson H. Cardoso de Lima¹ (PG)*, Neubi F. Xavier Jr.² (PQ); Marcelo H. Herbst¹ (PQ) Glauco F. Bauerfeldt (PQ)¹ - jackh.c.lima@icloud.com

¹ Instituto de Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil. ² University of Surrey, England.

Palavras Chave: hidróxidos duplos lamelares, espaçamento basal, quantum expresso, química teórica.

Introdução

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são materiais formados por estruturas bidimensionais (2D), ligadas ao longo das duas dimensões (eixos 'a' e 'b'), onde interagem com uma terceira dimensão (eixo 'c'), com dimensões tridimensionais (3D)¹. Resultante dessas interações, os cristais são construídos a partir do empilhamento de várias unidades, denominadas "lamelas". Devido a carga residual positiva das lamelas, são necessárias inserções de ânions na região que fica entre as lamelas, além da hidratação do meio². O ânion mais comum para HDLs é o íon carbonato (CO_3^{2-}). Neste trabalho, o objetivo é otimizar a estrutura do HDL de Mg/Al (2:1) e avaliar a influência da posição espacial do íon CO_3^{2-} na região interlamelar e o espaçamento entre as lamelas do material. Os cálculos foram realizados através do pacote Quantum ESPRESSO³, usando a Teoria do Funcional da Densidade⁴. O funcional de correlação PBE⁵ foi adotado e pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt foram considerados para descrever os elétrons das camadas internas. Os cálculos da equação de Schrödinger⁶ foram realizados em espaço recíproco e os estados de um elétron de Kohn-Sham foram expandidos em uma base de ondas planas definidas com uma energia cinética de corte de 80 Ry e uma amostragem de pontos k de $9 \times 9 \times 3$.

Resultados e Discussão

Através da estrutura cristalográfica do HDL de Mg/Al/ CO_3^{2-} , foram adicionadas uma ou duas moléculas de água em diferentes posições, para na sequência preparar o arquivo de início dos cálculos da otimização da estrutura. Nesta primeira etapa do trabalho foram filtrados os resultados obtidos e selecionado as duas estruturas com a menor energia, seguindo com a medição do espaçamento entre as lamelas. Na Figura 1 são apresentadas as duas estruturas otimizadas e na Tabela 1 são apresentadas as medidas do espaçamento antes da otimização, denominadas Mg/Al/ CO_3^{2-} , e após os cálculos de otimização, denominadas Mg/Al/ CO_3^{2-} - OTM, sendo Mg/Al/ CO_3^{2-} - OTM.1W e Mg/Al/ CO_3^{2-} - OTM.2W para as adições de uma ou duas moléculas de água, respectivamente.

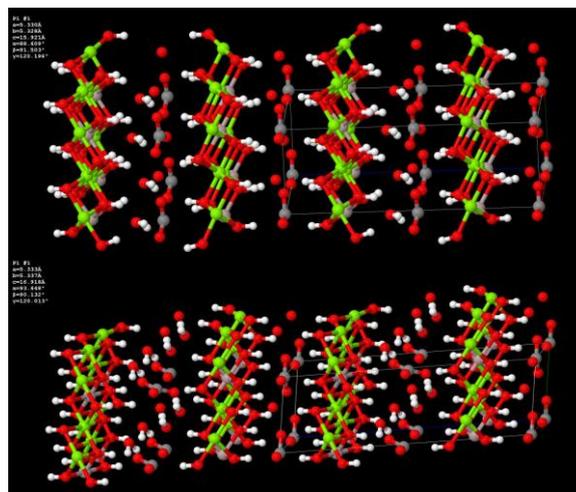


Figura 1. Estruturas dos HDLs: MgAl/ CO_3^{2-} - OTM.1W e MgAl/ CO_3^{2-} - OTM.2W.

Tabela 1. Medidas do espaçamento basal do material MgAl/ CO_3^{2-} .

Material	Espaçamento Basal (Å)
MgAl/ CO_3^{2-}	7.66 – 7.75 Å
MgAl/ CO_3^{2-} - OTM.1W	8.44 – 8.54 Å
MgAl/ CO_3^{2-} - OTM.2W	9.28 – 9.60 Å

Os resultados indicam que após a inserção de uma ou duas moléculas de água, houve um aumento de até 0.79 Å e 1.85 Å da distância entre as lamelas.

Conclusões

Através dos resultados obtidos fica evidente que após a inserção das moléculas de água, houve uma reconfiguração das posições dos íons carbonatos adjacentes. Como consequência houve um aumento do espaçamento basal. Em andamento, novas configurações de moléculas de água estão sendo realizadas, para avaliar o impacto delas no espaçamento basal.

Agradecimentos

À Capes e SDumont.

¹ Ray, S. S. & Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1539.

² Ravena, R. R. A. *Universidade Federal Do Paraná*, **2018**.

³ Giannozzi, P. et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, 21, 395502.

⁴ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.

⁵ Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9982.

⁶ Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B*, **1976**, 13, 5188.