



**UNICAMP**

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Química**

Departamento de Físico-Química

# **Dinâmica Molecular de Zeólitos com Matriz Flexível**

**Tatiana Mello da Costa Faro**

Dissertação de Mestrado

**Orientador: Prof. Dr. Munir Salomão Skaf**

Departamento de Físico-Química

Universidade Estadual de Campinas

**Co-orientador: Prof. Dr. Vitor Rafael Coluci**

Faculdade de Tecnologia

Universidade Estadual de Campinas

Campinas, SP

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP

F238d Faro, Tatiana Mello da Costa.  
Dinâmica molecular de zeólitos com matriz flexível /  
Tatiana Mello da Costa Faro. -- Campinas, SP: [s.n],  
2011.

Orientador: Prof. Dr. Munir Salomão Skaf.  
Coorientador: Vitor Rafael Coluci

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Dinâmica molecular. 2. Zeólitos. 3. Química  
teórica. I. Skaf, Munir Salomão. II. Coluci, Vitor Rafael.  
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de  
Química. IV. Título.

**Título em inglês:** Molecular dynamics of zeolites with a flexible framework

**Palavras-chaves em inglês:** Molecular dynamics, Zeolites, Theoretical chemistry

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Munir Salomão Skaf (orientador), Prof. Dr. Rogério Custódio (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu (FEQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 21/02/2011



*“And in the end  
the love you take  
is equal to the love you make.”*

*Lennon/McCartney*



## Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus e a todos os amigos espirituais que me acompanham nessa minha jornada.

Em especial, agradeço à minha mãe, por todo amor, por todos os conselhos e por continuar junto comigo, mesmo eu não conseguindo mais vê-la. Agradeço também ao meu pai, que cuida e sempre cuidou muito bem de mim. Amo muito vocês!

Agradeço ao Munir pela orientação e por tudo que me ensinou nesses anos. Obrigada por ter me aceitado no seu grupo (apesar da minha insistência em estudar materiais inorgânicos em vez de proteínas ou qualquer outra coisa *bio*) e por ter me aberto as portas para o mundo da Dinâmica Molecular. Você me mostrou que eu posso ser feliz na química mesmo sem gostar de laboratório, muito obrigada por isso!

Agradeço também ao Vitor por toda a ajuda ao longo desses dois anos do meu mestrado.

Agradeço a todos os membros atuais do grupo: Clarisse, Denise (obrigada por me deixar rodar simulações na sua máquina!), Érica (obrigada por tirar sempre as minhas dúvidas e por ter me deixado usar seu computador para as simulações!), Ivana, Jorge (obrigada por todas as cirurgias de emergência nas quais você ressuscitou meu computador!), Júlio, Lucas, Melina, Paulo (obrigada por todas as sugestões!), Rodrigo e Thiago (obrigada pela discussão sobre espectros de infravermelho!). Agradeço também ao pessoal que não está mais no grupo: Anders (aprendi muito sobre linux e computadores com você, tack!), Carol (sua ajuda foi fundamental durante a minha ic, muito obrigada!), Karen (os meus almoços não foram mais os mesmos depois que você foi embora!), Leandro e Lucimara (obrigada pela troca de ideias sobre as simulações de zeólitos e por todos os programas que eu herdei de você!). E também aos amigos do corredor: Douglas, Lívia, Samuel e Susan. Obrigada a todos pelas conversas, dicas, ajudas

em prévias e pelos momentos de descontração.

Agradeço aos meus amigos da UNICAMP: Bruna (obrigada por ter ido atrás de um anúncio para alunos de ic interessados em trabalhar com biofísica/bioquímica molecular em 2006!), Camis, Carol, Helton, Leandro, Marcelo (obrigada pelo modelo da cavidade sodalita!), Nath, Patty, Tiago “Puro Osso” e Valeska. Esses seis anos em Campinas não teriam tido graça se não fosse por vocês!

Agradeço também às minhas amigas de Sorocaba: Bia, Cinthia, Damaris, Márcia, Márilem, Pri, Rafa, Raquel, Stefânia e Tatima. Vocês são muito importantes para mim!

Agradeço a todos os professores que me ajudaram a aprender tudo que eu sei hoje. Gostaria de agradecer principalmente à Bel Felisberti e ao Pedro Vazquez por tudo que me ensinaram sobre físico-química. Gostaria também de agradecer em especial a dois professores da época de escola: Sérgio (o “culpado” por eu ter escolhido cursar química na graduação) e Pereira (admiro muito a sua dedicação pelo que você faz).

Agradeço aos professores Pedro Volpe e Rogério Custódio por todas as sugestões que me deram na minha qualificação.

Agradeço ao Instituto de Química da UNICAMP pela infraestrutura disponibilizada para a realização do trabalho.

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro.

## Curriculum Vitae

### Informações pessoais:

Nome: Tatiana Mello da Costa Faro

Data de Nascimento: 03/09/1987.

### Formação Universitária:

Bacharelado em química, Universidade Estadual de Campinas, 2005-2008.

### Mestrado:

Dinâmica Molecular de Zeólitos com Matriz Flexível

Orientador: Munir Salomão Skaf (IQ - UNICAMP)

Co-orientador: Vitor Rafael Coluci (FT - UNICAMP)

Instituição: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Ingresso: 03/2009; Defesa: 21/02/2011

### Prêmios e Distinções:

1. Prêmio Lavoisier - Melhor aluno do curso de Bacharelado em Química do período 2005 - 2008, Conselho Regional de Química - IV Região, 2009.
2. Medalha de Prata na Olimpíada Paulista de Química, Associação Brasileira de Química, 2004.
3. Certificate of Proficiency in English, The University of Michigan, 2003.

### Iniciação Científica:

08/2007 – 12/2008: Introdução à Dinâmica Molecular de Zeólitos. Orientador: Prof. Dr. Munir S. Skaf. Instituição: UNICAMP. Bolsa: CNPq.

**Artigo Publicado:**

T. M. C. Faro, G. P. Thim, M. S. Skaf, J. Chem. Phys., 132, 114509 (2010).

**Trabalhos Apresentados em Congressos:**

1. Tatiana M. C. Faro, Gilmar P. Thim, Munir S. Skaf, "Estudo do Íon Al<sup>3+</sup> em Água por Simulações de Dinâmica Molecular", XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2009, Poços de Caldas / MG. Livro de Resumos do XV SBQT, 2009.
2. Tatiana M. C. Faro, Munir S. Skaf, "Introdução à Dinâmica Molecular de Zeólitos", XVII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2009, Campinas / SP. Caderno de Resumos do XVII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2009.
3. Tatiana M. C. Faro, Munir S. Skaf, "Introdução à Dinâmica Molecular de Zeólitos", XVI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2008, Campinas / SP. Caderno de Resumos do XVI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2008.

**Disciplinas de Pós-Graduação Cursadas:**

1. 2S/2009: QP 433 – Mecânica Estatística  
Ministrado por: Prof. Dr. Munir S. Skaf; Conceito A.
2. 2S/2009: QP 125 – Introdução à Termodinâmica e à Cinética  
Ministrado por: Prof. Dr. Munir S. Skaf; Conceito A.
3. 1S/2009: QP 124 – Introdução à Química Quântica e à Espectroscopia  
Ministrado por: Prof. Dr. Pedro A. M. Vazquez; Conceito A.

**Curso extracurricular:**

1. Enzimas - Catalisadores Naturais em Síntese Orgânica. XII Disciplina Intersemestral, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil. Carga horária: 30h. 2008

## Resumo

Zeólitos são aluminossilicatos cuja estrutura consiste em tetraedros  $TO_4$  (com  $T=Si,Al$ ) que compartilham todos os seus vértices com os tetraedros vizinhos, formando uma rede tridimensional altamente porosa e de baixa densidade. A substituição de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  na matriz zeolítica leva à formação de uma carga total negativa, contrabalanceada pela presença de *cátions trocáveis* no material. Os zeólitos são objetos de estudo importantes por serem muito usados na indústria como peneiras moleculares, trocadores iônicos e catalisadores. A localização dos cátions trocáveis nos sítios cristalográficos de um zeólito e a identidade desses cátions são fatores que governam a adsorção de gases e outras moléculas pequenas no zeólito e o comportamento catalítico dos zeólitos. Embora várias técnicas experimentais sejam usadas para caracterizar tais cátions, é comum ocorrerem situações nas quais alguns dos cátions trocáveis não conseguem ser localizados com exatidão pelos métodos experimentais; nesses casos, estudos computacionais por simulações de Dinâmica Molecular (DM) são bastante úteis para ajudar a elucidar o posicionamento dos cátions trocáveis na estrutura zeolítica e as suas respectivas mobilidades. Neste trabalho, realizamos simulações de Dinâmica Molecular dos zeólitos NaX e BaX na aproximação da matriz rígida e considerando a vibração dos átomos da matriz com o objetivo de analisar a influência da vibração da matriz zeolítica na determinação de diversas propriedades do sistema, como o posicionamento dos cátions trocáveis e o espectro de absorção desses cátions na região do infravermelho longínquo. O zeólito NaX foi escolhido por ser o precursor de quase todos os outros zeólitos do tipo X, havendo assim muitos estudos experimentais sobre ele na literatura; já o zeólito BaX é importante pois as faujasitas de bário são usadas na indústria em processos de separação de moléculas aromáticas, como os xilenos.



## Abstract

Zeolites are aluminosilicates whose structure consists of  $\text{TO}_4$  tetrahedra (with  $T=\text{Si,Al}$ ) that share all its corners with the neighboring tetrahedra, thus forming a three-dimensional network highly porous and with a low density. The substitution of  $\text{Si}^{4+}$  with  $\text{Al}^{3+}$  in the zeolitic matrix leads to the generation of a net negative charge, balanced by the presence of *exchangeable cations* in the material. Zeolites are important objects of study because they are used industrially as molecular sieves, ion exchangers and catalysts. The location the exchangeable cations in the zeolite crystallographic sites and the identity of these cations are factors that govern the adsorption of gases and other small molecules in the zeolite and the catalytic behavior of the zeolite. Although many experimental techniques are used to characterize those cations, there are situations in which some of the exchangeable cations can not be located accurately by experimental methods; in these cases, computational studies by Molecular Dynamics (MD) simulations are very useful to help elucidate the location of the exchangeable cations in the zeolitic structure and its respective mobilities. In this work, we carried out molecular dynamics simulations of the zeolites NaX and BaX in the rigid matrix approximation and considering the vibration of the matrix atoms with the intention to analyze the influence of the vibration of the zeolitic matrix in the determination of several properties of the system, such as the location of the exchangeable cations and the absorption spectra of these cations in the far infrared region. Zeolite NaX was chosen because it is the precursor of almost all other type-X zeolites, so there are many experimental studies about it in the literature; zeolite BaX is important because barium faujasites are used in the industry in the separation process of aromatic molecules, such as xylenes.



# Índice

Lista de Abreviaturas	xiii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Figuras	xv
1 Introdução	1
1.1 NaX.....	12
1.2 BaX.....	13
1.3 Simulações de Dinâmica Molecular de zeólitos.....	15
2 Metodologia	18
2.1 Dinâmica Molecular .....	18
2.1.1 Algoritmos de integração.....	20
2.1.2 Campos de força.....	21
2.1.3 Condições periódicas de contorno, convenção da imagem mínima e soma de Ewald.....	25
2.2 Simulated Annealing.....	28
2.3 Detalhes das simulações.....	29
3 Simulações do zeólito NaX	33
3.1 Classificação dos cátions e ocupação dos sítios cristalográficos.....	33
3.2 Distâncias entre os cátions Na <sup>+</sup> e os oxigênios da matriz zeolítica.....	38
3.3 Tempos de residência dos cátions Na <sup>+</sup> em seus sítios cristalográficos.....	43
3.4 Propriedades espectroscópicas.....	49
3.4.1 Espectro de infravermelho longínquo dos cátions Na <sup>+</sup> .....	49
3.4.1.1 Função de correlação de velocidades .....	49
3.4.1.2 Função de correlação da corrente iônica.....	61

3.4.2 Espectro de infravermelho da matriz zeolítica.....	64
4 Simulações do zeólito BaX	67
4.1 Classificação dos cátions e ocupação dos sítios cristalográficos.....	67
4.2. Distâncias entre os cátions Ba <sup>2+</sup> e os oxigênios da matriz zeolítica.....	72
4.3 Tempos de residência dos cátions Ba <sup>2+</sup> em seus sítios cristalográficos.....	74
4.4 Propriedades espectroscópicas.....	77
4.4.1 Espectro de infravermelho longínquo dos cátions Ba <sup>2+</sup> .....	77
4.4.1.1 Função de correlação de velocidades.....	77
4.4.1.2 Função de correlação da corrente iônica.....	83
4.4.2 Espectro de infravermelho da matriz zeolítica.....	85
5 Conclusões	89
5.1 Perspectivas.....	91

## Lista de Abreviaturas

DL_POLY	Daresbury Laboratory Polyatomic Simulator
DM	Dinâmica Molecular
FCCI	Função de Correlação da Corrente Iônica
FCV	Função de Correlação de Velocidades
LSX	Low Silica X
PET	Politereftalato de etileno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SA	Simulated Annealing
SBU	Secondary Building Unit
VMD	Visual Molecular Dynamics



## Lista de Tabelas

2.1. Cargas atômicas utilizadas nas simulações. ....	32
2.2. Parâmetros do potencial de Buckingham utilizados nas simulações. ....	32
2.3. Parâmetros do potencial de 3 corpos utilizados nas simulações. ....	32
3.1. Ocupações dos sítios cristalográficos para as simulações do zeólito NaX. ...	38
3.2. Distâncias Na <sup>+</sup> – O (em Å) do zeólito NaX. ....	41
3.3. Tempo de residência (em ps) dos cátions Na <sup>+</sup> nos sítios cristalográficos. ....	48
3.4. Bandas do espectro de infravermelho longínquo do zeólito NaX com a matriz rígida e suas respectivas atribuições. ....	56
3.5. Bandas do espectro de infravermelho longínquo do zeólito NaX com a matriz flexível e suas respectivas atribuições. ....	60
3.6. Bandas do espectro de infravermelho longínquo (em cm <sup>-1</sup> ) do zeólito NaX com a matriz flexível obtidas a partir das transformadas de Fourier da função de correlação de velocidades e da função de correlação da corrente iônica. ....	63
3.7. Bandas do espectro de infravermelho do zeólito NaX relativas à vibração da matriz zeolítica e suas respectivas atribuições. ....	66
4.1. Ocupações dos sítios cristalográficos para as simulações do zeólito BaX. ...	70
4.2. Distâncias Ba <sup>2+</sup> – O (em Å) do zeólito BaX. ....	74
4.3. Bandas do espectro de infravermelho longínquo do zeólito BaX com a matriz rígida e suas respectivas atribuições. ....	81
4.4. Bandas do espectro de infravermelho longínquo do zeólito BaX com a matriz flexível e suas respectivas atribuições. ....	82
4.5. Bandas do espectro de infravermelho longínquo (em cm <sup>-1</sup> ) do zeólito BaX com a matriz flexível obtidas a partir das transformadas de Fourier da função de correlação de velocidades e da função de correlação da corrente iônica. ....	85
4.6. Bandas do espectro de infravermelho do zeólito BaX relativas à vibração da matriz zeolítica e suas respectivas atribuições. ....	87



## Lista de Figuras

1.1. Unidades secundárias de construção. ....	2
1.2. Representações da cavidade $\beta$ . ....	3
1.3. Estruturas de zeólitos formadas pela cavidade $\beta$ : (a) Sodalita, (b) zeólito A e (c) faujasita. ....	4
1.4. Estrutura da faujasita, destacando-se os possíveis sítios cristalográficos dos cátions trocáveis. ....	6
1.5. Estrutura dos zeólitos X e Y. ....	11
1.6. Esquema do anel de 12 membros, destacando-se os diferentes tipos de sítios III' presentes no zeólito X. ....	13
2.1. Esquema de uma caixa de simulação bidimensional replicada com condições periódicas de contorno. ....	27
3.1. Funções de distribuição entre os sítios Na <sub>1</sub> , Na <sub>2</sub> , Na <sub>4</sub> e Na <sub>5</sub> e os cátions para as simulações do NaX com a matriz rígida. ....	34
3.2. Funções de distribuição entre os sítios Na <sub>1</sub> , Na <sub>2</sub> , Na <sub>4</sub> e Na <sub>5</sub> e os cátions para as simulações do NaX com a matriz flexível. ....	36
3.3. Funções de distribuição radial de pares entre os cátions Na <sup>+</sup> e os oxigênios O1, O2, O3 e O4 para as simulações do NaX com a matriz rígida. ....	39
3.4. Funções de distribuição radial de pares entre os cátions Na <sup>+</sup> e os oxigênios O1, O2, O3 e O4 para as simulações do NaX com a matriz flexível. ....	40
3.5. Funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I do NaX. ....	44
3.6. Funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I' do NaX. ....	45
3.7. Funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo III' do NaX. ....	47
3.8. Funções de correlação de velocidades para todos os cátions Na <sup>+</sup> a 298 K e a 600 K para as simulações do NaX com a matriz rígida. ....	51
3.9. Funções de correlação de velocidades para cada tipo de cátion Na <sup>+</sup> a 298 K e a 600 K para as simulações do NaX com a matriz rígida. ....	51

3.10. Funções de correlação de velocidades para todos os cátions $\text{Na}^+$ a 298 K e a 600 K para as simulações do NaX com a matriz flexível. ....	52
3.11. Funções de correlação de velocidades para cada tipo de cátion $\text{Na}^+$ a 298 K e a 600 K para as simulações do NaX com a matriz flexível. ....	52
3.12. Espectros de frequências totais para as simulações do NaX com a matriz rígida a (a) 298 K e (b) 600 K. ....	54
3.13. Espectros de frequências para os tipos individuais de cátions para as simulações do NaX com a matriz rígida a 298 K. ....	54
3.14. Espectros de frequências para os tipos individuais de cátions para as simulações do NaX com a matriz rígida a 600 K. ....	55
3.15. Espectros de frequências dos diversos tipos de cátions a (a) 298 K e (b) 600 K para as simulações do NaX com a matriz flexível. ....	57
3.16. Espectros de frequências para os tipos individuais de cátions para as simulações do NaX com a matriz flexível a 298 K. ....	58
3.17. Espectros de frequências para os tipos individuais de cátions para as simulações do NaX com a matriz flexível a 600 K. ....	59
3.18. Espectros de frequências obtidos a partir da função de correlação de velocidades e da função de correlação da corrente iônica a (a) 298 K e (b) 600 K para as simulações do NaX com a matriz rígida. ....	62
3.19. Espectros de frequências obtidos a partir de (a) função de correlação de velocidades e (b) função de correlação da corrente iônica para as simulações do NaX com a matriz flexível. ....	63
3.20. Espectros de infravermelho do NaX obtidos a partir das simulações com a matriz flexível. ....	65
4.1. Funções de distribuição entre os sítios Bal, Bal', Ball e Balll e os cátions para as simulações do BaX com a matriz rígida. ....	68
4.2. Funções de distribuição entre os sítios Bal, Bal', Ball e Balll e os cátions para as simulações do BaX com a matriz flexível. ....	69

4.3. Funções de distribuição radial de pares entre os cátions $Ba^{2+}$ e os oxigênios O1, O2, O3 e O4 para as simulações do BaX com a matriz rígida. ....	72
4.4. Funções de distribuição radial de pares entre os cátions $Ba^{2+}$ e os oxigênios O1, O2, O3 e O4 para as simulações do BaX com a matriz flexível. ....	73
4.5. Funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I para as simulações do BaX com a matriz flexível. ....	75
4.6. Funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I para as simulações dos zeólitos NaX e BaX com a matriz flexível. ....	77
4.7. Funções de correlação de velocidades para todos os cátions $Ba^{2+}$ a 298 K e a 600 K para as simulações do BaX com a matriz rígida. ....	78
4.8. Funções de correlação de velocidades para cada tipo de cátion $Ba^{2+}$ a 298 K e a 600 K para as simulações do BaX com a matriz rígida. ....	78
4.9. Funções de correlação de velocidades para todos os cátions $Ba^{2+}$ a 298 K e a 600 K para as simulações do BaX com a matriz flexível. ....	79
4.10. Funções de correlação de velocidades para cada tipo de cátion $Ba^{2+}$ a 298 K e a 600 K para as simulações do BaX com a matriz flexível. ....	79
4.11. Espectros de frequências dos diversos tipos de cátions a (a) 298 K e (b) 600 K para as simulações do BaX com a matriz rígida. ....	80
4.12. Espectros de frequências dos diversos tipos de cátions a (a) 298 K e (b) 600 K para as simulações do BaX com a matriz flexível. ....	82
4.13. Espectros de frequências obtidos a partir da função de correlação de velocidades e da função de correlação da corrente iônica a (a) 298 K e (b) 600 K para as simulações do BaX com a matriz rígida. ....	83
4.14. Espectros de frequências obtidos a partir de (a) função de correlação de velocidades e (b) função de correlação da corrente iônica para as simulações do BaX com a matriz flexível. ....	84
4.15. Espectros de infravermelho do BaX obtidos a partir das simulações com a matriz flexível. ....	86



# Capítulo 1

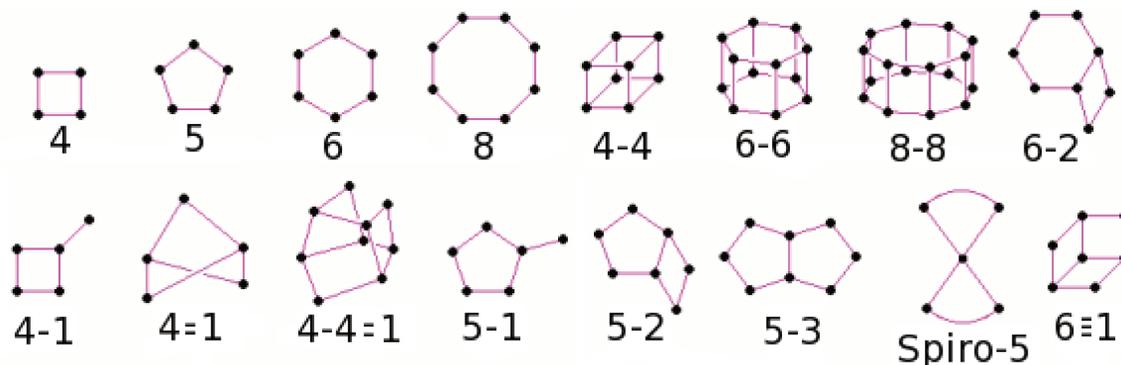
## Introdução

Zeólitos são aluminossilicatos do grupo dos tectossilicatos. A primeira menção aos zeólitos na literatura data de 1756, em um artigo no qual o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt descreve a descoberta da estilbita [1]. A palavra *zeólito* tem origem grega e significa *pedra fervente*, em uma alusão ao fato de o material liberar gás (vapor d'água) e crepitar quando exposto a uma chama [1,2].

A estrutura dos zeólitos consiste em tetraedros  $TO_4$  (onde T corresponde a Si ou Al) que compartilham todos os seus vértices com os tetraedros vizinhos, formando uma rede tridimensional altamente porosa e de baixa densidade [3]. Os poros de um zeólito costumam ter dimensões entre 3 e 10 Å [3], podendo chegar até 20 Å [4], o que permite a entrada seletiva de pequenas moléculas no seu interior. Como consequência, os zeólitos são muito usados na indústria como peneiras moleculares. Além disso, a presença de sítios catalíticos no interior dos zeólitos, aliada à possibilidade de restringir o acesso a tais sítios de acordo com o tamanho e a geometria das moléculas, faz com que os zeólitos sejam muito utilizados como catalisadores [3].

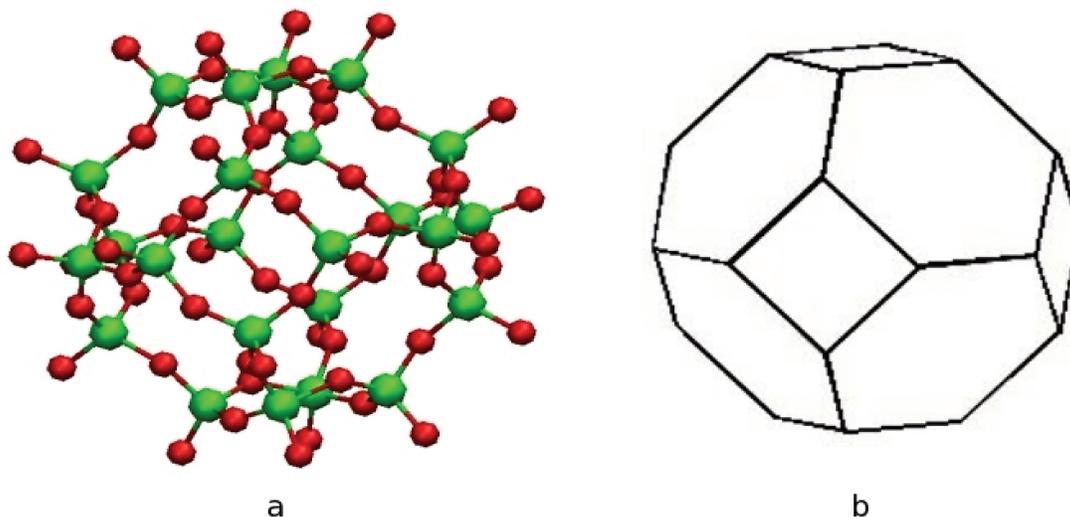
A substituição de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  na matriz zeolítica leva à formação de uma carga total negativa, a qual é contrabalanceada pela presença de outros cátions no material. Tais cátions podem ser mono, di ou trivalentes e, embora apresentem uma mobilidade maior do que os átomos da matriz cristalina, costumam ser encontrados em sítios cristalográficos bem definidos [3]. Quando o zeólito está imerso em uma solução, os cátions que não pertencem à matriz zeolítica são facilmente substituídos, motivo pelo qual eles são conhecidos como “cátions trocáveis”. Essa propriedade torna possível o uso de zeólitos como trocadores de íons [3].

Os tetraedros  $TO_4$ , também chamados de unidades primárias de construção, podem ser concatenados de diversas maneiras, levando à formação de diferentes unidades secundárias de construção (SBU, do inglês *secondary building unit*). As SBUs podem ser formadas por anéis simples, duplos e por tetraedros isolados [3, 5] e estão ilustradas na Figura 1.1.



**Figura 1.1.** Unidades secundárias de construção. Por simplicidade, os vértices das figuras representam os átomos T e os O se encontram próximos ao centro das arestas. Adaptado da referência [5].

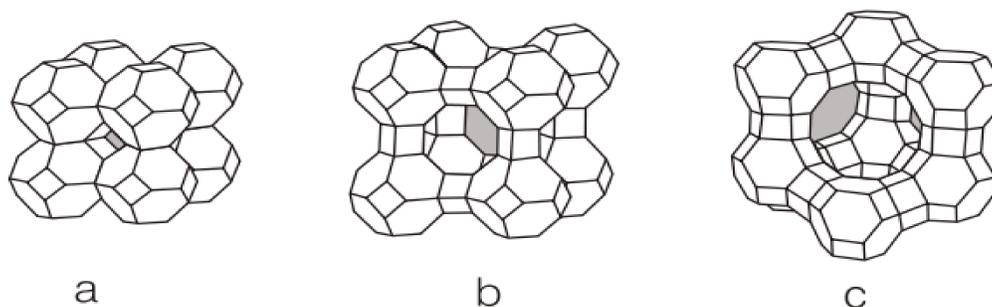
O agrupamento das SBUs dá origem a poliedros mais complexos, chamados também de cavidades. São esses poliedros que, ao serem encadeados, originam as estruturas zeolíticas. Dependendo da forma como é feito esse encadeamento, têm-se diferentes famílias de zeólitos. Um exemplo bastante importante de poliedro é a cavidade  $\beta$  (ou cavidade sodalita), formada por anéis de quatro e de seis membros dispostos no formato de um octaedro truncado, ou seja, um octaedro cujos vértices foram cortados. Seu diâmetro interno é de aproximadamente 6 Å, permitindo assim o encapsulamento de algumas moléculas pequenas [3]. A cavidade  $\beta$  está mostrada na Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Representações da cavidade  $\beta$ . (a) Cavidade  $\beta$  com os átomos explícitos. As esferas verdes correspondem aos átomos T e as vermelhas, aos oxigênios. (b) Representação simplificada da cavidade  $\beta$ . Os átomos T estão localizados nos vértices do poliedro e os oxigênios encontram-se aproximadamente no centro das arestas; adaptado da referência [6].

Na Figura 1.2, todos os átomos são mostrados explicitamente em (a). Essa representação mostra claramente que a cavidade sodalita possui uma região interna disponível para a adsorção de moléculas pequenas. No entanto, para facilitar a visualização, costuma-se representar as cavidades zeolíticas como poliedros, como pode ser visto em (b).

As cavidades  $\beta$  podem ser unidas de três maneiras e, portanto, estão presentes em três estruturas zeolíticas diferentes. A fusão dos anéis de quatro membros de cavidades  $\beta$  vizinhas dá origem à estrutura da sodalita. Já a ligação dos anéis de quatro membros por intermédio de átomos de oxigênio gera a estrutura do zeólito A. Por fim, a ligação dos anéis de seis membros produz a estrutura da faujasita; nessa estrutura, na união das cavidades sodalitas são formados anéis duplos de seis membros conhecidos como *prismas hexagonais* [3]. As estruturas de tais zeólitos estão mostradas na Figura 1.3.



**Figura 1.3.** Estruturas de zeólitos formadas pela cavidade  $\beta$ : (a) Sodalita, (b) zeólito A e (c) faujasita. Adaptado da referência [4].

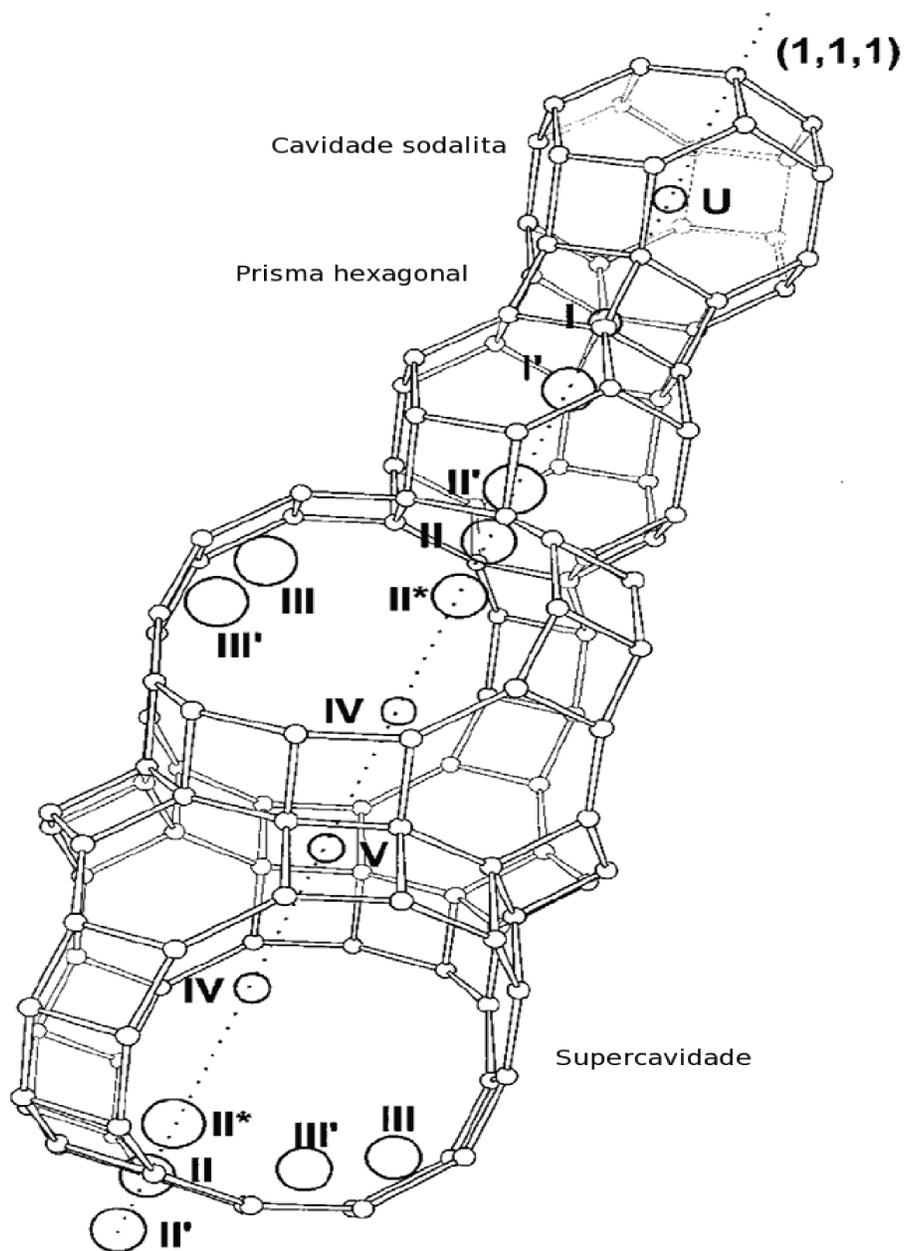
A sodalita é um zeólito que pode ser encontrado como mineral na natureza, mas que também é muito sintetizado industrialmente [3]. Já o zeólito A é um zeólito artificial bastante usado como trocador iônico, na separação de gases e como agente secante [3]. Por fim, existe um mineral chamado faujasita, de ocorrência natural rara [3]. Há também dois zeólitos sintéticos com a estrutura da faujasita, os zeólitos X e Y. A única diferença entre eles está na proporção Si/Al: o zeólito X apresenta valores mais baixos dessa proporção (entre 1 e 1,5), enquanto o zeólito Y possui os valores mais altos (acima de 1,5). Existem também os zeólitos LSX (*low silica X*), cuja proporção Si/Al é igual a 1 [7].

Até a presente data, não existem na literatura registros de faujasitas com proporção Si/Al menor do que 1, o que está de acordo com a Regra de Lowenstein, segundo a qual não podem ocorrer ligações Al-O-Al nos zeólitos [8]. No entanto, é importante ressaltar que, embora a regra de Lowenstein seja seguida na maioria dos sistemas zeolíticos, encontram-se descritos na literatura alguns casos de zeólitos que não obedecem a essa regra. Por exemplo, podem ser preparadas sodalitas com um alto teor de alumínio usando-se condições de alta temperatura e ambiente seco, reagindo-se diretamente a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com óxidos ou sais metálicos [9 – 12]; também se encontram ligações Al-O-Al no mineral bicchulita ( $\text{Ca}_8(\text{Al}_2\text{SiO}_6)_4 \cdot (\text{OH})_8$ ), que pode ser sintetizado com condições

de temperatura e pressão elevadas [13, 14]. Como em todos os casos conhecidos de desobediência da regra de Lowenstein os compostos em questão são sintetizados em temperaturas elevadas, conclui-se que a regra de Lowenstein é de origem cinética, ou seja, em condições normais de síntese é mais rápida a formação de ligações Al-O-Si e Si-O-Si, mas as ligações Al-O-Al podem ser formadas em temperaturas mais altas [15].

As condições de síntese de zeólitos determinam também a estrutura da matriz zeolítica e até mesmo a proporção de Si/Al do produto. Alguns dos fatores mais importantes a serem considerados na síntese de um zeólito são a temperatura, o pH do meio reacional, o tempo da reação, a identidade e a proporção dos reagentes utilizados e a sua ordem de adição [16, 17]. O controle adequado de tais parâmetros é capaz de conduzir a reação à formação do zeólito desejado.

É possível caracterizar as diferentes faujasitas de acordo com o posicionamento dos seus cátions trocáveis. Na ausência de espécies capazes de coordenarem-se aos cátions trocáveis, a estrutura da faujasita apresenta dez sítios cristalográficos que podem ser ocupados por esses cátions. Um esquema contendo tais sítios está mostrado na Figura 1.4.



**Figura 1.4.** Estrutura da faujasita, destacando-se os possíveis sítios cristalográficos dos cátions trocáveis. A linha pontilhada indica a direção [1 1 1]. Adaptado da referência [18].

Embora possam existir pequenas diferenças nas definições de acordo com o autor, os sítios cristalográficos que podem ser ocupados pelos cátions trocáveis nos zeólitos com a estrutura da faujasita costumam ser definidos como [7]:

- Sítio I: localizado no centro do prisma hexagonal (prisma formado pela junção de duas cavidades  $\beta$ ). Em alguns casos, o sítio I encontra-se no interior do prisma hexagonal, mas deslocado do seu centro. Existem 16 sítios I por cela unitária da faujasita.

- Sítio I': localizado na cavidade sodalita, próximo ao anel de seis membros do prisma hexagonal. Há 32 sítios I' em cada cela unitária.

- Sítio II: localizado no centro do anel de seis membros que separa a cavidade sodalita da supercavidade (grande espaço vazio formado pela união das cavidades  $\beta$  na estrutura da faujasita). Encontram-se 32 sítios II na cela unitária da faujasita.

- Sítio II': próximo ao sítio II, porém dentro da cavidade  $\beta$ . Em cada cela unitária da faujasita, existem 32 sítios II'.

- Sítio II\*: próximo ao sítio II, porém dentro da supercavidade. Também encontram-se 32 sítios II\* por cela unitária da faujasita.

- Sítio III: dentro da supercavidade, no centro de um anel de quatro membros ligado a outros dois anéis de quatro membros. São observados 48 sítios III em cada cela unitária da faujasita.

- Sítio III': dentro da supercavidade, próximo ao sítio III. Existem 96 sítios III' (ou 192, dependendo da definição utilizada) por cela unitária da faujasita.

- Sítio U: localizado no centro da cavidade  $\beta$ . Há ao todo 8 sítios U na cela unitária da faujasita.

- Sítio IV: localizado no centro da supercavidade. Em uma cela unitária da faujasita, encontram-se 8 sítios IV.

- Sítio V: localizado no centro da janela formada pelo anel de 12 membros. Observam-se 16 sítios V por cela unitária da faujasita.

Os cátions trocáveis são distribuídos entre os diferentes sítios cristalográficos de forma a maximizar as interações cátion – oxigênio e a minimizar as repulsões cátion – cátion [7]. Dessa maneira, existe uma ordem para o preenchimento dos sítios que costuma ser obedecida na maioria das faujasitas. Dentre todos os sítios existentes, os do tipo II costumam ser os mais favoráveis para a ocupação, uma vez que neles a repulsão cátion – cátion é a mínima possível. Além disso, os cátions do tipo II coordenam-se a três oxigênios em um ambiente com geometria tetragonal truncada  $C_{3v}$ . Por isso, para amostras com menos de 32 cátions por cela unitária, a tendência geral é de que todos os cátions trocáveis estejam localizados em sítios do tipo II [7].

O segundo tipo de sítio mais favorável para ocupação é o I. Isso ocorre pois os sítios I são os sítios mais distantes dos sítios II que estão suficientemente próximos de oxigênios da matriz zeolítica para haver uma coordenação efetiva dos cátions trocáveis (cada cátion do tipo I está coordenado a seis oxigênios em uma geometria octaédrica) [7]. Portanto, em faujasitas desidratadas contendo até 48 cátions trocáveis por cela unitária, o mais provável é que todos os sítios II estejam ocupados e que os cátions trocáveis restantes localizem-se nos sítios I.

Havendo mais de 48 cátions por cela unitária, a tendência é de que sejam inseridos mais cátions nos prismas hexagonais, iniciando-se assim a ocupação dos sítios I'. Os sítios I' não são tão favoráveis quanto os sítios I por possuírem uma coordenação de apenas três oxigênios (geometria  $C_{3v}$ ) e por se localizarem mais próximos aos sítios II (maior repulsão cátion – cátion). De maneira geral, é impossível a ocupação simultânea de sítios I e I' de um mesmo prisma hexagonal devido à pequena distância entre esses sítios [7]; as faujasitas de potássio (nas quais os cátions dos tipos I e I' encontram-se em posições distorcidas) e de prata (nas quais é possível a formação de pequenos *clusters* de prata envolvendo os cátions dos tipos I e I') são as únicas exceções conhecidas dessa regra [7]. Conseqüentemente, a inclusão de um cátion em um sítio I' faz com que o cátion do tipo I presente no prisma hexagonal em questão seja deslocado para o sítio I'

adjacente. Ou seja, ao aumentar a ocupação dos sítios I', o número de cátions presentes em sítios I automaticamente diminui [7].

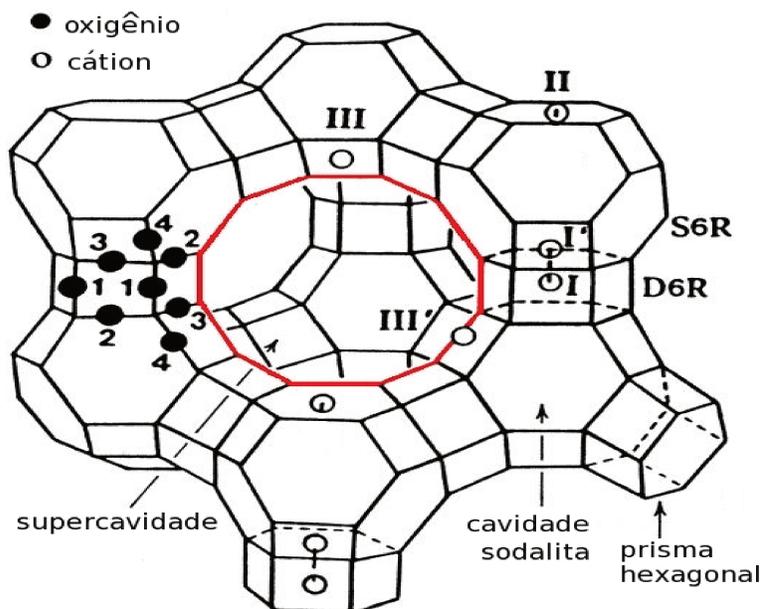
Por fim, para amostras com mais de 64 cátions trocáveis por cela unitária, os cátions restantes provavelmente serão inseridos em posições dos tipos III ou III'. Esses sítios são menos favoráveis devido à interação mais fraca entre cátion e oxigênios e são ocupados principalmente em zeólitos dos tipos X ou LSX com cátions monovalentes, situação na qual o número de cátions trocáveis é grande [7]. Os outros tipos de sítios são raramente populados, devido às grandes distâncias entre os sítios cristalográficos e os oxigênios da matriz zeolítica [7].

Existem vários fatores que podem afetar a ordem de preenchimento dos sítios cristalográficos dos cátions trocáveis. Um deles é a presença de moléculas adsorvidas na estrutura zeolítica, normalmente na supercavidade. Essas moléculas, principalmente se forem polares, atraem os cátions trocáveis e coordenam-se a eles, o que aumenta a quantidade de cátions nas proximidades da supercavidade [7]. Também é muito comum haver água nos zeólitos. Como as moléculas de água são muito pequenas, elas podem localizar-se dentro da cavidade sodalita e atrair cátions das posições I para as posições I'; nesse caso, os cátions do tipo I' passam a popular um ambiente com coordenação octaédrica (três oxigênios da matriz zeolítica e três oxigênios de moléculas de água). De maneira geral, quanto maior o grau de hidratação de um zeólito, maior a ocupação dos sítios I' e, portanto, menor a ocupação dos sítios I [7]. A presença de água em faujasitas também é responsável pela ocupação dos sítios V em zeólitos substituídos com terras raras, as quais retêm suas camadas de hidratação mesmo após processos de desidratação dos zeólitos [7].

Fatores estéricos também são importantes para estabelecer a ocupação dos sítios cristalográficos. Cátions grandes, com raio iônico maior que  $\sim 1,4 \text{ \AA}$  (por exemplo,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), não conseguem ocupar os sítios do tipo I [7]. Por outro lado, cátions muito pequenos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ru}^{3+}$ ) também são instáveis nas posições I por se situarem muito distantes dos oxigênios da matriz cristalográfica e, portanto, terem uma interação cátion – oxigênio fraca nessas posições [7].

Por fim, é importante notar que, nos casos em que a substituição dos cátions trocáveis é apenas parcial, a ocupação dos sítios cristalográficos pelos cátions novos é influenciada pela presença dos outros cátions na amostra [7]. Esse fenômeno é particularmente comum para cátions de metais de transição, existindo diversas amostras na literatura em que os cátions trocáveis em faujasitas sódicas foram parcialmente substituídos por cátions de metais de transição; nesses casos, os cátions  $\text{Na}^+$  continuam populando os sítios mais estáveis (do tipo II), ou seja, tais sítios ficam indisponíveis para os novos cátions trocáveis inseridos no zeólito [7].

Outro fator estrutural importante das faujasitas é a presença de uma grande cavidade (cavidade  $\alpha$  ou supercavidade) com diâmetro interno de 13 Å e janela de acesso de 8 Å através de um anel de 12 membros [4]. O anel de 12 membros possibilita o acesso de moléculas orgânicas à supercavidade, o que torna os zeólitos do tipo X/Y adequados para o uso no craqueamento de petróleo [3]. Por fim, outro detalhe importante da nomenclatura relativa às faujasitas é a existência de quatro tipos de oxigênio (O1, O2, O3 e O4), que diferem entre si pelo posicionamento na matriz zeolítica [19]. Os oxigênios 1, 2 e 3 localizam-se no prisma hexagonal: os O1 encontram-se na união dos anéis de seis membros, os O2 participam também de um anel de seis membros da cavidade sodalita e os O3 integram um anel de quatro membros da cavidade sodalita [19]. Já os oxigênios do tipo 4 não participam do prisma hexagonal, pertencendo portando a dois anéis da cavidade sodalita, um de quatro e outro de seis membros [19]. Na Figura 1.5, destacam-se as principais características estruturais das faujasitas.



**Figura 1.5.** Estrutura dos zeólitos X e Y. Na representação, destacam-se o anel de 12 membros (em vermelho), os diferentes tipos de oxigênio e os principais sítios cristalográficos dos cátions trocáveis. Adaptado da referência [20].

A localização dos cátions trocáveis nos sítios cristalográficos de um zeólito e a identidade desses cátions são fatores muito importantes que governam a adsorção de gases e outras moléculas pequenas [21 – 29] e o comportamento catalítico [30 – 32] dos zeólitos. Existem várias técnicas experimentais que costumam ser usadas para caracterizar tais cátions, como difração de raios X em pó e em monocristal [33 – 36], difração de nêutrons [36], ressonância magnética nuclear [37 – 41] e espectroscopia no infravermelho longínquo [42 – 51]. No entanto, é comum ocorrerem situações nas quais alguns dos cátions trocáveis não conseguem ser localizados com exatidão pelos métodos experimentais; nesses casos, estudos computacionais por simulações de Dinâmica Molecular (DM) são bastante úteis para ajudar a elucidar o posicionamento dos cátions trocáveis na estrutura zeolítica e as suas respectivas mobilidades.

Neste trabalho, realizamos simulações de Dinâmica Molecular dos sistemas NaX e BaX em duas condições diferentes: inicialmente, mantendo-se a matriz

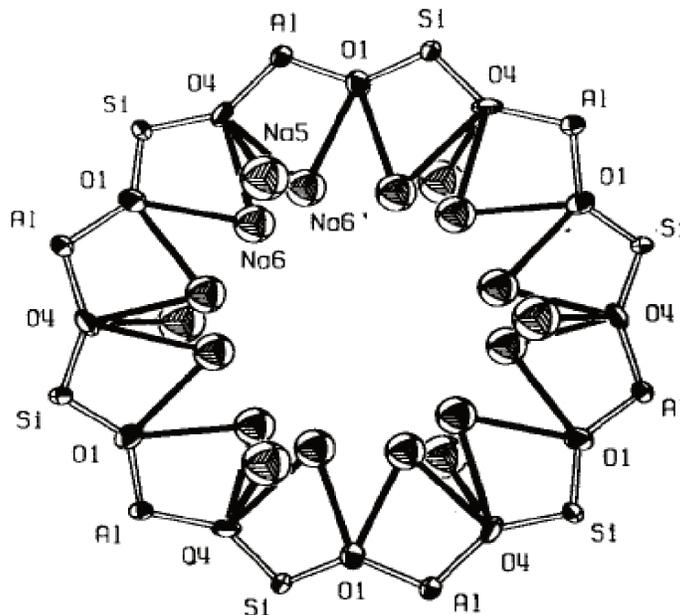
zeolítica rígida e, posteriormente, considerando também a vibração dos átomos da matriz. O objetivo dessas simulações é analisar a influência dos movimentos de vibração da matriz zeolítica na determinação de diversas propriedades do sistema, como o posicionamento dos cátions trocáveis e o espectro de absorção desses cátions na região do infravermelho longínquo.

## 1.1 NaX

O zeólito NaX é importante por ser o precursor de quase todos os outros zeólitos do tipo X. Por esse motivo, existem muitos estudos experimentais sobre as mais diversas propriedades do zeólito X disponíveis na literatura [7]. Assim, o zeólito NaX foi escolhido devido à grande quantidade de dados experimentais existentes para comparação com os dados obtidos em nosso estudo.

Existem na literatura vários estudos experimentais sobre aspectos estruturais do zeólito NaX (vide, por exemplo, as referências [19] e [20]). De acordo com tais estudos, a ocupação dos sítios cristalográficos pelos cátions  $\text{Na}^+$  no zeólito NaX desidratado segue a tendência esperada para as faujasitas: sítios II completamente ocupados, sítios I' quase completamente ocupados, uma pequena ocupação dos sítios I e a ocupação dos sítios III' pelos cátions restantes. Olson [19] realizou um estudo do zeólito NaX desidratado por difração de raios X em monocristal e obteve alguns detalhes sobre o desdobramento dos sítios cristalográficos tradicionais disponíveis para os cátions  $\text{Na}^+$ . De posse desses dados, Olson definiu uma nova nomenclatura. Os sítios I passam a ser chamados de sítios  $\text{Na}_1$ . Já os sítios do tipo I' desdobram-se em dois tipos de sítios bastante próximos, conhecidos como  $\text{Na}_2$  e  $\text{Na}_3$ . Os sítios II passam a ser chamados de  $\text{Na}_4$ . E, por fim, observaram-se três tipos diferentes de sítios III', os sítios  $\text{Na}_5$ ,  $\text{Na}_6$  e  $\text{Na}_6'$ . A diferença entre os diversos sítios III' é bastante sutil: os sítios do tipo  $\text{Na}_5$  são equidistantes dos átomos de Si e de Al mais próximos, os sítios  $\text{Na}_6$  localizam-se mais perto dos átomos de Si e os sítios  $\text{Na}_6'$  encontram-se mais próximos dos

átomos de Al [19]. A diferença entre os diversos tipos de sítios III' no zeólito NaX pode ser vista na Figura 1.6.



**Figura 1.6.** Esquema do anel de 12 membros, destacando-se os diferentes tipos de sítios III' presentes no zeólito X. Adaptado da referência [20].

## 1.2 BaX

Atualmente, o zeólito BaX encontra aplicação industrial na separação de moléculas aromáticas como os xilenos mistos (hidrocarbonetos aromáticos de fórmula molecular  $C_8H_{10}$ ). Especificamente, utiliza-se tal zeólito para separar o composto p-xileno dos isômeros o-xileno, m-xileno e etilbenzeno [52 – 54]. O p-xileno é usado industrialmente como matéria prima para produzir o ácido tereftálico ou o dimetiltereftalato, os quais, por sua vez, são combinados com etilenoglicol para produzir o polímero PET (politereftalato de etileno) [55]. Devido a essa aplicação, o p-xileno é o xileno mais utilizado, tendo respondido por 83% do consumo mundial de xilenos em 2009, o que corresponde a aproximadamente 34 milhões de toneladas [56]. Como o p-xileno é produzido juntamente com os seus

isômeros a partir da reforma catalítica da nafta petroquímica, sua purificação é fundamental para qualquer aplicação industrial [55].

A adsorção em membranas zeolíticas é o método de separação de xilenos mistos mais usado atualmente, sendo responsável por aproximadamente 60% da produção mundial de p-xilenos [55]. Esse método baseia-se nas diferenças de afinidades dos diferentes xilenos pelo zeólito utilizado. O p-xileno apresenta uma maior afinidade pela matriz zeolítica das faujasitas substituídas por bário do que seus isômeros; assim, ao se passar uma mistura de  $C_8H_{10}$  pelo zeólito em questão, apenas o p-xileno é adsorvido. Após a retirada da fase não adsorvida (rica em o-xileno, m-xileno e etilbenzeno) do meio, utiliza-se um dessorvente para recuperar o p-xileno. Os dessorventes mais adequados são o benzeno e o tolueno, porém também é possível o uso de éteres, álcoois, dienos cíclicos e cetonas com pontos de ebulição suficientemente menores que o do p-xileno para permitir a separação do p-xileno e do dessorvente por destilação fracionada [52].

Existem também outros dois métodos para a separação de xilenos mistos: cristalização fracionada e um método híbrido de cristalização/adsorção [55]. Antes do desenvolvimento dos métodos de adsorção em zeólitos, a cristalização fracionada era o único método de purificação do p-xileno disponível comercialmente; no entanto, hoje ele responde por aproximadamente 40% da produção de p-xilenos. Tal método baseia-se na diferença dos pontos de fusão dos compostos a serem separados; no caso, o p-xileno possui o maior ponto de fusão (286,26 K) e, assim, é o primeiro composto a solidificar, formando cristais que são separados da água mãe por filtração ou centrifugação [55]. Já os métodos híbridos de cristalização/adsorção ainda não possuem uma aplicação industrial expressiva [55].

Como atualmente a adsorção em faujasitas de bário é o método mais importante para a purificação do p-xileno, é fundamental o entendimento detalhado da localização e da dinâmica de seus cátions trocáveis. Segundo estudos experimentais, apenas os sítios cristalográficos I, I' e II são ocupados pelo bário no zeólito BaX, não sendo observado qualquer desdobramento desses sítios

[7]. Suas ocupações seguem a tendência esperada de ocupação completa dos sítios II e distribuição dos cátions restantes entre os sítios I e I', com a quantidade de cátions do tipo I' diretamente proporcional ao grau de hidratação do zeólito [7]. Simulações computacionais de Dinâmica Molecular são importantes nesse contexto pois podem fornecer informações ainda mais detalhadas sobre o sistema.

### 1.3 Simulações de Dinâmica Molecular de zeólitos

Sistemas zeolíticos podem ser estudados computacionalmente por meio de simulações de Dinâmica Molecular. Para isso, é necessário escolher um dos dois possíveis modelos para representar a matriz zeolítica. A primeira alternativa, conhecida como aproximação da matriz rígida, consiste em fixar as posições dos átomos da matriz zeolítica e permitir apenas a movimentação dos cátions trocáveis e de moléculas eventualmente adsorvidas no interior das cavidades zeolíticas [2, 57 – 60]. A segunda maneira é incluir explicitamente a flexibilidade da matriz zeolítica, permitindo que todos os átomos se movimentem ao longo da simulação [2, 61 – 69].

A primeira referência a simulações de Dinâmica Molecular de zeólitos disponível na literatura é de 1986, quando *Demontis et al* [70] relataram simulações de DM da natrolita hidratada na aproximação da matriz rígida, ou seja, com os átomos de Si, Al e O fixos em suas posições iniciais ao longo das simulações. Pouco tempo depois, em 1987, *Demontis et al* [71] relataram um potencial simples para descrever os movimentos vibracionais da matriz zeolítica e utilizaram tal potencial para simular a natrolita desidratada com a matriz flexível. Tal modelo foi também aplicado com sucesso em simulações do zeólito A anidro [72]. O assunto popularizou-se na década de 1990 e, atualmente, a Dinâmica Molecular é uma técnica amplamente utilizada para o estudo computacional de sistemas zeolíticos. A referência [2] traz uma extensa revisão sobre a primeira década de estudos de DM de zeólitos.

Atualmente, costuma-se ainda utilizar a aproximação da matriz rígida para diminuir o custo computacional das simulações, visto que nesse caso é necessário calcular um menor número de interações, o que torna o processo mais rápido [73]. Embora os computadores atuais apresentem uma capacidade de processamento bem maior do que os de 25 anos atrás, ainda existe a preocupação em diminuir o tempo das simulações, principalmente no caso de sistemas grandes ou de simulações com métodos mistos (QM/MM, por exemplo). Como existem diversos sistemas para os quais a inclusão da flexibilidade da matriz zeolítica produz resultados desprezíveis, a aproximação da matriz rígida ainda é bastante utilizada nos dias de hoje. No entanto, nem sempre tal aproximação é válida [73], o que incentiva a realização de estudos sobre a influência da flexibilidade da matriz zeolítica em simulações de Dinâmica Molecular.

Diversos estudos na literatura comparam os resultados de simulações de DM de zeólitos com a matriz rígida e com a matriz flexível na presença de espécies adsorvidas [73 – 77]. De maneira geral, encontra-se que é necessário incluir a flexibilidade da matriz zeolítica nos casos em que os diâmetros dos maiores poros do zeólito e das moléculas adsorvidas forem da mesma ordem de grandeza, caso no qual a deformação da matriz zeolítica é importante para a ocorrência dos movimentos difusivos das espécies adsorvidas [73]. Já em simulações a temperaturas baixas nas quais não haja a necessidade de variar o volume da caixa de simulação (ou seja, nas quais os movimentos vibracionais dos anéis da estrutura zeolítica não sejam significativos), a aproximação da matriz rígida costuma fornecer bons resultados [2].

Deve-se levar em conta também que, em simulações de DM de zeólitos com a matriz rígida no ensemble NVE (ou seja, com número de partículas, volume e energia constantes), não existem trocas de momento linear entre as partículas adsorvidas e a matriz zeolítica, visto que a massa da matriz zeolítica é considerada como infinita [73]. Em outras palavras, o momento linear total do sistema não é conservado [73]. Como consequência, as funções de correlação temporais calculadas em tais simulações são diferentes das funções esperadas

para um ensemble NVE isolado [73]. Portanto, a aproximação da matriz rígida pode oferecer problemas para o cálculo de propriedades obtidas a partir de funções de correlação temporais [73], como os coeficientes de difusão ou as frequências dos espectros de infravermelho longínquo do zeólito em estudo. Esse efeito é observado principalmente em simulações com um pequeno número de moléculas adsorvidas, nas quais estão ausentes os efeitos de termalização mútua dos adsorbatos [73].

Apesar do grande número de estudos sobre a influência da flexibilidade da matriz zeolítica na presença de moléculas adsorvidas no zeólito, não encontramos na literatura estudos que mostrem explicitamente tal influência no cálculo de propriedades relativas aos cátions trocáveis, sendo que, na maioria dos casos, os estudos de DM de zeólitos na ausência de moléculas adsorvidas são realizados com apenas um dos modelos de matriz zeolítica. Encontramos um único estudo [57] no qual os autores afirmam que os resultados obtidos com ambos os modelos são bastante parecidos, porém apenas os dados das simulações com a matriz rígida são fornecidos no artigo, o que impede uma comparação direta dos resultados com ambos os modelos. Como as dimensões dos cátions são bem menores do que os diâmetros dos poros dos zeólitos, imagina-se que a flexibilidade da matriz zeolítica não influencie significativamente no cálculo das propriedades independentes das funções de correlação temporais. Com o presente trabalho, pudemos analisar a veracidade de tal hipótese.



## Capítulo 2

### Metodologia

#### 2.1 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica de simulação computacional que consiste na resolução recursiva das equações de movimento de todos os átomos do sistema de forma a gerar longas trajetórias moleculares. Tais trajetórias formam um ensemble termodinâmico que permite o cálculo de propriedades espectroscópicas, termodinâmicas, estruturais e de transporte do sistema.

A primeira etapa de uma simulação de Dinâmica Molecular é a construção do sistema a ser estudado. Para isso, colocam-se todos os átomos do sistema em posições iniciais consistentes com o arranjo espacial que tais átomos apresentam no sistema real e atribuem-se a esses átomos velocidades iniciais, normalmente a partir da distribuição de Boltzmann [78].

De posse das posições atômicas iniciais, calcula-se o potencial ao qual cada átomo está sujeito por meio dos parâmetros de interação interatômicos, conhecidos como *campos de força* [78]. O potencial resultante  $V$  sobre cada átomo fornece a força  $F$  à qual esse átomo está submetido:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} V \quad (2.1)$$

A aplicação direta da Segunda Lei de Newton fornece as acelerações instantâneas de todos os átomos do sistema:

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} = m \cdot \vec{\ddot{r}} \quad (2.2)$$

A seguir, calculam-se a posição e a velocidade de cada átomo após um tempo  $\delta t$ , conhecido como *passo* da simulação. Para isso, utilizam-se equações de movimento obtidas com uma expansão em série de Taylor ao redor das posições e das velocidades iniciais [78]:

$$\vec{r}(t+\delta t)=\vec{r}(t)+\vec{v}(t).\delta t+\frac{1}{2!}\vec{a}(t).\delta t^2+\frac{1}{3!}\vec{a}'(t).\delta t^3+\dots \quad (2.3)$$

$$\vec{v}(t+\delta t)=\vec{v}(t)+\vec{a}(t).\delta t+\frac{1}{2!}\vec{a}'(t).\delta t^2+\dots \quad (2.4)$$

Caso o passo considerado na simulação seja suficientemente pequeno, as posições inicial e final de cada átomo serão bastante próximas. Conseqüentemente, o potencial de interação ao qual cada átomo está submetido mudará muito pouco, ou seja, a força resultante e a aceleração de cada átomo serão aproximadamente constantes. Assim, pode-se considerar que os átomos apresentam movimento uniformemente variável durante o intervalo de tempo  $\delta t$ . Matematicamente, isso equivale a truncar as Equações (2.3) e (2.4) nos termos que contêm a derivada segunda do espaço em relação ao tempo, ou seja, a aceleração. Obtêm-se, portanto, as seguintes equações de movimento [78]:

$$\vec{r}(t+\delta t)=\vec{r}(t)+\vec{v}(t).\delta t+\frac{1}{2!}\vec{a}(t).\delta t^2 \quad (2.5)$$

$$\vec{v}(t+\delta t)=\vec{v}(t)+\vec{a}(t).\delta t \quad (2.6)$$

A aplicação das Equações (2.5) e (2.6) fornece um novo conjunto de posições e velocidades para os átomos presentes no sistema, o qual pode ser utilizado para calcular novas forças e acelerações para cada partícula. Por sua vez, as novas acelerações permitem a obtenção de um terceiro conjunto de posições e velocidades atômicas e assim por diante. Assim, a resolução recursiva

das Equações (2.1), (2.2), (2.5) e (2.6) gera um conjunto de configurações do sistema que se sucedem temporalmente, ou seja, uma trajetória.

### 2.1.1 Algoritmos de integração

Na prática, as Equações (2.5) e (2.6) não costumam ser usadas em simulações de Dinâmica Molecular, sendo substituídas por métodos computacionalmente mais eficientes [78]. Existem diversos algoritmos que podem ser escolhidos para integrar as equações de movimento do sistema em estudo, como o algoritmo Verlet e seus derivados (Verlet velocidade [79], *leap-frog* [80], Beeman [81]) e os métodos preditor-corretor [82]. Cada um desses algoritmos apresenta vantagens e desvantagens com relação aos outros, ou seja, não existe um algoritmo perfeito, que seja a melhor opção para estudar qualquer tipo de sistema. Na escolha de um algoritmo de integração, vários fatores devem ser considerados: facilidade de implementação, rapidez, capacidade de conservar a energia e o momento do sistema, reversibilidade temporal, tamanho de passo necessário para o seu uso, necessidade de sincronizar as posições e as velocidades e a adequação do algoritmo ao ensemble termodinâmico que se deseja simular [78].

Neste trabalho, utilizamos o algoritmo *leap-frog*, o qual foi escolhido por ter sido aplicado com sucesso por Lucimara R. Martins [83] em simulações de Dinâmica Molecular do zeólito NaX. Esse método consiste em calcular as velocidades na metade do passo em questão a partir das velocidades na metade do passo anterior e das acelerações [78]:

$$\vec{v}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right)=\vec{v}\left(t-\frac{1}{2}\delta t\right)+\vec{a}\cdot\delta t \quad (2.7)$$

A seguir, as posições atômicas são calculadas no final do passo utilizando as posições iniciais e as velocidades na metade do passo [78]:

$$\vec{r}(t+\delta t)=\vec{r}(t)+\vec{r}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right).\delta t \quad (2.8)$$

O algoritmo leap-frog apresenta como característica marcante a dessincronização entre as posições e as velocidades: as posições atômicas são sempre calculadas no final de cada passo, enquanto as velocidades são calculadas no meio do passo. É desse fato que deriva o nome do algoritmo: as velocidades *pulam* as posições, as posições *pulam* as velocidades e assim sucessivamente [78]. No entanto, tal característica não é problemática, uma vez que é possível calcular as velocidades nos mesmos instantes das posições por meio da equação [78]:

$$\vec{v}(t)=\vec{r}(t)=\frac{1}{2}\left[\vec{r}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right)+\vec{r}\left(t-\frac{1}{2}\delta t\right)\right] \quad (2.9)$$

### 2.1.2 Campos de força

Em todos os instantes, a energia potencial sentida por um átomo é determinada pela sua interação com todos os outros átomos do sistema e é altamente dependente do arranjo espacial desses átomos. Ao longo do tempo, as posições atômicas mudam, o que altera também a energia potencial de cada átomo. Existe assim uma hiper-superfície de energia potencial sobre a qual os átomos do sistema podem movimentar-se. Em tese, é possível ajustar tal superfície por meio de uma função analítica, cujos parâmetros quantificariam todas as interações interatômicas; nesse caso, como todos os átomos estão envolvidos na geração da superfície de energia potencial, os potenciais resultantes são de muitos corpos. No entanto, esse procedimento é impraticável, uma vez que as superfícies de energia potencial tornam-se particularmente complexas com o aumento do número de átomos do sistema, ou seja, seria muito

difícil e caro computacionalmente encontrar uma função adequada para descrever adequadamente tais superfícies [78].

Uma maneira de contornar esse problema é utilizar um conjunto de diversas funções analíticas para aproximar a curva de energia potencial verdadeira. Para isso, considera-se que o potencial ao qual um átomo está submetido pode ser representado satisfatoriamente através do somatório de potenciais efetivos de dois corpos. Isso significa, por exemplo, que é possível descrever um sistema contendo os átomos A, B e C relativamente bem considerando potenciais efetivos relativos às interações A – B, A – C e B – C separadamente, mesmo que na realidade essas interações afetem umas às outras. Embora existam situações nas quais os potenciais efetivos de dois corpos não são suficientes para descrever um sistema, essa aproximação é aplicada com sucesso na maioria dos casos.

As formas funcionais utilizadas nos potenciais efetivos de dois corpos variam bastante e são escolhidas de acordo com as particularidades do sistema em estudo. Portanto, ao se especificar um campo de força, é necessário descrever as funções utilizadas para parametrizá-lo e os valores numéricos dos parâmetros de interação [78]. Tais parâmetros podem ser determinados a partir de cálculos quânticos para moléculas modelo ou podem ser ajustados de forma a permitir que uma simulação reproduza corretamente dados experimentais relevantes sobre o sistema químico de interesse [78].

De forma geral, um campo de força usado em simulações de DM envolve potenciais de interação entre os átomos ligados ( $V^{\text{ligado}}$ ) e entre os átomos não ligados ( $V^{\text{não ligado}}$ ) do sistema. Portanto, o potencial total pode ser escrito como [78]:

$$V = V^{\text{ligado}} + V^{\text{não ligado}} \quad (2.10)$$

Tradicionalmente, os potenciais de interação entre átomos ligados incluem termos referentes aos estiramentos das ligações químicas, às deformações angulares e às rotações dos diedros presentes na molécula; além disso, campos de força mais elaborados podem possuir outros termos adicionais (por exemplo,

um termo para manter uma região da molécula plana) [78]. Já os potenciais entre átomos não ligados precisam considerar dois tipos de interações diferentes, as eletrostáticas e as de van der Waals [78]. Nos modelos mais simples, utiliza-se a Lei de Coulomb para descrever as interações eletrostáticas entre os átomos do sistema [78]:

$$V^{Coulomb} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.11)$$

onde  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas parciais dos átomos  $i$  e  $j$  e  $r_{ij}$  é a distância entre eles.

Existem diversas formas funcionais para descrever as interações de van der Waals. Um dos potenciais mais utilizados é o potencial de Lennard-Jones [78]:

$$V^{LJ} = \sum_{i,j} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.12)$$

onde  $\sigma_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$  para a qual a energia potencial é nula e  $\epsilon_{ij}$  corresponde à profundidade do poço de potencial.

No potencial de Lennard-Jones, o termo que varia com  $r^{-6}$  quantifica as interações dispersivas responsáveis por atrair um átomo ao outro, enquanto o termo que depende de  $r^{-12}$  refere-se à repulsão interatômica observada em distâncias muito pequenas [78]. Embora o uso da potência  $r^{-12}$  para descrever a contribuição repulsiva nas interações de Lennard-Jones não tenha qualquer fundamentação teórica, o potencial de Lennard-Jones é amplamente empregado devido à possibilidade de computar o termo repulsivo simplesmente elevando o termo atrativo ao quadrado, o que é vantajoso do ponto de vista computacional [78]. Existem diversos outros potenciais utilizados para descrever a interação de van der Waals entre pares de átomos, como o potencial de Buckingham, no qual o termo repulsivo varia exponencialmente com a distância interatômica [78]:

$$V^{Buckingham} = \sum_{i,j} \left[ A_{ij} e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} - C_{ij} r^{-6} \right] \quad (2.13)$$

Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos que utilizam simulações de DM para o estudo de zeólitos (as referências [2] e [84] são boas revisões sobre o assunto). Para isso, é necessário usar campos de força específicos para aluminossilicatos, os quais já se encontram disponíveis na literatura e implementados em diversos pacotes de simulação computacional como o DL\_POLY [85]. Em simulações de zeólitos, tanto os íons trocáveis quanto os átomos da matriz zeolítica podem ser tratados como íons individuais, de forma que somente a parte não ligada do potencial de interação é necessária. Assim, o potencial de interação entre os cátions trocáveis e a matriz zeolítica resume-se às interações eletrostáticas adicionadas a termos de curto alcance do tipo Lennard-Jones ou Buckingham, sendo mais comum o uso de potenciais de Buckingham. O potencial de interação utilizado neste trabalho apresenta a seguinte forma:

$$V = V^{Buckingham} + V^{Coulomb} = \sum_{i,j} \left[ A_{ij} e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} - C_{ij} r^{-6} \right] + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.14)$$

Para serem feitas simulações de zeólitos nas quais os movimentos vibracionais deste sejam incluídos na descrição do sistema, deve-se utilizar um modelo capaz de descrever os movimentos dos átomos da matriz zeolítica. Em tais modelos, consideram-se também potenciais de três corpos [85], os quais são potenciais de alcance muito curto (da ordem de 3Å) [85] que envolvem simultaneamente três átomos (A – B – C) e são necessários para se manter a estrutura covalente da matriz zeolítica. Os potenciais de três corpos utilizados neste trabalho são do tipo harmônico:

$$V(\theta) = \frac{1}{2} k (\theta - \theta_0)^2, \quad (2.15)$$

onde  $k$  é uma constante,  $\theta$  é o ângulo entre os átomos A – B – C e  $\theta_0$  é o valor de equilíbrio desse ângulo.

Nas simulações de zeólitos com matriz flexível, são definidos potenciais de três corpos para os conjuntos de átomos O – Si – O e O – Al – O. Embora a fórmula do potencial de três corpos harmônico seja análoga à do potencial relativo à deformação angular de ligações covalentes, ele é definido como um potencial intermolecular. Ou seja, ao se implementar uma simulação com tais potenciais, é necessário restringir seu alcance a um valor pequeno ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ), de forma que só sejam considerados nos cálculos os trios de átomos ligados entre si; caso contrário, serão feitos cálculos com todos os trios envolvendo dois átomos O e um átomo T. O uso dos potenciais de três corpos é suficiente para evitar o colapso da estrutura zeolítica nas simulações de DM, não sendo necessário o uso de outros potenciais, como os potenciais de estiramento das ligações químicas.

### 2.1.3 Condições periódicas de contorno, convenção da imagem mínima e soma de Ewald

Em simulações tradicionais de Dinâmica Molecular, são estudados sistemas relativamente pequenos, com um número máximo da ordem de  $10^6$  átomos; tal número é limitado pela capacidade de processamento e de armazenamento dos dados no computador utilizado. Para estudar sistemas maiores, podem ser aplicados modelos do tipo *coarse-graining*, nos quais diversos átomos são agrupados em uma única partícula como forma de diminuir o custo computacional da simulação [86].

Se fosse possível simular um sistema com um número de átomos explícitos da ordem do número de Avogadro, o cálculo de propriedades relativas ao *bulk* do material seria direto: bastaria considerar todos os átomos da caixa para realizar os cálculos de interesse. Nessa situação, uma porcentagem muito pequena dos

átomos estaria na proximidade das fronteiras do sistema e, portanto, eles não contribuiriam de forma significativa para os resultados dos cálculos. No entanto, quando são consideradas caixas pequenas, um número significativo de átomos passa a encontrar-se nas suas bordas [87]. Como consequência, se forem realizados estudos de DM diretamente nessa caixa de simulação, os átomos na borda da caixa irão interagir com outras partículas apenas de um lado e estarão sujeitos ao efeito semelhante a um vácuo do lado de fora da caixa. Assim, as propriedades calculadas a partir de tal simulação não corresponderão às propriedades de *bulk* do material estudado [87].

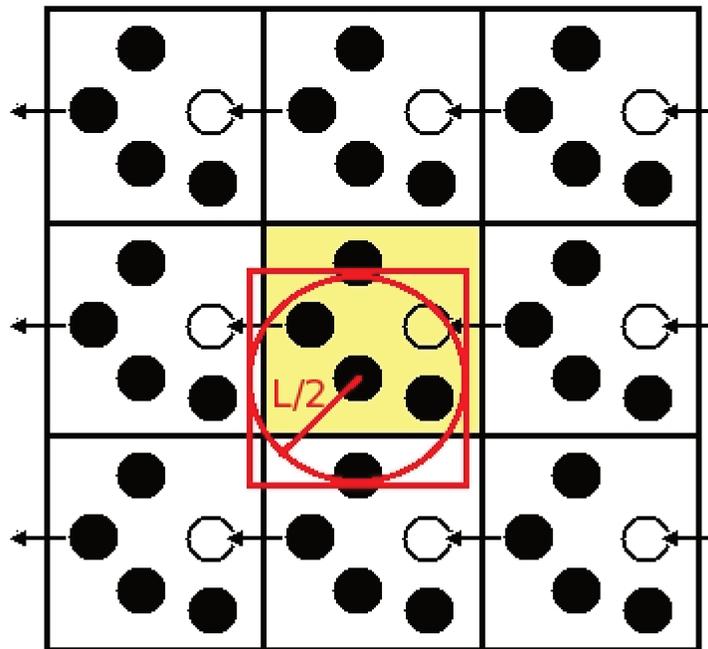
Para evitar efeitos de fronteira nos resultados das simulações de DM, são utilizadas condições periódicas de contorno [87]. Nesse método, a caixa de simulação original é replicada nas três direções de maneira a formar-se uma rede tridimensional infinita e periódica; no caso de sólidos cristalinos, como os zeólitos, tal procedimento leva à geração do retículo cristalino do material. As partículas replicadas movem-se exatamente da mesma maneira que as partículas correspondentes da caixa original. Consequentemente, se uma partícula sair por um dos lados da caixa de simulação original, sua réplica entrará nessa caixa pelo lado oposto, conservando-se assim o número de partículas ao longo da simulação [87]. Assim, encontra-se uma maneira de evitar efeitos de fronteira nas simulações sem aumentar significativamente o custo computacional do processo. Com o uso das condições periódicas de contorno, pode-se considerar a menor caixa de simulação para a qual as propriedades calculadas não se alterem com um pequeno aumento nas dimensões da caixa.

Em uma simulação de DM com condições periódicas de contorno, as interações intermoleculares de curto alcance podem ser computadas de acordo com a convenção da imagem mínima [87]. Segundo esse procedimento, cada partícula interage apenas com as partículas cujos centros estão no interior de uma região do mesmo formato e de igual tamanho da caixa de simulação e centrada na partícula de interesse [87]. Dessa maneira, garante-se que, em uma caixa com  $N$  partículas, serão computadas apenas  $N-1$  interações de curto alcance para cada

uma delas [87]. Em outras palavras, considera-se apenas a interação de uma partícula com cada réplica mais próxima a ela.

Pode-se diminuir ainda mais o custo computacional de uma simulação utilizando-se um raio de corte esférico [87], acima do qual todas as interações são desprezadas. Tal raio de corte não pode ser muito pequeno para não haver o risco de serem desprezadas interações importantes. Entretanto, seu valor é limitado superiormente pela metade do lado da caixa de simulação para que a convenção da imagem mínima seja respeitada; caso contrário, a partícula central poderia interagir com duas ou mais réplicas de uma mesma partícula.

Na Figura 2.1, encontra-se um esquema bidimensional que ilustra as condições periódicas de contorno e as convenções da imagem mínima e do raio de corte esférico para uma caixa de simulação quadrada.



**Figura 2.1.** Esquema de uma caixa de simulação bidimensional replicada com condições periódicas de contorno. Quando uma partícula sai por um dos lados da caixa original (em amarelo), uma de suas réplicas entra pelo lado oposto. Em vermelho, destacam-se a convenção da imagem mínima e o raio de corte esférico máximo para uma das partículas da caixa.

A convenção da imagem mínima não pode ser usada para computar as interações eletrostáticas, uma vez que essas forças são de longo alcance, podendo ser sentidas a diversas caixas de distância. Neste caso, usam-se métodos nos quais a força de interação entre os pares de partículas é substituída por uma força efetiva que envolve a interação de uma partícula com todas as outras partículas da sua caixa de simulação e com as respectivas imagens [87]. O método de Ewald [88, 89] é um procedimento amplamente utilizado nesse contexto.

## 2.2 Simulated Annealing

Simulated Annealing (SA) [90] é uma técnica de minimização global de energia. Seu nome deriva-se do processo metalúrgico de *annealing*, no qual um metal é aquecido até a sua fusão e depois resfriado lentamente, de forma a se obter um material com menor concentração de defeitos. Se o resfriamento for suficientemente lento, os átomos passarão a ocupar as devidas posições cristalográficas, minimizando-se assim a energia do metal [91]. Analogamente, no processo de SA, realizam-se vários ciclos de aquecimento/resfriamento do sistema para minimizar a sua energia [91].

Um ciclo de SA pode ser dividido em 3 etapas. A primeira delas consiste em utilizar um método de minimização local de energia. A seguir, aquece-se lentamente o sistema, utilizando passos de simulações de Dinâmica Molecular ou de Monte Carlo, até uma temperatura pré-definida. Por fim, resfria-se lentamente o sistema até a temperatura inicial [92].

Em simulações de zeólitos por Dinâmica Molecular, é importante minimizar previamente a energia do sistema, de forma a garantir que os cátions trocáveis se posicionem corretamente no zeólito. Devido à baixa mobilidade dos cátions trocáveis em zeólitos desidratados e ao grande número de mínimos locais de energia bastante próximos entre si, é muito fácil os cátions ficarem presos em

configurações que não são as mais favoráveis e não correspondem ao estado real do sistema zeolítico. Dessa maneira, se não for realizada uma etapa inicial de minimização de energia do sistema, os resultados das simulações de Dinâmica Molecular tornam-se altamente dependentes das posições iniciais consideradas para os cátions trocáveis.

### 2.3 Detalhes das simulações

Para obter as posições iniciais dos átomos no zeólito NaX, utilizamos uma caixa de simulação construída por Lucimara R. Martins [83] com o programa CRYSTAL98 [93] durante o seu trabalho de doutorado no grupo. Para construir a caixa, ela criou uma cela unitária (que, sem os cátions, apresenta a composição  $[\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}]^{96-}$ ) e colocou os cátions  $\text{Na}^+$  nos sítios de maior ocupação experimental ( $\text{Na}_2$ ,  $\text{Na}_3$  e  $\text{Na}_4$ ). Como resultado, obteve-se uma caixa de simulação cúbica com 25,099 Å de lado e composição  $\text{Na}_{96}[\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}]$  com todos os sítios I e II inicialmente ocupados. Para evitar no início da simulação uma repulsão muito grande entre os cátions dos sítios  $\text{Na}_2$  e  $\text{Na}_3$  adjacentes, tais cátions foram levemente afastados; para isso, visualizamos as caixas de simulação com o programa VMD [94] e arrastamos os cátions em questão. Já para montar a estrutura do BaX, retiramos os cátions  $\text{Na}^+$  da caixa de simulação previamente construída e distribuímos 48  $\text{Ba}^{2+}$  nos sítios I e II, os quais também ficaram completamente ocupados. Assim, obtivemos uma caixa de composição  $\text{Ba}_{48}[\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}]$ . Nas simulações de DM, as caixas foram replicadas de acordo com condições periódicas de contorno cúbicas.

Com o intuito de preparar o sistema para as simulações de DM, minimizamos a energia das caixas de simulação através do método de Simulated Annealing, adaptando o procedimento descrito por Krokidas *et al* [92]. Realizamos ao todo 3 ciclos de SA, sendo cada ciclo composto por 10 rampas de aquecimento/resfriamento com temperaturas entre 293 K e 533,1 K, variadas com

incrementos de 4,9 K. Em cada temperatura, rodamos 2 ps de DM no ensemble NVT (ou seja, mantendo-se o número de partículas, o volume do sistema e a temperatura constantes). Os ciclos de SA foram realizados com o programa DL\_POLY [85]. A etapa de SA foi importante para assegurar a redistribuição adequada dos cátions  $\text{Na}^+$ , principalmente entre os sítios III/III', os quais estavam completamente desocupados na caixa de simulação inicial.

A seguir, foram feitas as simulações de Dinâmica Molecular para os zeólitos NaX e BaX em 2 condições diferentes: mantendo-se a matriz rígida e considerando-se a sua flexibilidade. Em ambos os casos, foram obtidas 100 trajetórias no ensemble NVE (com o número de partículas, o volume do sistema e a energia constantes) com duração de 25 ps e passo de 1 fs, intercaladas por um rescalonamento de temperatura com duração de 3,5 ps. Tais simulações foram realizadas em duas condições de temperatura diferentes: a 298 K e a 600 K, para estudarmos a influência da temperatura nas propriedades calculadas. Em ambas as temperaturas, foi necessário termalizar inicialmente o sistema durante 3,5 ps. Todas as simulações foram realizadas com o programa DL\_POLY [85].

Em todas as simulações, utilizamos a soma de Ewald [88, 89], com parâmetro  $\alpha = 0,1158 \text{ \AA}^{-1}$  para as trajetórias do NaX com matriz rígida, com  $\alpha = 0,2215 \text{ \AA}^{-1}$  para as simulações do NaX com matriz flexível e  $\alpha = 0,1205 \text{ \AA}^{-1}$  para todas as simulações do BaX. Os diferentes valores de  $\alpha$  foram determinados através do método descrito por Faux *et al* [61]. Para cada zeólito (e em cada condição de simulação), fizeram-se diversas simulações de DM curtas com diferentes valores de  $\alpha$  e contruiu-se um gráfico da energia configuracional do sistema em função do parâmetro  $\alpha$ . Em todos os casos, com o aumento de  $\alpha$  o valor da energia configuracional é inicialmente crescente, atinge um *plateau* e posteriormente passa a decair; o valor ideal de  $\alpha$  encontra-se no ponto médio do *plateau*. A determinação do parâmetro de Ewald correto para a simulação de cada zeólito é muito importante, uma vez que as propriedades calculadas a partir das simulações são altamente dependentes do valor de  $\alpha$  utilizado.

Nas simulações do zeólito NaX, utilizamos inicialmente os parâmetros do campo de força descrito por Ramsahye e Bell [64]. Tais parâmetros foram aplicados com sucesso pelos autores para explicar o comportamento dos íons Na<sup>+</sup> no zeólito NaY com matriz flexível em presença de clorofórmio [64]. No entanto, não se encontram na literatura estudos envolvendo esse potencial com o zeólito NaX desidratado, nem estudos que indiquem a importância da flexibilidade da matriz zeolítica para o sucesso do potencial. Assim, realizamos inicialmente as simulações do zeólito NaX com os parâmetros originais de Ramsahye e Bell [64] e posteriormente alteramos alguns termos envolvendo os átomos da matriz para aprimorar os resultados estruturais das simulações com a matriz flexível; para isso, realizamos diversas simulações de DM e escolhemos o conjunto de parâmetros que forneceu os melhores resultados. Tais alterações também foram utilizadas nas simulações do zeólito BaX com a matriz flexível.

Para simular o zeólito BaX, foi necessário parametrizar o potencial de interação Ba – O. Para isso, adotamos como ponto de partida o potencial de Buckingham para o par de átomos Na – O e alteramo-lo até obtermos distâncias Ba – O, fatores de ocupação dos sítios cristalográficos e espectro no infravermelho longínquo relativamente consistentes com os dados experimentais. Foram encontrados ao todo diversos potenciais que descrevem adequadamente as distâncias Ba – O e a ocupação dos sítios cristalográficos; no entanto, a maioria deles descreve muito mal o espectro de infravermelho longínquo dos cátions trocáveis. Os resultados aqui descritos se referem aos melhores conjuntos de parâmetros para as simulações com matriz rígida e flexível. Nota-se que no caso do BaX, ao contrário do NaX, é necessário utilizar parâmetros de interação Ba – O um pouco diferentes nas simulações com matriz rígida e flexível para que elas forneçam os melhores resultados.

Os parâmetros finais utilizados em nosso estudo estão listados nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3.

**Tabela 2.1.** Cargas atômicas utilizadas nas simulações.

Espécie	Carga / e
Si	2,4
Al	1,4
O	-1,2
Na	1,0
Ba	2,0

**Tabela 2.2.** Parâmetros do potencial de Buckingham utilizados nas simulações.

Par de íons	A / eV	$\rho / \text{Å}$	C / eV $\text{Å}^6$
Si – O	30023,0	0,1621	12,840
Al – O	19000,0	0,1622	12,840
O – O	894,6	0,3244	0,0
Na – O	8200,0	0,218	11,8
Ba – O (matriz rígida)	95000,0	0,218	11,8
Ba – O (matriz flexível)	95000,0	0,212	11,8

**Tabela 2.3.** Parâmetros do potencial de 3 corpos utilizados nas simulações.

Átomos	k / eV $\text{rad}^{-2}$	$\Theta_0 / ^\circ$
O – Si – O	12,100	109,47
O – Al – O	4,200	109,47

Nas simulações com matriz rígida, apenas as interações eletrostáticas envolvendo os cátions trocáveis e o potencial de Buckingham dos cátions trocáveis com os oxigênios foram considerados. Já para as simulações com a matriz flexível, utilizamos todos os parâmetros presentes no campo de força.



## Capítulo 3

### Simulações do zeólito NaX

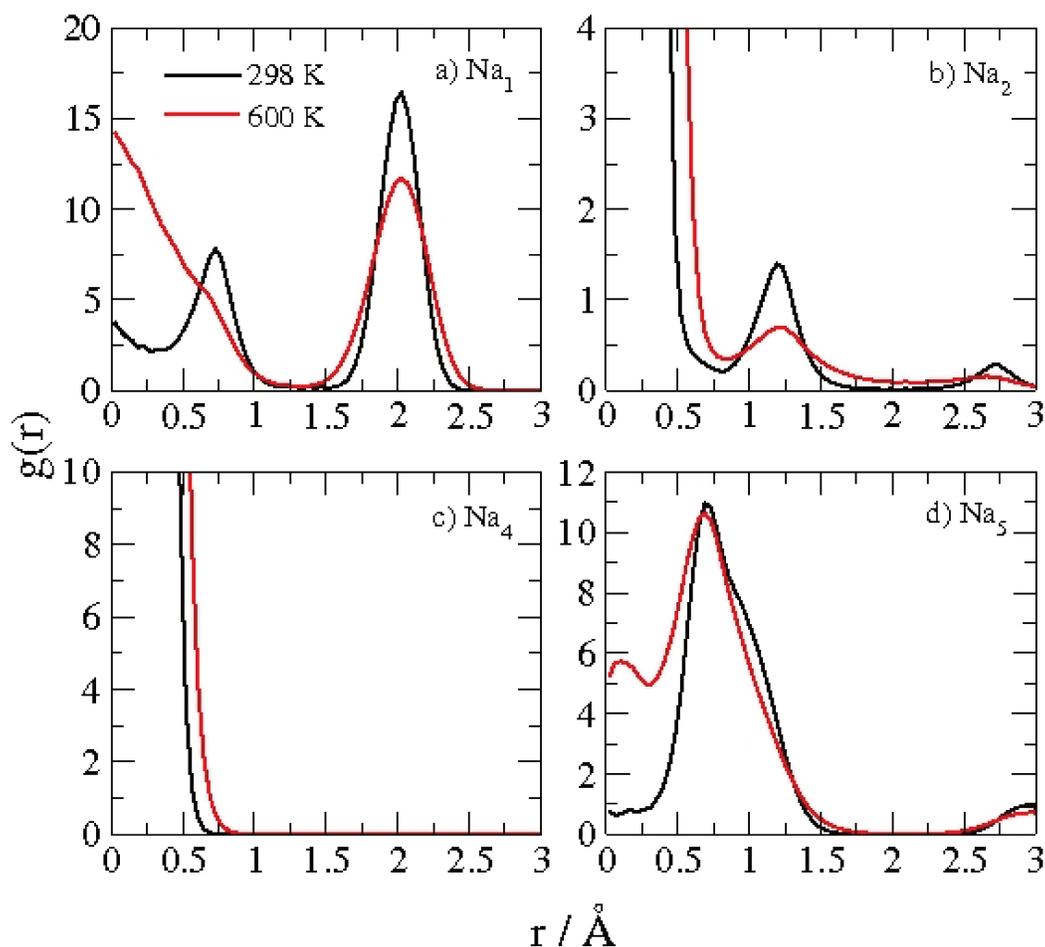
#### 3.1 Classificação dos cátions e ocupação dos sítios cristalográficos

Para determinar a que sítio cristalográfico cada íon  $\text{Na}^+$  pertence, calculamos funções de distribuição análogas a funções de distribuição radial de pares  $g(r)$  entre os íons e os diferentes sítios cristalográficos. A função  $g(r)$  entre os átomos  $\alpha$  e  $\beta$  é definida como [87]:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{N_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_\beta}, \quad (3.1)$$

onde  $N_{\alpha\beta}(r)$  é o número médio de átomos  $\beta$  situados a uma distância entre  $r$  e  $r+\Delta r$  do átomo  $\alpha$  e  $\rho_\beta$  é a densidade média de átomos  $\beta$ .

O significado da função de distribuição radial de pares é bastante simples:  $g_{\alpha\beta}(r)$  fornece a probabilidade de os átomos do tipo  $\beta$  serem encontrados a uma distância entre  $r$  e  $r+\Delta r$  de um átomo  $\alpha$  em relação a essa mesma probabilidade no caso hipotético em que a distribuição dos átomos  $\alpha$  e  $\beta$  é completamente aleatória na mesma densidade. Em nossos cálculos, aplicamos a Equação 3.1 substituindo o átomo  $\alpha$  pelo sítio cristalográfico de interesse. Como resultado, obtivemos a probabilidade de serem encontrados os cátions trocáveis ao redor de cada tipo de sítio cristalográfico. As funções obtidas pertinentes para as nossas análises relativas às simulações com a matriz rígida estão mostradas na Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Funções de distribuição entre os sítios Na<sub>1</sub>, Na<sub>2</sub>, Na<sub>4</sub> e Na<sub>5</sub> e os cátions para as simulações do NaX com a matriz rígida.

É possível saber a posição esperada para cada tipo de cátion na Figura 3.1 conhecendo-se as distâncias entre os diversos sítios cristalográficos no zeólito X. Analisando o painel (a), encontram-se 2 picos em distâncias curtas: o primeiro refere-se aos cátions Na<sub>1</sub> (NaI), enquanto o segundo se deve aos cátions Na<sub>2</sub> e Na<sub>3</sub> (NaI'). Já no painel (c), existe um pico centrado em zero e bastante intenso relativo aos Na<sub>4</sub> (NaII). Por fim, no painel (d), encontra-se um pico a curtas distâncias relativo aos cátions Na<sub>5</sub>, Na<sub>6</sub> e Na<sub>6</sub>' (NaIII'); a existência de um único pico relativo a todos os cátions do tipo III' se deve à sobreposição dos picos dos cátions individuais e reflete a impossibilidade de classificar esses íons

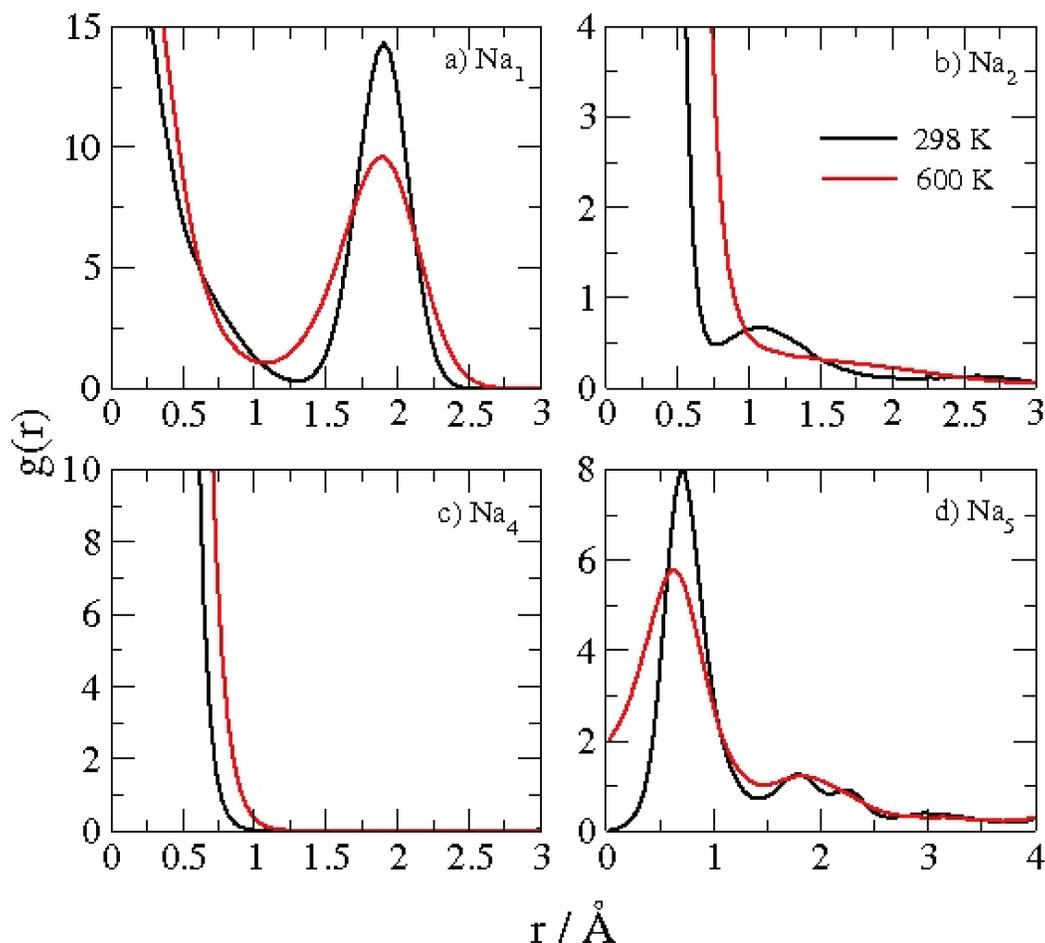
separadamente. No geral, as curvas obtidas são parecidas em ambas as temperaturas; nota-se apenas o alargamento de alguns picos a 600 K, devido à maior mobilidade dos cátions em temperaturas mais elevadas.

A análise cuidadosa dos gráficos dispostos na Figura 3.1 permite-nos chegar também a uma outra conclusão. No painel (a), a 298 K, o pico relativo aos cátions do tipo I indica que eles se encontram deslocados a 0,73 Å da origem. Esse efeito também pode ser visto no painel (b): o pico que deveria se encontrar ao redor de 2 Å (distância entre os sítios I e I') está na verdade desdobrado, com um pico em 1,20 Å e outro em 2,72 Å. Já a 600 K, devido à maior mobilidade dos íons, o deslocamento dos cátions do tipo I torna-se menos evidente; por esse motivo, o primeiro pico no painel (a) está centrado em 0 Å e, no painel (b), a função não se anula entre os dois picos desdobrados.

Observando a posição em que os picos de interesse chegam ao valor mínimo, estabeleceu-se o seguinte critério de classificação:

- Cátions do tipo NaI estão localizados a menos de 1,50 Å do sítio Na<sub>1</sub> a 298 K (e a menos de 1,33 Å a 600 K).
- Cátions do tipo NaI' estão localizados entre 1,50 e 2,54 Å do sítio Na<sub>1</sub> a 298 K (e entre 1,33 e 2,73 Å a 600 K).
- Cátions do tipo NaII estão localizados a menos de 0,87 Å do sítio Na<sub>4</sub> a 298 K (e a menos de 1,12 Å a 600 K).
- Cátions do tipo NaIII' estão localizados a menos de 1,92 Å do sítio Na<sub>5</sub> a 298 K (e a menos de 2,12 Å a 600 K).

Para determinar os critérios de classificação dos cátions nas simulações com a matriz flexível, computamos novamente as funções de distribuição entre os vários sítios cristalográficos e os íons. Tais funções estão mostradas na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Funções de distribuição entre os sítios  $\text{Na}_1$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{Na}_4$  e  $\text{Na}_5$  e os cátions para as simulações do NaX com a matriz flexível.

Novamente, o painel (a) apresenta 2 picos a distâncias curtas, relativos aos cátions dos tipos I e I', respectivamente. No entanto, em ambas as temperaturas o pico referente aos cátions  $\text{NaI}$  está centrado no zero, o que sugere que nas simulações com a matriz flexível o deslocamento dos cátions I na direção  $[1\ 1\ 1]$  não ocorre. Entretanto, existem indícios de que tal deslocamento ocorre, sim, nas simulações com a matriz flexível, embora existam também íons localizados nas posições cristalográficas dos sítios I. No painel (b), observa-se a 298 K que o pico relativo aos cátions do tipo I, que seria esperado em torno de  $2 \text{\AA}$ , aparece desdobrado em  $1,09$  e  $2,65 \text{\AA}$ , o que evidencia um deslocamento dos cátions I de

aproximadamente 0,6 Å na direção [1 1 1]; já a 600 K, observa-se um pico pouco definido em 2 Å, o que se deve à maior mobilidade dos cátions trocáveis em temperaturas elevadas.

Além disso, no painel (d) aparecem 2 picos a distâncias curtas, ambos referentes aos cátions dos sítios III'. Tentamos, então, subdividir os cátions III' em 2 grupos, mas tal divisão se mostrou arbitrária, uma vez que os cátions de ambos os subgrupos apresentaram as mesmas propriedades estruturais e espectroscópicas. Portanto, assim como nas simulações com a matriz rígida, não se subdividiram os cátions do tipo III'.

Novamente, os gráficos obtidos em ambas as temperaturas são bastante parecidos. Assim como nas simulações com a matriz rígida, observa-se que os picos a 600 K são em geral mais alargados, devido à maior mobilidade dos cátions em temperaturas altas.

Foram obtidos os seguintes critérios de classificação para os cátions nas simulações com a matriz flexível:

- Cátions do tipo NaI estão localizados a menos de 1,24 Å do sítio Na<sub>1</sub> a 298 K (e a menos de 1,07 Å a 600 K).
- Cátions do tipo NaI' estão localizados entre 1,24 e 2,50 Å do sítio Na<sub>1</sub> a 298 K (e entre 1,07 e 2,85 Å a 600 K).
- Cátions do tipo NaII estão localizados a menos de 1,60 Å do sítio Na<sub>4</sub> a 298 K (e a menos de 1,64 Å a 600 K).
- Cátions do tipo NaIII' estão localizados a menos de 3,77 Å do sítio Na<sub>5</sub> a 298 K (e a menos de 3,66 Å a 600 K).

De posse dos critérios de classificação dos cátions trocáveis, computamos o número de cada tipo de cátion presente nas simulações. Para isso, escrevemos um programa que calcula as distâncias entre cada cátion trocável e os diversos sítios cristalográficos e compara essas distâncias com os critérios de classificação definidos para cada sítio. As ocupações calculadas para os diversos sítios

crystalográficos, bem como os respectivos valores experimentais de difração de raios X [19, 20], estão listados na Tabela 3.1. As ocupações dos sítios crystalográficos calculadas nas simulações são idênticas em ambas as temperaturas e para ambos os modelos (matriz rígida e matriz flexível).

**Tabela 3.1.** Ocupações dos sítios crystalográficos para as simulações do zeólito NaX.

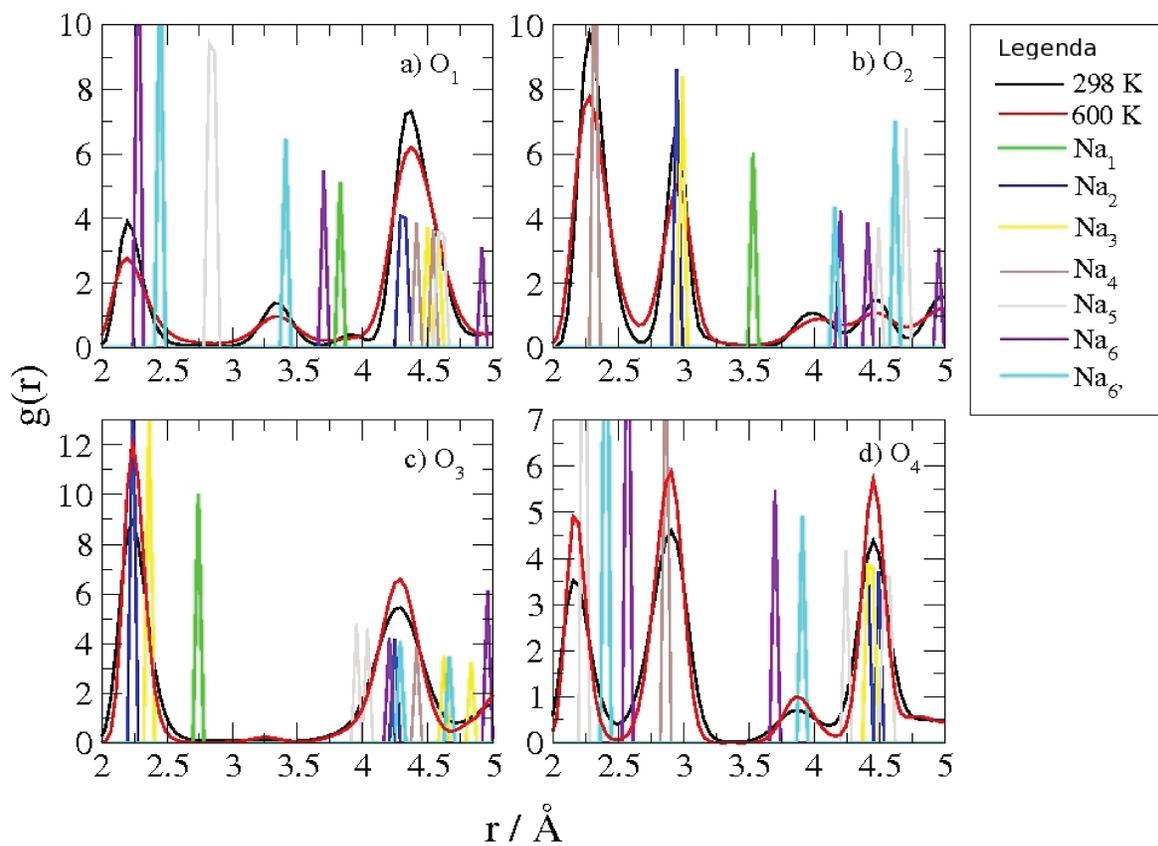
Sítio	DM	Experimental	
	$\text{Na}_{96}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$	$\text{Na}_{88}\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}$ [19]	$\text{Na}_{92}\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}$ [20]
I	2	3	0
I'	28	29	29
II	32	31	35
III'	34	30	28

Os resultados das simulações mostraram-se bastante compatíveis com os dados experimentais. As diferenças observadas devem-se ao fato de as 3 amostras analisadas possuírem diferentes proporções entre Si/Al e, portanto, diferentes números de íons  $\text{Na}^+$ . Como as ocupações dos sítios crystalográficos calculadas com a matriz flexível e com a matriz rígida são iguais, conclui-se que a flexibilidade da matriz zeolítica não é importante para prever corretamente as ocupações dos sítios crystalográficos do zeólito NaX desidratado.

### 3.2 Distâncias entre os cátions $\text{Na}^+$ e os oxigênios da matriz zeolítica

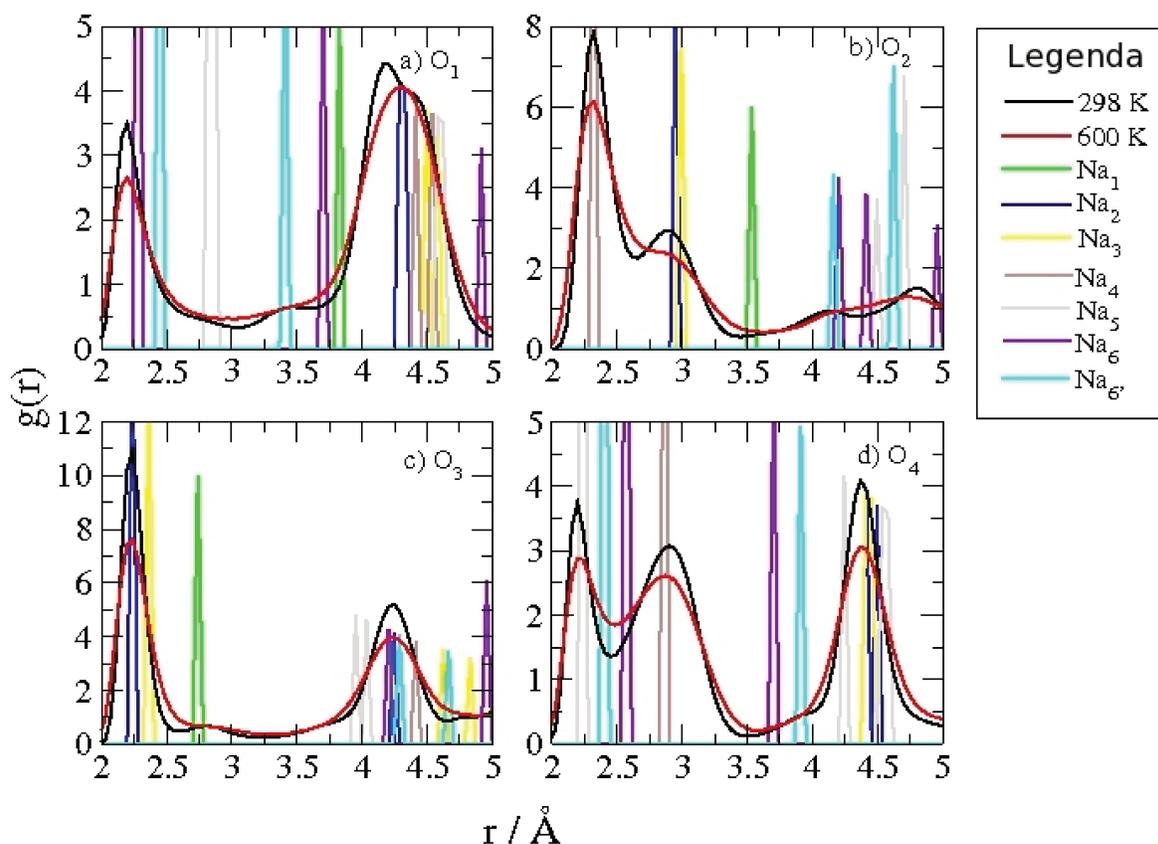
Nos trabalhos experimentais de difração de raios X do zeólito NaX [19, 20], encontram-se as distâncias entre os cátions  $\text{Na}^+$  e cada um dos tipos de oxigênio da matriz zeolítica. Para computar as diversas distâncias Na – O, calculamos as

funções de distribuição radial de pares entre os cátions  $\text{Na}^+$  e cada tipo de oxigênio. Os resultados relativos às simulações com a matriz rígida estão mostrados na Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Funções de distribuição radial de pares entre os cátions  $\text{Na}^+$  e os oxigênios O1, O2, O3 e O4 para as simulações do NaX com a matriz rígida. As linhas verticais coloridas referem-se a uma situação hipotética na qual todos os sítios estão ocupados.

Realizamos o mesmo procedimento para as simulações do zeólito NaX com a matriz flexível. As curvas resultantes encontram-se na Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Funções de distribuição radial de pares entre os cátions Na<sup>+</sup> e os oxigênios O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e O<sub>4</sub> para as simulações do NaX com a matriz flexível. As linhas verticais coloridas referem-se a uma situação hipotética na qual todos os sítios estão ocupados.

Por meio das curvas verticais coloridas, podemos fazer a atribuição dos picos e, assim, descobrir as distâncias médias Na – O obtidas nas simulações. Tais distâncias estão dispostas na Tabela 3.2, juntamente com os respectivos valores experimentais obtidos por difração de raios X. Ao atribuímos os diversos picos de  $g(r)$  aos cátions correspondentes, nota-se que apenas um dos picos relativos aos cátions do tipo I aparece nas funções  $g(r)$ , o que se deve à baixa ocupação desse sítio cristalográfico. Por esse motivo, as distâncias Na<sub>1</sub> – O

dispostas na Tabela 3.2 foram obtidas por meio de gráficos auxiliares, nos quais computamos a distância dos cátions NaI a cada tipo diferente de oxigênio.

**Tabela 3.2.** Distâncias Na<sup>+</sup> – O (em Å) do zeólito NaX.

Par de átomos	DM – matriz rígida		DM – matriz flexível		Experimental	
	Na <sub>96</sub> Si <sub>96</sub> Al <sub>96</sub> O <sub>384</sub>		Na <sub>96</sub> Si <sub>96</sub> Al <sub>96</sub> O <sub>384</sub>		Na <sub>88</sub> Si <sub>104</sub> Al <sub>88</sub> O <sub>384</sub> [19]	Na <sub>92</sub> Si <sub>100</sub> Al <sub>92</sub> O <sub>384</sub> [20]
	298 K	600 K	298 K	600 K		
NaI – O1	3,92	3,92	3,83	3,83	3,824(5)	-----
NaI – O2	3,20 / 4,03	3,20 / 4,03	3,20 / 3,91	3,50	3,555(5)	-----
NaI – O3	2,36 / 3,26	2,36 / 3,26	2,34 / 3,24	2,41 / 3,07	2,748(5)	-----
NaI' – O2	2,95	2,95	2,90	2,90	2,942(6) – Na <sub>2</sub> 2,947(1) – Na <sub>3</sub>	2,932(7)
NaI' – O3	2,24	2,24	2,23	2,23	2,242(7) – Na <sub>2</sub> 2,36 – Na <sub>3</sub>	2,266(7)
NaII – O2	2,28	2,28	2,32	2,32	2,343(5)	2,355(6)
NaII – O4	2,90	2,90	2,91	2,89	2,887(5)	2,885(6)
NaIII' – O1	2,20 / 3,35	2,20 / 3,35	2,20 / 3,5	2,20	2,81(6)/2,85(6) – Na <sub>5</sub> 2,45(4)/3,61(4) – Na <sub>6</sub> 2,44(5)/3,39(5) – Na <sub>6'</sub>	2,44
NaIII' – O4	2,16	2,16	2,20	2,20	2,22(5) – Na <sub>5</sub> 2,58(5) – Na <sub>6</sub> 2,41(5) – Na <sub>6'</sub>	2,33(5) – Na <sub>5/6</sub> 2,56(14) – Na <sub>6'</sub>

No geral, as distâncias Na – O calculadas com a matriz flexível estão parecidas com as distâncias calculadas com a matriz rígida. Em ambos os modelos, as distâncias obtidas entre os oxigênios e os cátions dos tipos I', II e III'

estão em excelente acordo com os dados experimentais. Como não se observa uma melhoria e nem uma piora sistemática nas distâncias Na – O obtidas considerando-se a flexibilidade da matriz, conclui-se que ambos os modelos conseguem reproduzir satisfatoriamente as distâncias Na – O medidas experimentalmente.

Por outro lado, as distâncias NaI – O2 e NaI – O3 estão em desacordo com os dados obtidos por difração de raios X [19, 20]. Ambas as distâncias aparecem desdobradas, o que nos mostra novamente que os cátions do tipo I devem estar deslocados de seus sítios cristalográficos. Só não se observa esse desdobramento da distância NaI – O2 nas simulações em 600K com a matriz flexível devido à grande mobilidade desses cátions em temperaturas mais elevadas.

O deslocamento dos cátions NaI foi previsto por Engelhardt [95], que estudou o zeólito NaY por RMN (ressonância magnética nuclear) de  $^{23}\text{Na}$  e concluiu que os cátions do tipo I sofrem um deslocamento de aproximadamente 0,6 Å na direção [1 1 1] e, portanto, não se encontram no centro do prisma hexagonal. Segundo esse estudo, as distâncias NaI – O2 são de 3,2 e 3,9 Å e as distâncias NaI – O3 são de 2,4 e 3,1 Å [95], ou seja, nossas simulações estão em concordância com os resultados experimentais. Esse deslocamento também foi observado experimentalmente por Rubio *et al* (difração de raios X utilizando um mapa de densidade eletrônica para a análise de resultados) [96] e computacionalmente por Jaramillo e Auerbach (simulações de DM) [57] e por Heidler *et al* (simulações de Monte Carlo) [97]. Segundo Engelhardt [95], experimentos de difração de raios X têm dificuldades para detectar tal deslocamento porque a técnica fornece apenas as posições médias dos átomos e, neste caso, a posição média é justamente o centro do prisma hexagonal. Convém ainda notar que o deslocamento dos íons NaI é favorável pois os  $\text{Na}^+$  passam a se coordenar a apenas 3 átomos O3 a uma distância praticamente igual à soma dos raios de van der Waals do  $\text{Na}^+$  e do  $\text{O}^{2-}$  (respectivamente, 0,95 e 1,40 Å,

fornecendo assim uma distância NaI – O3 ideal igual a 2,35 Å); a essa distância, espera-se que a interação Na – O seja a máxima possível.

### 3.3 Tempos de residência dos cátions Na<sup>+</sup> em seus sítios cristalográficos

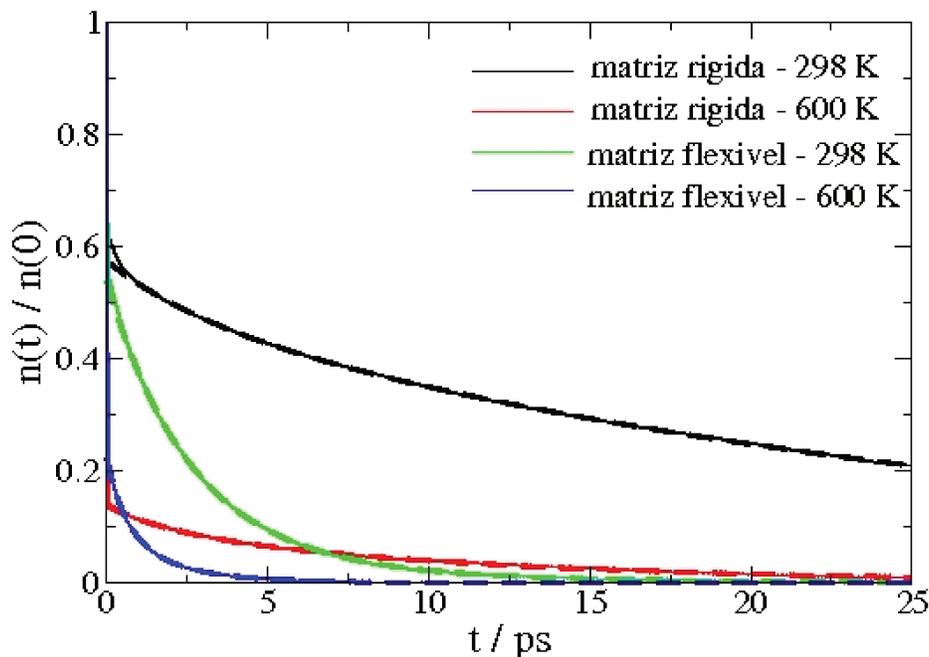
Até aqui, foram mostrados apenas resultados estruturais sobre o zeólito NaX; no entanto, também é possível calcularmos propriedades dinâmicas sobre o sistema em estudo. No caso de zeólitos, a mobilidade dos cátions trocáveis é outra propriedade bastante importante para se entender o comportamento do material na adsorção de pequenas moléculas e em processos catalíticos. Para estudar essa mobilidade, pode-se calcular o tempo de residência dos cátions em seus respectivos sítios cristalográficos por meio da função de probabilidade de Impey [98]:

$$\frac{n_{t^*}(t)}{n_0} = \left\langle \sum_{j=1}^N P_j(t, t^*) \right\rangle \quad (3.2)$$

Se um determinado cátion  $j$  permanece em seu sítio cristalográfico no intervalo de tempo entre 0 e  $t$  sem sair desse sítio por um intervalo de tempo superior a  $t^*$  (tempo de intermissão), então a função  $P_j(t, t^*)$  é igual a 1. Caso contrário,  $P_j(t, t^*)$  vale 0. Quanto maior a mobilidade de um cátion, mais ele sairá de seu sítio cristalográfico e, portanto, maior será o decaimento da sua função de probabilidade de Impey.

Considerando  $t^* = 0$ , computamos em ambas as temperaturas as funções de probabilidade de Impey para todos os tipos de cátions, as quais foram ajustadas por funções biexponenciais. Em todos os casos, observou-se um maior decaimento nas funções calculadas a 600 K, o que está de acordo com a maior

mobilidade dos cátions em temperaturas mais elevadas. As funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I estão mostradas na Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I do NaX. As curvas tracejadas correspondem aos ajustes biexponenciais.

As curvas obtidas a 298 K e a 600 K para as funções calculadas a partir das simulações com a matriz rígida foram ajustadas por funções biexponenciais, fornecendo como resultado, respectivamente:

$$y = 0,0891 \exp(-x/3,0122) + 0,4851 \exp(-x/29,6498)$$

$$y = 0,0385 \exp(-x/1,8824) + 0,0993 \exp(-x/10,7512)$$

Ou seja, o decaimento é biexponencial, com os tempos característicos de residência  $t_1 = 3,0$  ps e  $t_2 = 29,6$  ps a 298 K e de  $t_1 = 1,9$  ps e  $t_2 = 10,8$  ps a 600 K. As curvas calculadas nas simulações com a matriz flexível também foram ajustadas por funções biexponenciais, fornecendo como resultado, para 298 K e 600 K respectivamente:

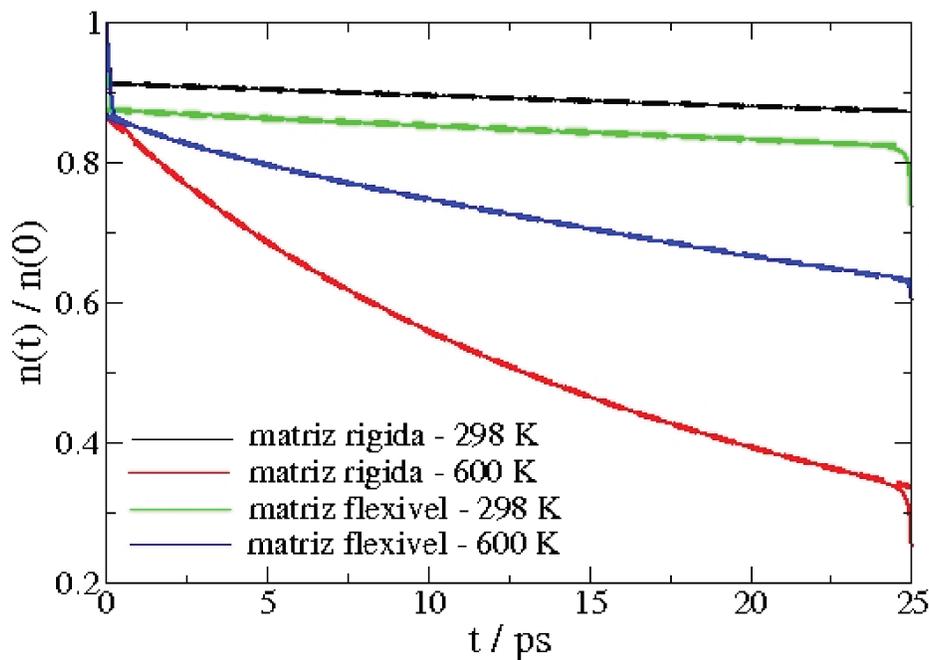
$$y = 0,0642 \exp(-x/6,1972) + 0,4739 \exp(-x/2,5205)$$

$$y = 0,1282 \exp(-x/0,5946) + 0,0941 \exp(-x/1,8668)$$

A 298 K, os tempos característicos de residência são  $t_1 = 2,5$  ps e  $t_2 = 6,2$  ps, enquanto a 600 K tais tempos são  $t_1 = 0,6$  ps e  $t_2 = 1,9$  ps.

Com ambos os modelos, os tempos característicos de residência são menores a 600 K, o que confirma o aumento da mobilidade catiônica em temperaturas mais elevadas. Como todas as curvas apresentam decaimento exponencial (no caso, biexponencial), conclui-se que ocorrem saídas dos cátions de seus sítios cristalográficos.

Os cátions do tipo I' apresentam um comportamento semelhante ao dos cátions I. Suas funções de probabilidade de Impey estão mostradas na Figura 3.6.



**Figura 3.6.** Funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I' do NaX. As curvas tracejadas correspondem aos ajustes biexponenciais.

Novamente, as curvas a 298 K e a 600 K obtidas nas simulações com a matriz rígida foram ajustadas por funções biexponenciais. Respectivamente:

$$y = 0,0280 \exp(-x/38,1530) + 0,4851 \exp(-x/819,3340)$$

$$y = 0,2366 \exp(-x/8,9593) + 0,6303 \exp(-x/37,3156)$$

Neste caso, o decaimento exponencial é marcadamente maior a 600 K, o que mostra que o aumento de temperatura teve um efeito mais pronunciado na mobilidade dos cátions I' em comparação com os cátions do tipo I. A curva referente a 298 K decaiu muito pouco, o que faz com que os tempos característicos de residência calculados por ela não sejam muito confiáveis; mesmo assim, o fato de o decaimento ter sido pequeno mostra que os cátion I' estão bem mais presos em seus sítios cristalográficos.

A função de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I' para as simulações com a matriz flexível também apresenta decaimento exponencial em ambas as temperaturas; a 298 K e a 600 K, tem-se, respectivamente:

$$y = 0,0017 \exp(-x/2,6419) + 0,8739 \exp(-x/421,9040)$$

$$y = 0,0335 \exp(-x/3,7267) + 0,8333 \exp(-x/90,1064)$$

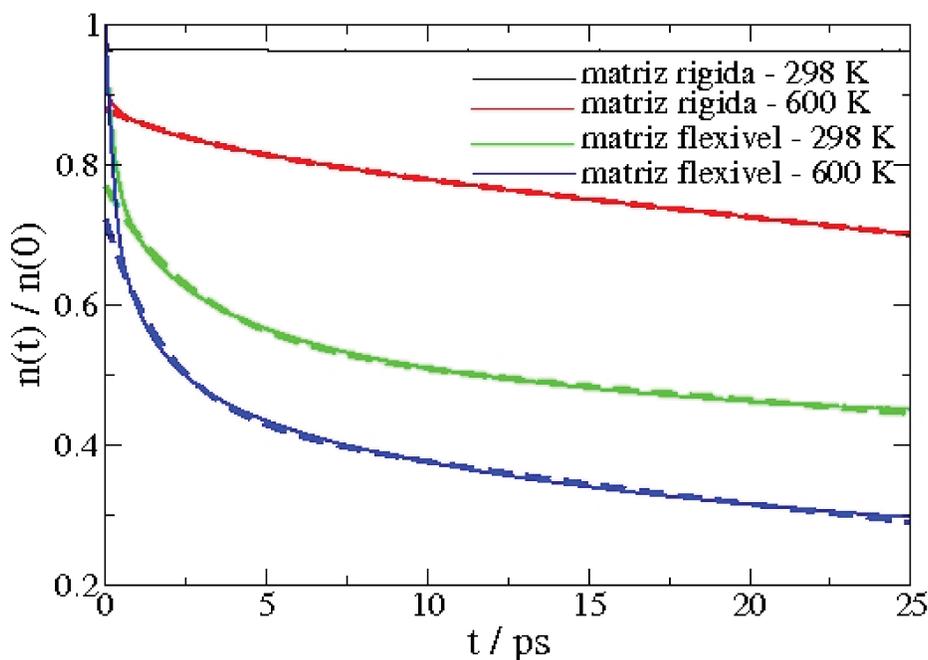
Ou seja, os tempos característicos de residência a 298 K são  $t_1 = 2,6$  ps e  $t_2 = 421,9$  ps e, a 600 K,  $t_1 = 3,7$  ps e  $t_2 = 90,1$  ps. Embora o efeito da temperatura aqui não seja tão grande quanto nas simulações com a matriz rígida, os cátions do tipo I' também apresentam-se mais móveis na temperatura mais elevada.

Já as funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo II decaem muito pouco em ambas as temperaturas e com ambos os modelos de descrição da matriz zeolítica, não sendo possível fazer os ajustes exponenciais. Portanto, os cátion do tipo II se encontram bem presos aos respectivos sítios cristalográficos.

Simulações de Monte Carlo descritas na literatura sugerem que, para um cátion do tipo I' deslocar-se ao sítio I adjacente, é necessário que o outro cátion I' presente no prisma hexagonal desloque-se em direção ao sítio II mais próximo [58]. Como todos os sítios II estão ocupados por cátions pouco móveis, o caminho mais favorável para a difusão dos cátions I e I' está barrado pelos cátions do tipo

II. Isso indica que, embora os cátions I/II saiam de seus sítios cristalográficos, eles devem voltar aos mesmos sítios logo a seguir, ou seja, não se observam movimentos difusivos dos cátions I, I' e II nas nossas simulações.

Por fim, foram calculadas as funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo III'. Tais funções estão mostradas na Figura 3.7.



**Figura 3.7.** Funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo III' do NaX. As curvas tracejadas correspondem aos ajustes biexponenciais.

Nas simulações com a matriz rígida, a 298 K, praticamente não se observa o decaimento da função de probabilidade de Impey, o que mostra que os cátions do tipo III' estão bastante presos aos seus sítios cristalográficos. Por outro lado, aumentando-se a temperatura para 600 K, os cátions III' passam a trocar de sítio cristalográfico com maior frequência e a função resultante pode ser ajustada por uma função biexponencial, com  $t_1 = 3,3$  ps e  $t_2 = 145,8$  ps.

$$y = 0,0467 \exp(-x/3,2967) + 0,8322 \exp(-x/145,8050)$$

Já nas simulações com a matriz flexível, um decaimento exponencial é observado em ambas as temperaturas, sendo mais pronunciado a 600 K. As funções resultantes a 298 K e 600 K podem ser ajustadas, respectivamente, pelas funções biexponenciais:

$$y = 0,2262 \exp(-x/2,9329) + 0,5437 \exp(-x/126,2080)$$

$$y = 0,2770 \exp(-x/1,9159) + 0,4452 \exp(-x/58,3377)$$

A 298 K, o decaimento biexponencial apresenta  $t_1 = 2,9$  ps e  $t_2 = 126,2$  ps e, a 600 K,  $t_1 = 1,9$  ps e  $t_2 = 58,3$  ps. Como consequência, existem 2 situações envolvidas na dinâmica dos cátions do tipo III': uma de tempo curto, envolvendo a ocupação de um sítio cristalográfico que apresenta um vizinho ocupado, e uma de tempo longo, relativa à ocupação de um sítio cristalográfico que possui apenas sítios vizinhos desocupados. Chegou-se a essa mesma conclusão a partir das simulações com a matriz rígida.

Na Tabela 3.3, encontram-se os tempos de residência de todos os tipos de cátions nos diferentes modelos de simulação, para efeitos de comparação.

**Tabela 3.3.** Tempos de residência (em ps) dos cátions  $\text{Na}^+$  nos sítios cristalográficos.

Tipo de Cátion	Matriz Rígida		Matriz Flexível	
	298 K	600 K	298 K	600 K
I	$t_1 = 3,0$ $t_2 = 29,6$	$t_1 = 1,9$ $t_2 = 10,8$	$t_1 = 2,5$ $t_2 = 6,2$	$t_1 = 0,6$ $t_2 = 1,9$
I'	$t_1 = 38,2$ $t_2 = 819,3$	$t_1 = 9,0$ $t_2 = 37,3$	$t_1 = 2,6$ $t_2 = 421,9$	$t_1 = 3,7$ $t_2 = 90,1$
II	$t_1$ e $t_2$ muito grandes	$t_1$ e $t_2$ muito grandes	$t_1$ e $t_2$ muito grandes	$t_1$ e $t_2$ muito grandes
III'	$t_1$ e $t_2$ muito grandes	$t_1 = 3,3$ $t_2 = 145,8$	$t_1 = 2,9$ $t_2 = 126,2$	$t_1 = 1,9$ $t_2 = 58,3$

Em suma, em todas as condições observou-se que os cátions do tipo II apresentam as menores mobilidades, estando assim bastante presos aos seus respectivos sítios cristalográficos. Já os cátions dos tipos I, I' e III' são mais móveis, principalmente a 600 K, o que pode ser visto pelos decaimentos biexponenciais de suas funções de probabilidade de Impey. Os movimentos dos cátions dos tipos I, I' e III' restringem-se a saídas e entradas de seus sítios cristalográficos originais, com eventuais passagens de cátions III' para sítios III' adjacentes. No entanto, mesmo as mobilidades dos cátions I, I' e III' não são grandes o bastante para permitir a observação de movimentos difusivos na escala de tempo das simulações.

### 3.4 Propriedades espectroscópicas

#### 3.4.1 Espectro de infravermelho longínquo dos cátions Na<sup>+</sup>

##### 3.4.1.1 Função de correlação de velocidades

Para estudar o movimento dos cátions trocáveis no interior do zeólito, utilizamos as funções de correlação de velocidades (FCV), definidas como [78]:

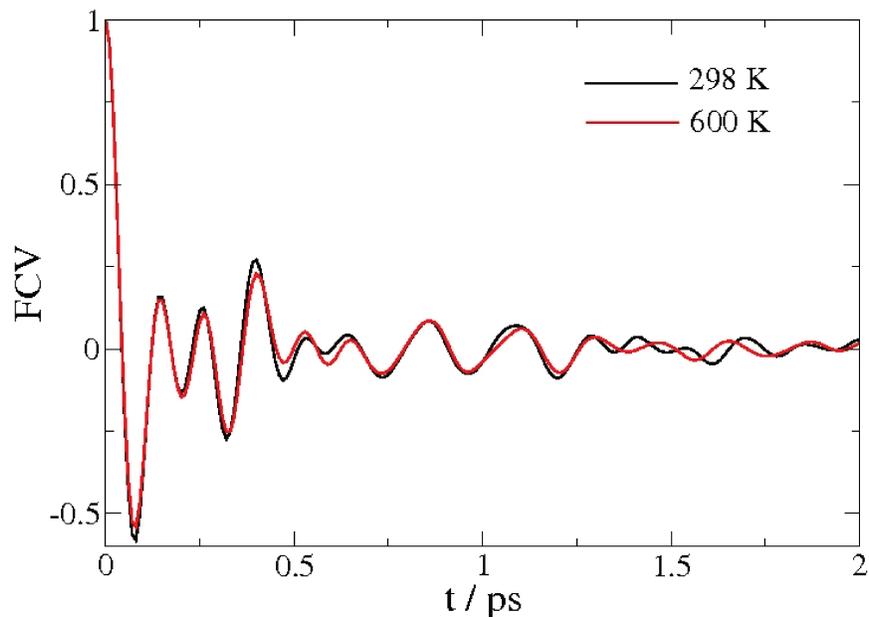
$$FCV(t) = \frac{\langle \mathbf{v}_j(t_0) \cdot \mathbf{v}_j(t_0+t) \rangle}{\langle |\mathbf{v}_j(t_0)|^2 \rangle}, \quad (3.3)$$

onde  $\mathbf{v}_j$  é o vetor velocidade de um sítio  $j$  em um tempo  $t$ .

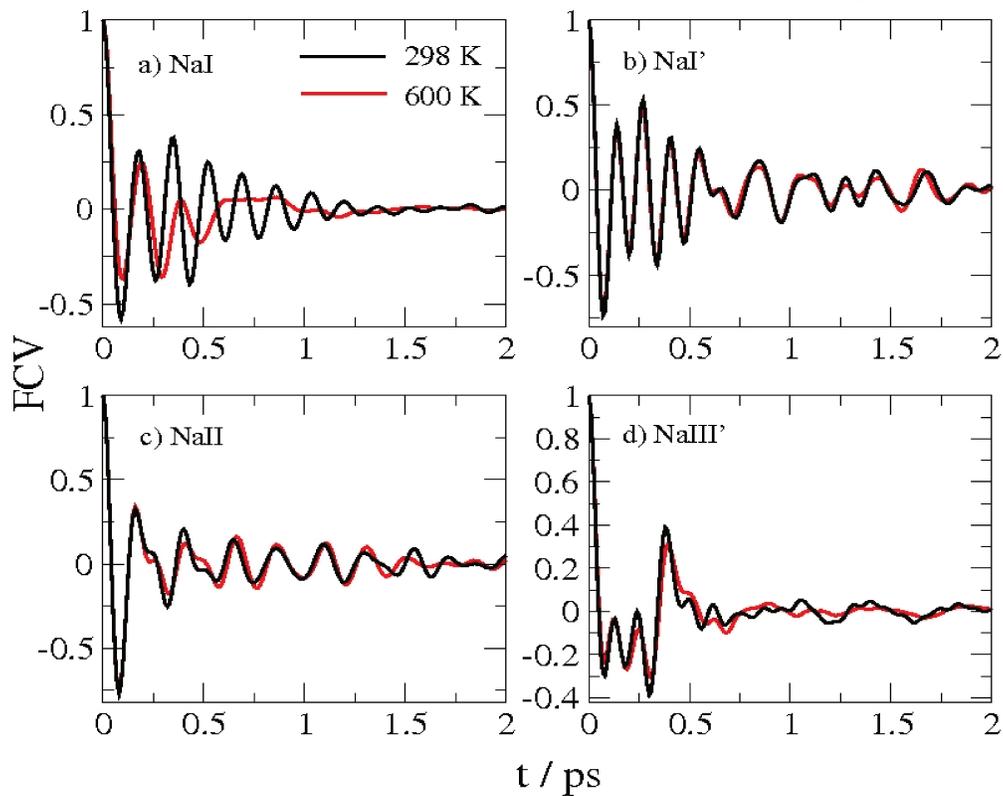
As funções de correlação quantificam o grau de correlação existente entre as variáveis consideradas no seu cálculo e, quando normalizadas, podem assumir valores entre -1 e 1. Quanto mais próximo de 1 estiver o valor absoluto da função de correlação, maior é o grau de correlação entre as variáveis. Especificamente, a FCV é um exemplo de função de autocorrelação, ou seja, é uma função que correlaciona uma determinada propriedade com ela mesma. As funções de autocorrelação indicam o quanto o sistema retém a memória de um estado anterior: quanto mais a função demora para decair, maior é a resistência do sistema em mudar o valor de uma determinada propriedade [78].

Podem-se estimar as frequências dos modos translacionais de um sistema a partir da transformada de Fourier da sua função de correlação de velocidades. No caso dos zeólitos, observam-se bandas de absorção na região do infravermelho longínquo relativas aos cátions trocáveis. Como as frequências dessas bandas são altamente dependentes do posicionamento dos cátions em seus sítios cristalográficos, os espectros de infravermelho longínquo são úteis para determinar a posição de cátions trocáveis não localizados pela técnica de difração de raios X [49]. Essas frequências são observadas experimentalmente por meio de diversas técnicas espectroscópicas, como absorção no infravermelho longínquo e espalhamento Raman de luz não-polarizada [99, 100].

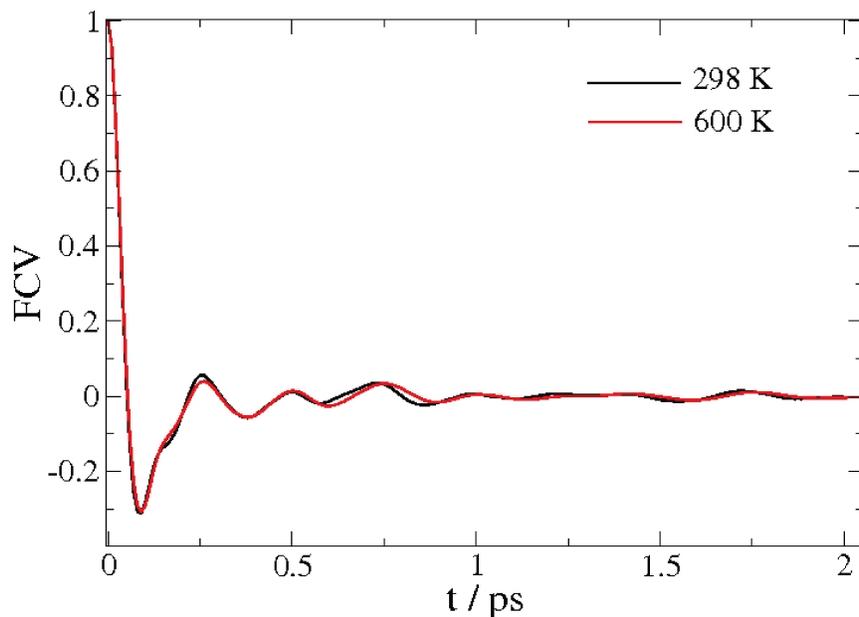
Em simulações de DM, é possível computar individualmente as funções de correlação de velocidades para cada tipo de cátion e, dessa maneira, tentar atribuir as bandas do espectro de infravermelho longínquo. Com esse intuito, computamos as FCV envolvendo todos os cátions e separando os cátions de acordo com os sítios cristalográficos que eles ocupam. Tais funções, obtidas a partir das simulações com a matriz rígida, estão mostradas nas Figuras 3.8 e 3.9, respectivamente. Realizamos o mesmo procedimento para as simulações com a matriz flexível. Os resultados encontram-se nas Figuras 3.10 e 3.11.



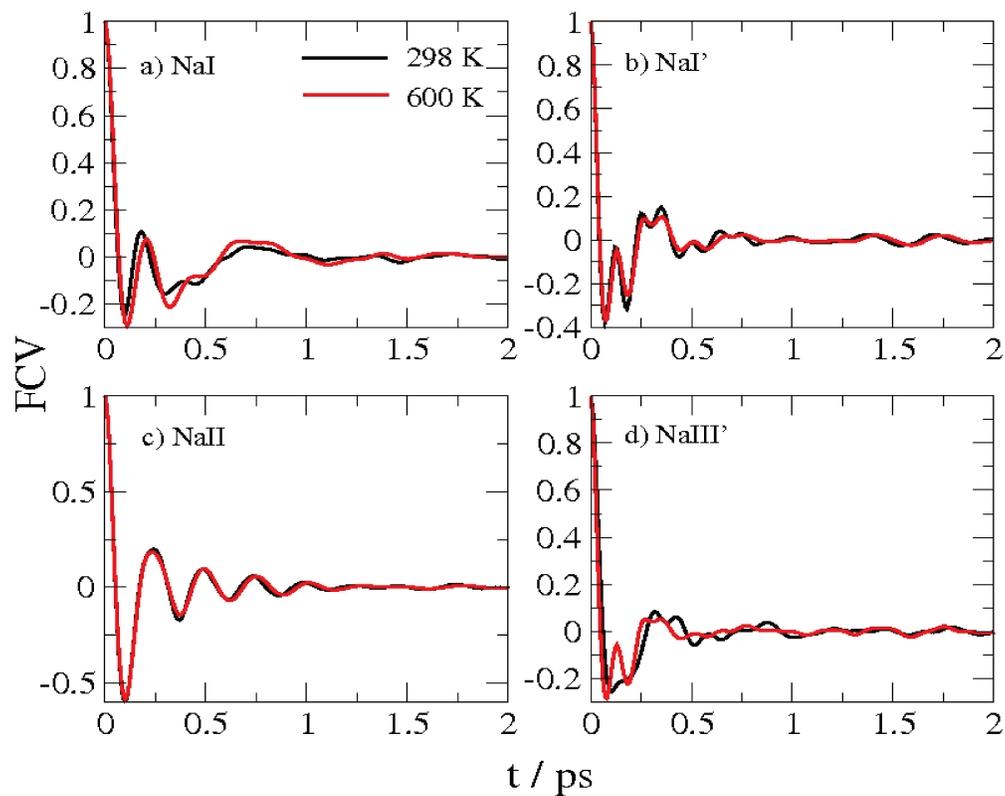
**Figura 3.8.** Funções de correlação de velocidades para todos os cátions  $\text{Na}^+$  a 298 K e a 600 K para as simulações do NaX com a matriz rígida.



**Figura 3.9.** Funções de correlação de velocidades para cada tipo de cátion  $\text{Na}^+$  a 298 K e a 600 K para as simulações do NaX com a matriz rígida.



**Figura 3.10.** Funções de correlação de velocidades para todos os cátions Na<sup>+</sup> a 298 K e a 600 K para as simulações do NaX com a matriz flexível.



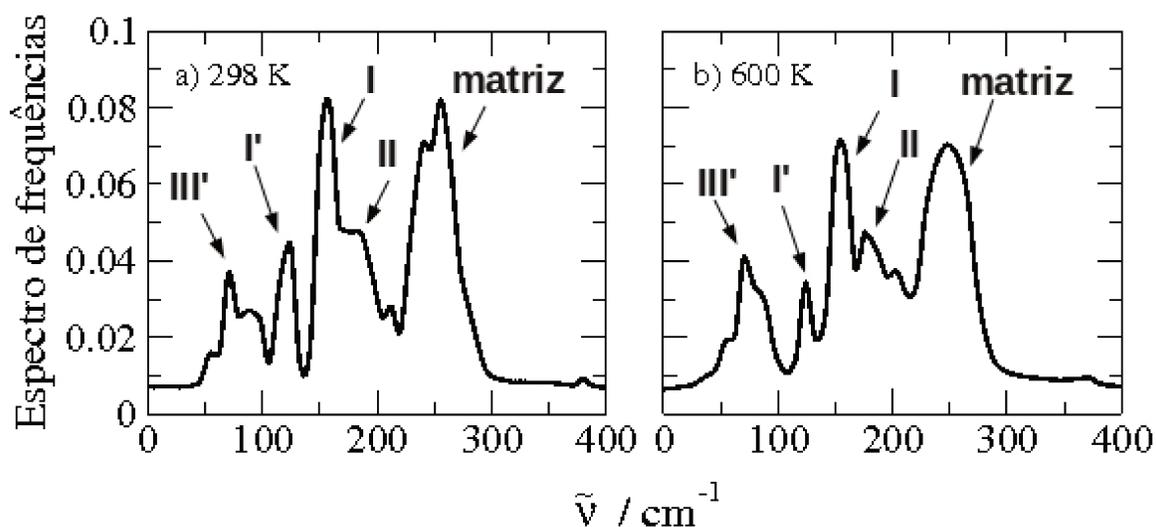
**Figura 3.11.** Funções de correlação de velocidades para cada tipo de cátion Na<sup>+</sup> a 298 K e a 600 K para as simulações do NaX com a matriz flexível.

Observa-se em todos os casos que as FCV assumem inicialmente o valor 1 e decaem rapidamente a valores negativos. A seguir, as FCV voltam a se tornar positivas e seguem-se algumas oscilações nas funções. As oscilações observadas se devem à vibração dos cátions em seus respectivos sítios cristalográficos. Durante os movimentos vibracionais, ocorre a inversão do sentido de movimento dos cátions, o que causa a mudança no sinal da FCV. Quanto mais o cátion vibra, mais intensas são as oscilações da sua FCV.

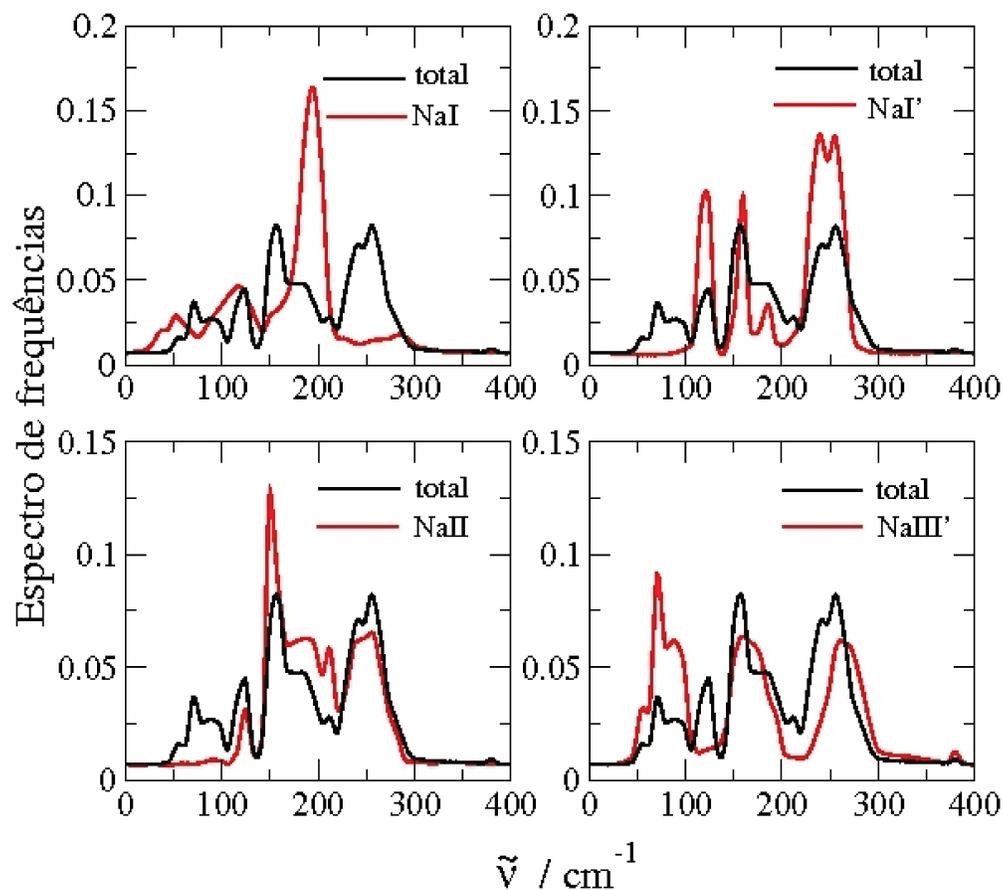
Analisando-se os gráficos (a) e (b) mostrados na Figura 3.9, vê-se que os cátions dos tipos I e I' apresentam as oscilações mais intensas nas simulações com a matriz rígida. Além disso, a FCV dos cátions do tipo II apresenta oscilações um pouco menos intensas e a FCV relativa aos cátions do tipo III' oscila pouco. Já nas simulações com a matriz flexível, tem-se novamente que os cátions do tipo I são os que apresentam as oscilações iniciais da FCV mais intensas e que a FCV dos cátions III' oscila muito pouco. Os cátions II também oscilam intensamente. Por outro lado, as oscilações iniciais das FCV dos cátions I' estão bem mais amortecidas nas simulações com matriz flexível.

Em todos os casos, observa-se para tempos longos que as oscilações vão se tornando amortecidas e a FCV aproxima-se de zero, ou seja, a velocidade se torna não correlacionada. Em tempos muito longos, a função de correlação de velocidades passa a refletir os movimentos difusivos dos cátions trocáveis.

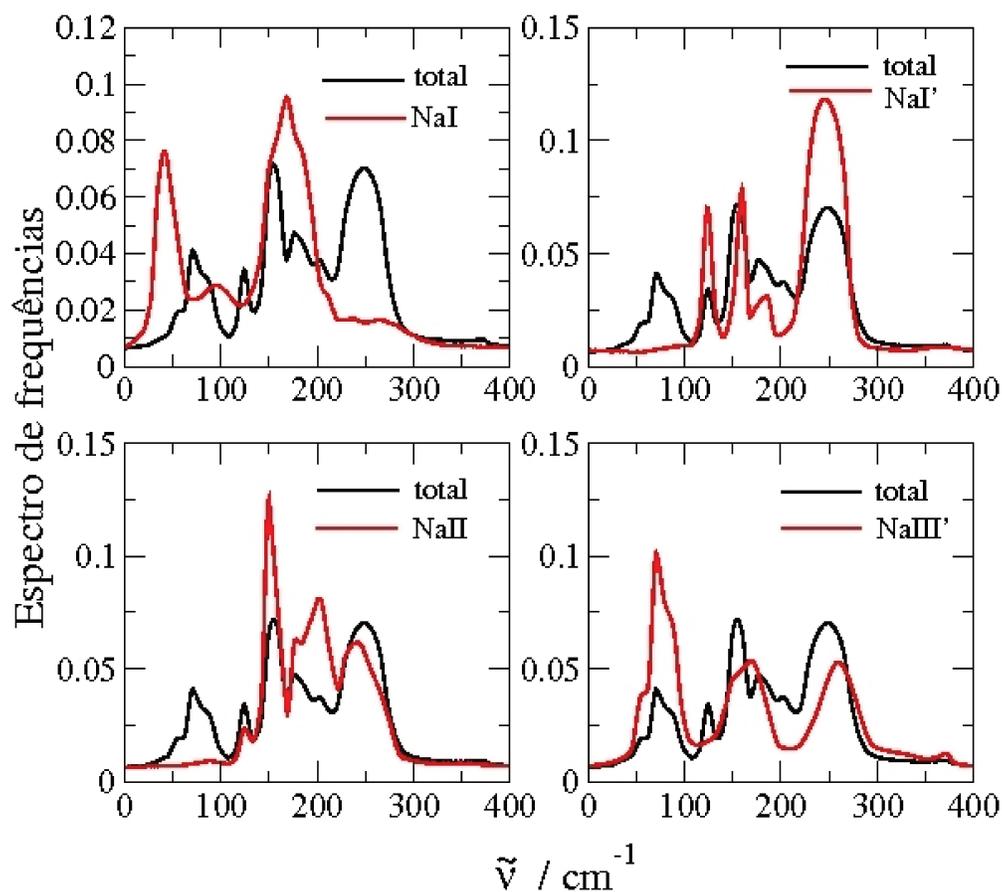
No geral, a variação da temperatura não alterou significativamente as funções de correlação de velocidades. A única exceção é a função de correlação de velocidades dos cátions do tipo I para as simulações com a matriz rígida, que a 298 K apresenta oscilações bem mais definidas que a 600 K; tal diferença reflete no comportamento da transformada de Fourier da FCV desses cátions. As transformadas de Fourier das FCV calculadas a partir das simulações com a matriz rígida estão mostradas na Figura 3.12, juntamente com a atribuição dada às bandas correspondentes do espectro experimental. Além disso, os espectros de infravermelho longínquo totais com as contribuições dos tipos individuais de cátions Na<sup>+</sup> foram colocados nas Figuras 3.13 e 3.14.



**Figura 3.12.** Espectros de frequências totais para as simulações do NaX com a matriz rígida a (a) 298 K e (b) 600 K.



**Figura 3.13.** Espectros de frequências para os tipos individuais de cátions para as simulações do NaX com a matriz rígida a 298 K.



**Figura 3.14.** Espectros de frequências para os tipos individuais de cátions para as simulações do NaX com a matriz rígida a 600 K.

Cada banda do espectro de infravermelho longínquo calculado pode ser atribuída observando-se quais cátions possuem alguma banda nessa mesma região. Tal atribuição se encontra na Tabela 3.4, juntamente com a atribuição experimental [51] do espectro de infravermelho longínquo do zeólito NaX.

**Tabela 3.4.** Bandas do espectro de infravermelho longínquo do zeólito NaX com a matriz rígida e suas respectivas atribuições. Entre parênteses, estão listados os cátions que contribuem minoritariamente para uma determinada banda.

DM – 298 K		DM – 600 K		Experimental [51]	
$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição
~80	III'	~70	III'	abaixo de 100	III'
~125	I' (I e II)	~125	I' (II)	~120	I'
~160	II (I' e III')	~155	II (I, I' e III')	ombro em ~160	I
ombro em 185	I (I', II e III')	ombro em 180	I (I', II e III')	~180	II
~250	I' (II e III')	~250	I' (II e III')	acima de 250	matriz

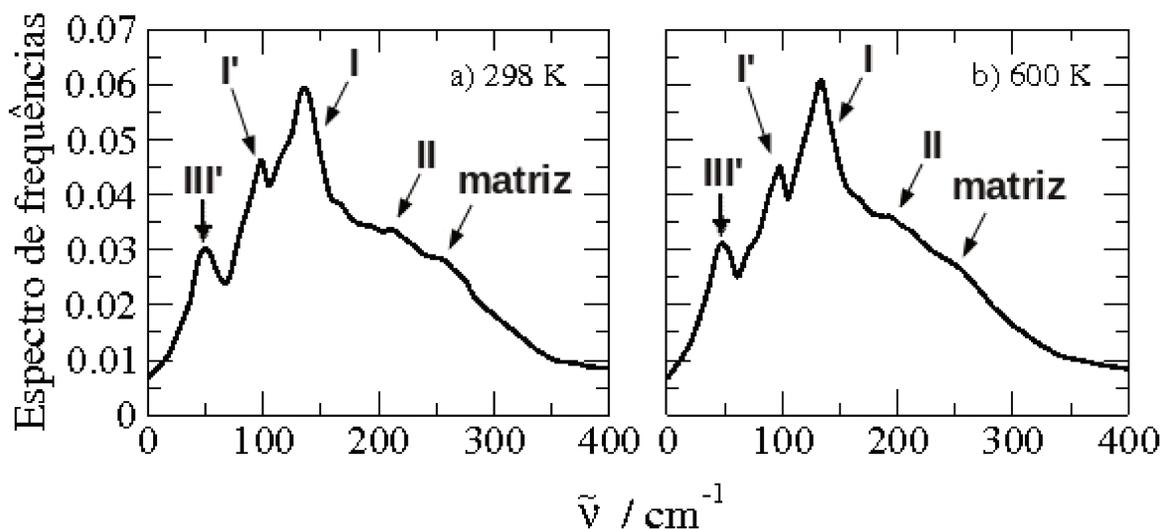
Em geral, as posições das bandas calculadas a partir das simulações estão de acordo com o resultado experimental. No entanto, notam-se algumas diferenças importantes. A primeira delas é que, no espectro experimental, aparece um ombro em  $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$  e uma banda em  $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$ , relativas aos cátions dos tipo I e II, respectivamente. Já no espectro calculado, o ombro relativo aos cátions I aparece em  $\sim 155 - 160 \text{ cm}^{-1}$  enquanto a banda relativa aos cátions do tipo II se encontra em  $180 - 185 \text{ cm}^{-1}$ , ou seja, essas bandas trocaram de posição entre si. No entanto, deve-se destacar que a banda em  $\sim 155 - 160 \text{ cm}^{-1}$  possui contribuição dos cátions do tipo I apenas a 600 K. Como os espectros experimentais foram medidos sob aquecimento *in situ* a 723 K [51], faz sentido que o espectro calculado em uma temperatura mais elevada esteja mais parecido com o experimental.

A segunda diferença importante é que nas simulações aparece uma banda em  $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$  relativa aos cátions I' e, minoritariamente, aos cátions II e III'; no entanto, as bandas encontradas experimentalmente nessa região se referem apenas à vibração da matriz zeolítica. Em nossos cálculos obtivemos a densidade de estados vibracionais do sistema sem realizar quaisquer considerações de simetria. Dessa maneira, é possível que a banda que encontramos em torno de

250  $\text{cm}^{-1}$  seja relativa a uma frequência experimentalmente inativa no infravermelho longínquo.

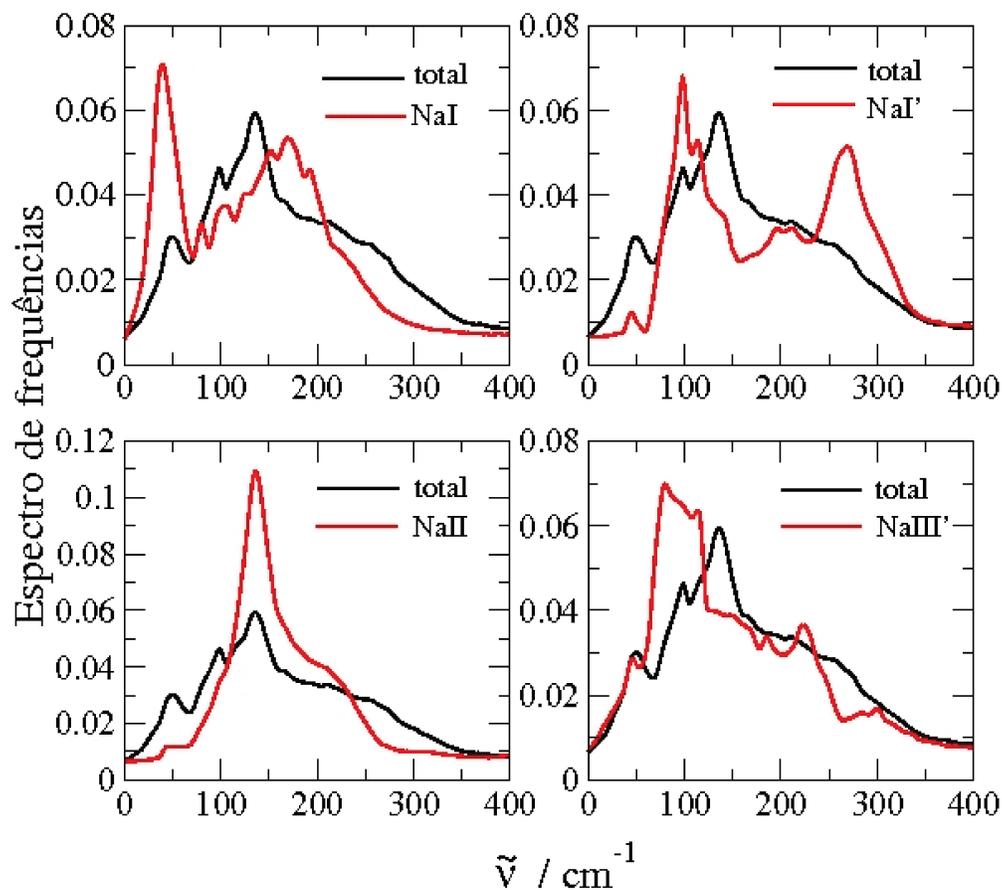
Nota-se também que a maioria das bandas calculadas apresentou a contribuição de mais de um tipo de cátion, embora experimentalmente as bandas sejam individualmente atribuídas a um só tipo de cátion por vez. Os espectros experimentais de infravermelho longínquo do NaX foram atribuídos com base no método de Brodskii [101, 102], no qual as frequências vibracionais dos cátions trocáveis nos diferentes sítios cristalográficos são obtidas a partir de cálculos de modos normais de vibração [103] na aproximação harmônica [103] e considerando a matriz zeolítica rígida. É provável que, devido às aproximações consideradas, a atribuição experimental não tenha sido capaz de captar as contribuições minoritárias que são facilmente obtidas a partir das simulações de DM.

Calculamos também as transformadas de Fourier das FCV obtidas com as simulações com a matriz zeolítica flexível. Os espectros assim obtidos estão mostrados na Figura 3.15, juntamente com a atribuição das bandas do espectro experimental.

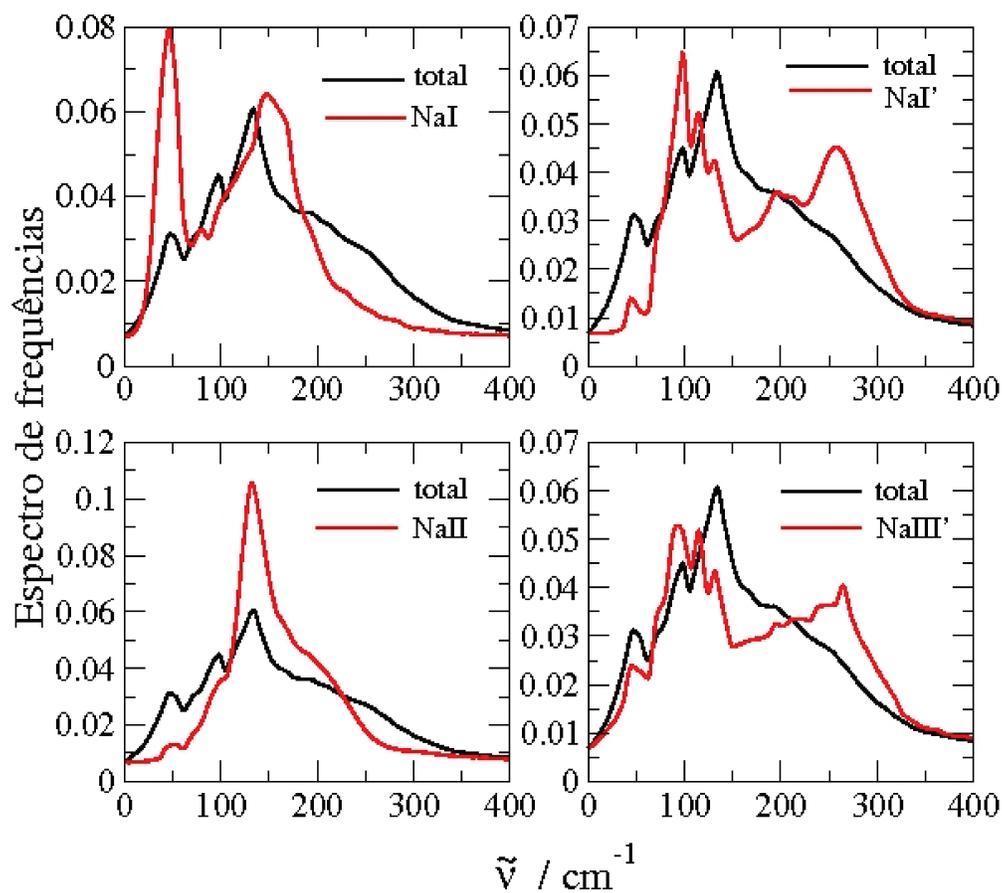


**Figura 3.15.** Espectros de frequências dos diversos tipos de cátions a (a) 298 K e (b) 600 K para as simulações do NaX com a matriz flexível.

De forma a permitir a visualização de quais tipos de cátions contribuem para cada banda dos espectros da Figura 3.14, os espectros totais calculados foram colocados com os espectros relativos aos tipos individuais de cátions trocáveis nas Figuras 3.16 e 3.17.



**Figura 3.16.** Espectros de frequências para os tipos individuais de cátions para as simulações do NaX com a matriz flexível a 298 K.



**Figura 3.17.** Espectros de frequências para os tipos individuais de cátions para as simulações do NaX com a matriz flexível a 600 K.

Novamente, as bandas do espectro calculado foram atribuídas observando-se em quais regiões cada tipo de cátion apresenta as suas bandas. Na Tabela 3.5, mostra-se a atribuição das bandas calculadas a partir da simulação de DM com a matriz flexível. Os dados experimentais [51] sobre o espectro infravermelho longínquo do zeólito NaX também estão listados na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5.** Bandas do espectro de infravermelho longínquo do zeólito NaX com a matriz flexível e suas respectivas atribuições. Entre parênteses, estão listados os cátions que contribuem minoritariamente para uma determinada banda.

DM – 298 K		DM – 600 K		Experimental [51]	
$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição
~50	I e III'	~50	I e III'	abaixo de 100	III'
~98	I' e III'	~98	I' e III'	~120	I'
~135	II (I, I' e III')	~135	II e I (I' e III')	ombro em ~160	I
~212	I, I', II e III'	~196	II (I' e III')	~180	II
~256	I'	~250	I'	acima de 250	matriz

A concordância observada entre os números de onda das bandas calculadas e das bandas experimentais está pior para as simulações com a matriz flexível. Apesar disso, a atribuição das bandas melhorou um pouco ao se incluir a flexibilidade da matriz zeolítica na simulação, uma vez que a terceira banda (em  $\sim 135 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros calculados) passou a ter a contribuição dos cátions do tipo I em ambas as temperaturas. No entanto, os cátions do tipo II continuam sendo os mais importantes para a formação dessa banda e ela é uma banda intensa, bem diferente do ombro encontrado experimentalmente. Além disso, apareceu novamente uma banda referente aos cátions I' acima de  $250 \text{ cm}^{-1}$ , região na qual só são experimentalmente atribuídas bandas relativas a vibrações da matriz zeolítica. Por fim, a maior parte das bandas continua possuindo a contribuição de mais de um tipo de cátion, o que não está de acordo com a atribuição experimental do espectro de infravermelho longínquo.

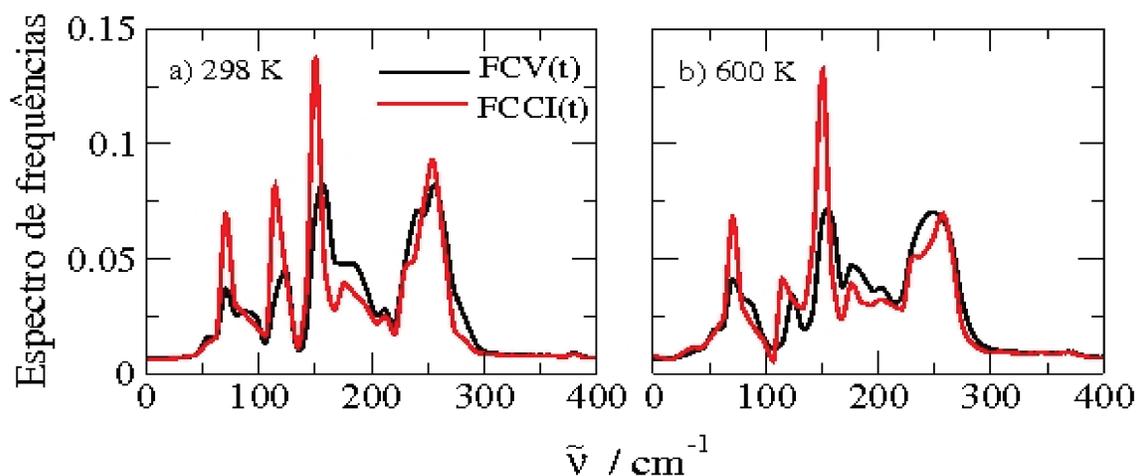
### 3.4.1.2 Função de correlação da corrente iônica

A transformada de Fourier da função de correlação de velocidades fornece apenas uma estimativa do espectro de infravermelho longínquo, uma vez que os espectros de absorção refletem as flutuações coletivas da polarização do sistema. Uma maneira mais exata de prever as frequências do espectro infravermelho longínquo do sistema é a partir da transformada de Fourier da função de correlação da corrente iônica (FCCI). A corrente iônica ( $J$ ) é definida como:

$$J(t) = \sum_i^N q_i v_i(t), \quad (3.4)$$

onde  $v_i$  é a velocidade de um sítio  $i$  em um tempo  $t$  e  $q_i$  é a sua carga.

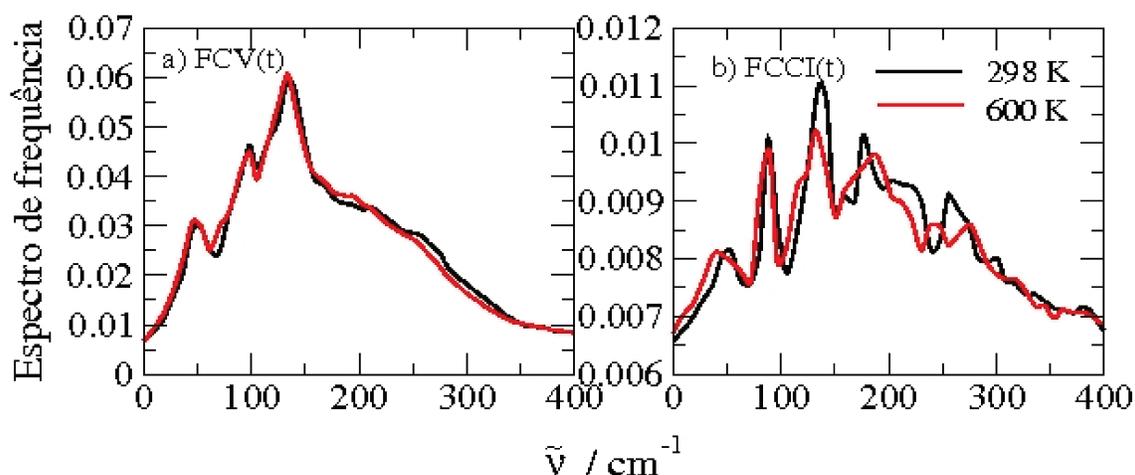
Como a corrente iônica é calculada por meio de um somatório sobre todos os íons, ao ser feita a sua correlação aparecem termos do tipo  $v_j(0) \cdot v_i(t)$ , os quais envolvem as velocidades de íons diferentes. É importante verificar o efeito da inclusão desses termos no espectro de infravermelho longínquo calculado. Se tal efeito não for significativo, a FCV será adequada para prever o espectro de infravermelho longínquo do sistema em estudo, o que é uma vantagem visto que a FCV possui um menor custo computacional. Por esse motivo, computamos as funções de correlação da corrente iônica para as nossas simulações e suas respectivas transformadas de Fourier. Na Figura 3.18, estão mostradas as transformadas de Fourier das funções de correlação de velocidades e da corrente iônica, obtidas a partir das simulações com a matriz rígida.



**Figura 3.18.** Espectros de frequências obtidos a partir da função de correlação de velocidades e da função de correlação da corrente iônica a (a) 298 K e (b) 600 K para as simulações do NaX com a matriz rígida.

Em ambas as temperaturas, a função de correlação da corrente iônica e a função de correlação de velocidades forneceram bandas nas mesmas regiões de frequência, havendo diferenças apenas nas intensidades das bandas. Portanto, conclui-se que a função de correlação de velocidades pode ser usada com sucesso para prever a posição das bandas dos espectros de infravermelho longínquo do zeólito NaX utilizando-se a aproximação da matriz rígida.

Computamos também as funções de correlação da corrente iônica a partir das simulações com a matriz flexível. Nesse caso, como a função de correlação da corrente iônica envolve um somatório sobre todos os íons, é necessário incluir também os átomos da matriz zeolítica no cálculo, uma vez que eles possuem cargas parciais e velocidades não nulas em todos os passos da simulação. As transformadas de Fourier dessas funções de correlação estão mostradas na Figura 3.19, juntamente com as respectivas transformadas de Fourier das funções de correlação de velocidades.



**Figura 3.19.** Espectros de frequências obtidos a partir de (a) função de correlação de velocidades e (b) função de correlação da corrente iônica para as simulações do NaX com a matriz flexível.

A diferença mais aparente entre os espectros nos painéis (a) e (b) da Figura 3.19 está nas intensidades das bandas. Devido a tal diferença, é difícil sobrepor as curvas em um mesmo gráfico e comparar as frequências das bandas visualmente. Para facilitar a comparação entre os espectros, as frequências de suas bandas estão listadas na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6.** Bandas do espectro de infravermelho longínquo (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do zeólito NaX com a matriz flexível obtidas a partir das transformadas de Fourier da função de correlação de velocidades e da função de correlação da corrente iônica.

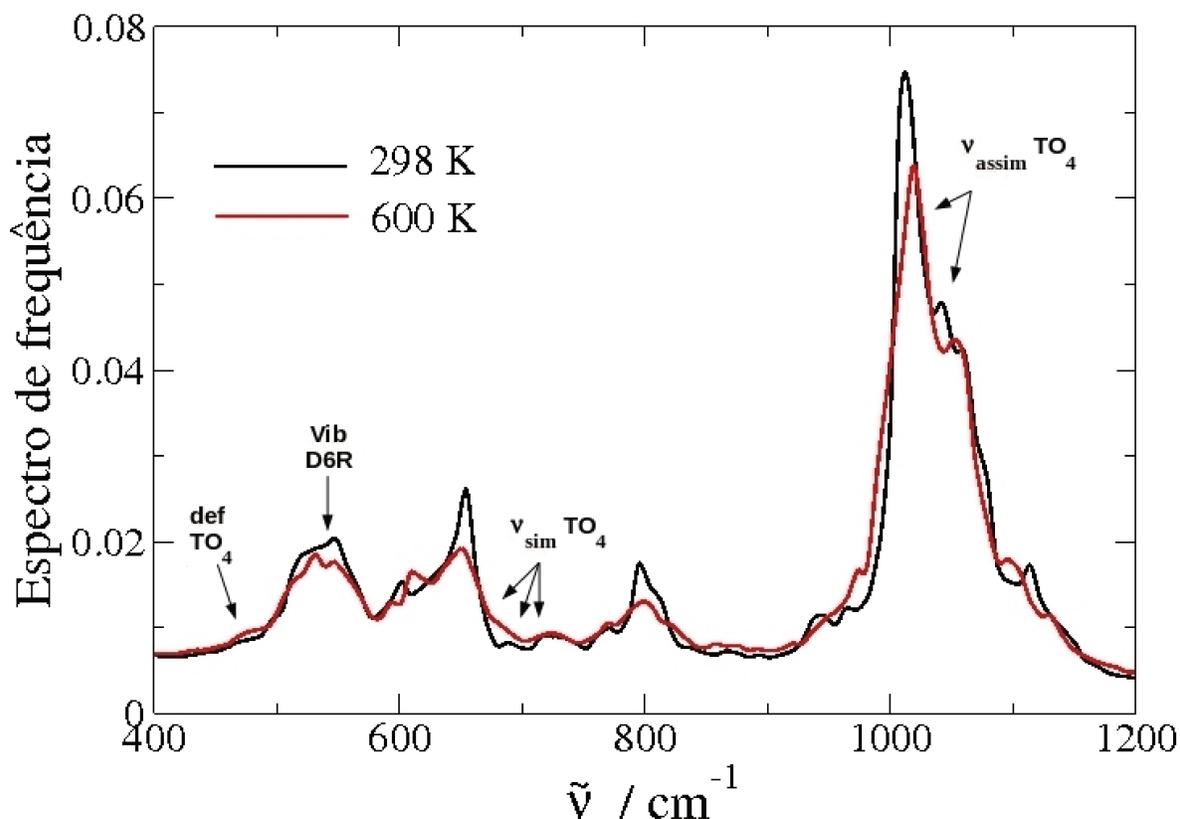
FCV		FCCI	
298 K	600 K	298 K	600 K
~50	~50	~50	~44
~98	~98	~88	~88
~135	~135	~130	~135
~212	~196	~158, ~177, ~216	~186
~256	~250	~258	~243, ~275

Além da diferença marcante nas intensidades das bandas, os dados dispostos na Tabela 3.6 mostram que há também mudanças nas frequências previstas usando a função de correlação da corrente iônica. Como as diferenças entre os espectros calculados teoricamente com as transformadas de Fourier de ambas as funções são significativas, conclui-se que é importante utilizar a função de correlação da corrente iônica para prever o espectro de infravermelho longínquo dos cátions trocáveis do zeólito NaX desidratado nas simulações com a matriz flexível.

### 3.4.2 Espectro de infravermelho da matriz zeolítica

Uma técnica experimental bastante útil para a caracterização estrutural de matrizes zeolíticas é a espectroscopia de absorção no infravermelho. Com essa técnica, são obtidas bandas na região do infravermelho médio (ou seja, entre 400 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ ) características do arranjo estrutural dos tetraedros  $\text{TO}_4$ , o que permite a identificação do tipo de zeólito em estudo [104]. Além disso, a largura das bandas de infravermelho é inversamente proporcional ao grau de cristalinidade da amostra estudada, sendo assim possível estimar a cristalinidade de um zeólito por meio de seu espectro de infravermelho [104]. Por esses motivos, a absorção no infravermelho costuma ser empregada como uma alternativa barata e confiável à difração de raios X para o estudo estrutural de zeólitos [104].

É possível prever o espectro infravermelho de zeólitos por meio de estudos de Dinâmica Molecular, desde que a movimentação dos átomos da matriz seja considerada na simulação. Para isso, basta computar a transformada de Fourier da função de correlação da corrente iônica. Tal espectro, obtido a partir de nossas simulações, está ilustrado na Figura 3.20, juntamente com a atribuição das bandas observadas experimentalmente.



**Figura 3.20.** Espectros de infravermelho do NaX obtidos a partir das simulações com a matriz flexível.

Para interpretar o espectro de infravermelho longínquo obtido a partir das simulações de Dinâmica Molecular, bastou calcular a transformada de Fourier da função de correlação de velocidades para cada tipo de cátion  $\text{Na}^+$ . No entanto, a atribuição das bandas relativas à vibração da matriz zeolítica é mais complexa: computamos as funções de correlação de velocidades para os átomos de alumínio, silício e oxigênio separadamente, mas suas transformadas de Fourier fornecem espectros essencialmente iguais aos da Figura 3.20. Assim, a atribuição das bandas de infravermelho calculadas foi feita com base apenas nas atribuições das bandas observadas experimentalmente. O resultado está disposto na Tabela 3.7.

**Tabela 3.7.** Bandas do espectro de infravermelho do zeólito NaX relativas à vibração da matriz zeolítica e suas respectivas atribuições.

DM – 298 K	DM – 600 K	Experimental [104]	
$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição
467 (ombro)	477 (ombro)	456	deformação $\text{TO}_4$
536	534	560	vibração do prisma hexagonal (D6R)
602 (ombro)	615 (ombro)	-----	-----
651	646	670	estiramento simétrico $\text{TO}_4$
690 (ombro)	-----	689 (ombro)	estiramento simétrico $\text{TO}_4$
726	722	748	estiramento simétrico $\text{TO}_4$
770 (ombro)	768 (ombro)	-----	-----
800	800	-----	-----
943 (ombro)	-----	-----	-----
1025	1018	982	estiramento assimétrico $\text{TO}_4$
1042 (ombro)	1053 (ombro)	1053 (ombro)	estiramento assimétrico $\text{TO}_4$
1113 (ombro)	1096 (ombro)	-----	-----

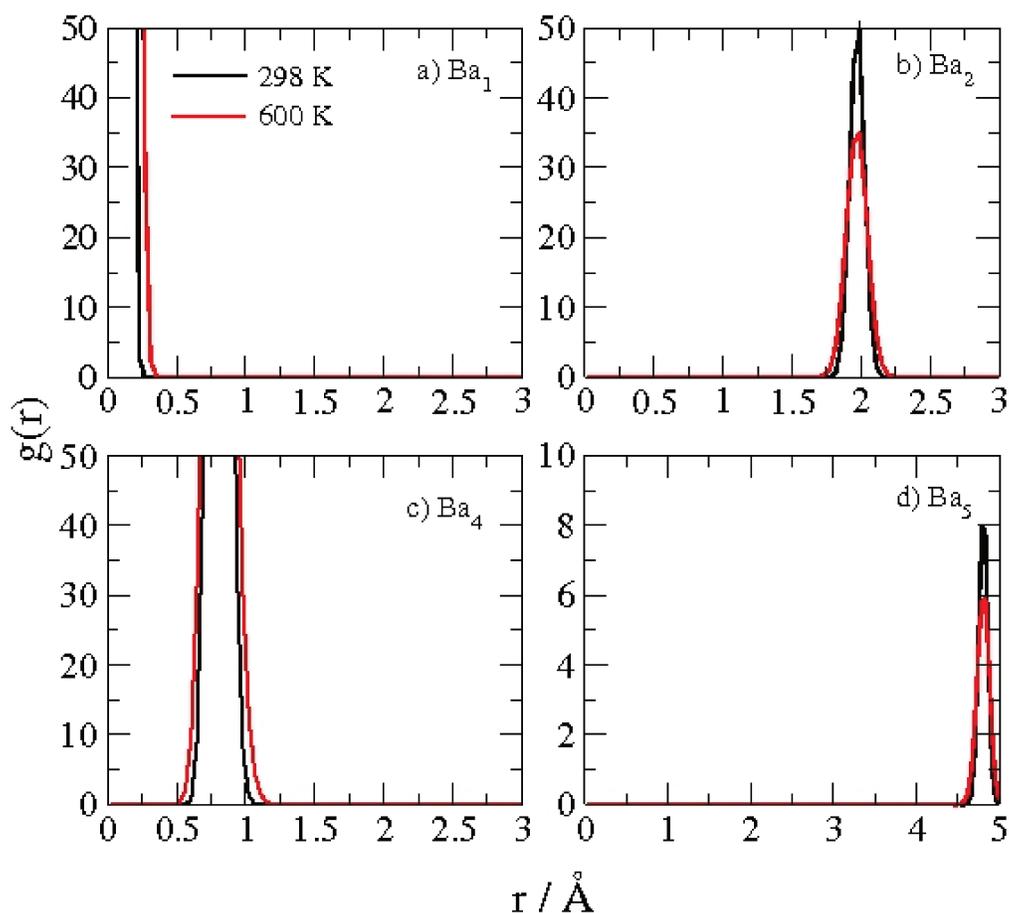
Os dados presentes na Tabela 3.7 mostram que aparecem bandas extras nos espectros calculados a partir das simulações de Dinâmica Molecular, o que também ocorreu com os espectros de infravermelho longínquo. Mais uma vez, como não realizamos considerações sobre a simetria dos modos vibracionais do sistema, é possível que tais bandas estejam localizadas em frequências experimentalmente inativas. Além disso, aparecem bandas cujos números de onda são próximos daqueles medidos experimentalmente, ou seja, as bandas que são de fato observadas experimentalmente também podem ser vistas no espectro calculado a partir das nossas simulações.

## Capítulo 4

### Simulações do zeólito BaX

#### 4.1 Classificação dos cátions e ocupação dos sítios cristalográficos

Assim como foi feito para o zeólito NaX, inicialmente calculamos funções de distribuição análogas às funções de distribuição radial de pares (Equação 3.1) entre os diversos sítios cristalográficos e os cátions  $Ba^{2+}$  como forma de determinarmos critérios de classificação dos cátions (para facilitar a comparação, consideramos os mesmos sítios usados para o NaX). As funções obtidas para as simulações com a matriz rígida estão mostradas na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Funções de distribuição entre os sítios BaI, BaI', BaII e BaIII e os cátions para as simulações do BaX com a matriz rígida.

No painel (a), encontra-se apenas 1 pico a distâncias curtas, centrado no zero; já no painel (b), também há somente 1 pico em distâncias curtas, exatamente na posição que é esperada para os cátions do tipo I. Essas observações mostram que existem cátions do tipo BaI e inexistem cátions BaI' na amostra simulada. Além disso, no painel (c) existe um pico centrado em 0,8 Å, relativo aos cátions do tipo II, o que mostra que eles se encontram deslocados do sítio cristalográfico em 0,8 Å. Por fim, o primeiro pico do painel (d) está a uma distância próxima de 5 Å, ou seja, não existem cátions BaIII no sistema simulado.

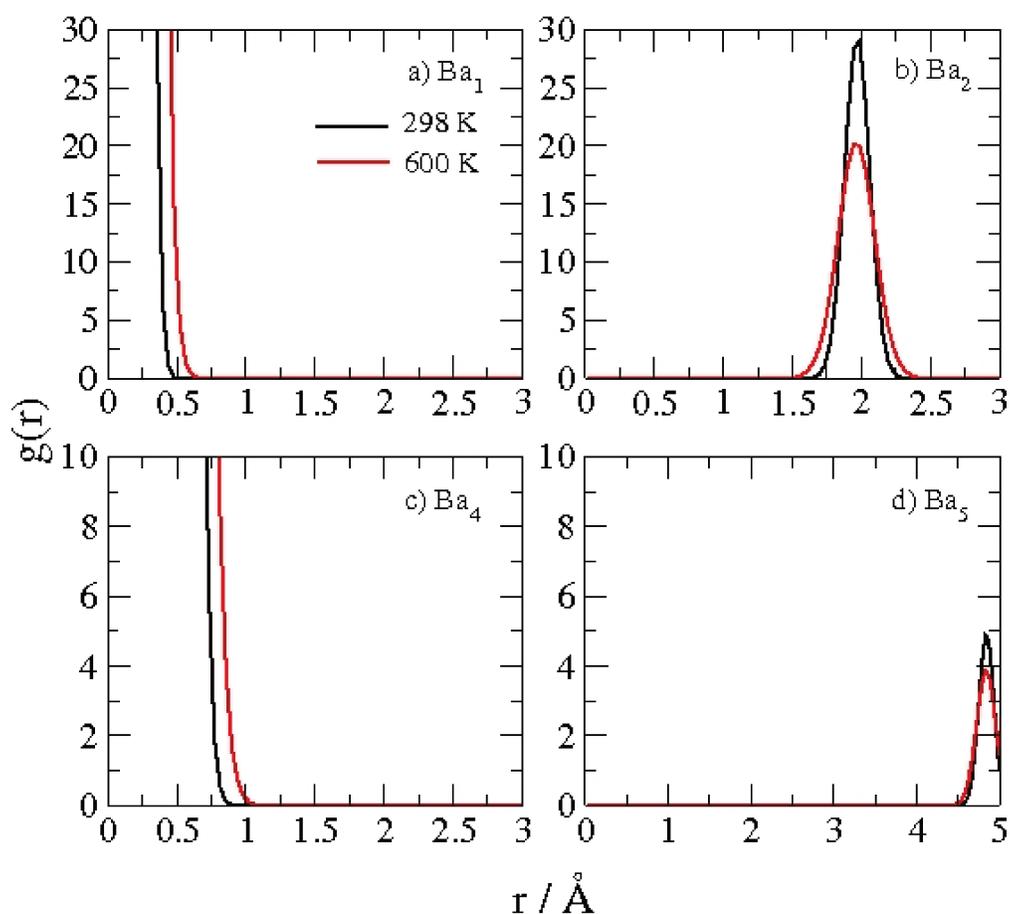
Obtivemos curvas muito parecidas a 298 e a 600 K, o que mostra que as mobilidades iônicas devem ser semelhantes em ambas as temperaturas. Foram

obtidos os seguintes critérios de classificação dos cátions trocáveis de acordo com a posição nas quais os picos relevantes atingem seus valores mínimos:

- Cátions do tipo BaI estão localizados a menos de 0,32 Å do sítio BaI a 298 K (e a menos de 0,44 Å a 600 K).

- Cátions do tipo BaII estão localizados a menos de 1,14 Å do sítio BaII a 298 K (e a menos de 1,26 Å a 600 K).

Calculamos também funções de distribuição entre os sítios cristalográficos e os cátions trocáveis nas simulações com a matriz flexível. As curvas assim obtidas estão mostradas na Figura 4.2.



**Figura 4.2.** Funções de distribuição entre os sítios BaI, BaI', BaII e BaIII e os cátions para as simulações do BaX com a matriz flexível.

Uma análise das curvas presentes na Figura 4.2 fornece as mesmas conclusões que foram obtidas nas simulações do BaX com a matriz rígida: existem apenas cátions dos tipos I e II no zeólito BaX simulado. Além disso, nota-se novamente que as curvas são bem parecidas em temperaturas baixas e altas.

A verificação das distâncias nas quais os picos presentes nos painéis (a) e (c) atingem seus primeiros mínimos permite-nos chegar ao seguinte critério de classificação para os cátions trocáveis nas simulações com a matriz flexível:

- Cátions do tipo BaI estão localizados a menos de 0,60 Å do sítio BaI a 298 K (e a menos de 0,85 Å a 600 K).

- Cátions do tipo BaII estão localizados a menos de 1,00 Å do sítio BaII a 298 K (e a menos de 1,26 Å a 600 K).

Utilizamos esses critérios para computar o fator de ocupação dos sítios cristalográficos dos cátions Ba<sup>2+</sup>. Os resultados de nossas simulações (idênticos em ambas as temperaturas e para ambos os modelos), bem como os respectivos valores experimentais, encontram-se na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Ocupações dos sítios cristalográficos para as simulações do zeólito BaX.

Sítio	DM	Experimental	
	Ba <sub>48</sub> Si <sub>96</sub> Al <sub>96</sub> O <sub>384</sub>	Ba <sub>34,5</sub> Na <sub>15,5</sub> Si <sub>107,5</sub> Al <sub>84,5</sub> O <sub>384</sub> [105]	Ba <sub>46</sub> Si <sub>100</sub> Al <sub>92</sub> O <sub>384</sub> [106]
I	16	12	14,5
I'	0	2,7	1,5
II	32	20,4	29,6

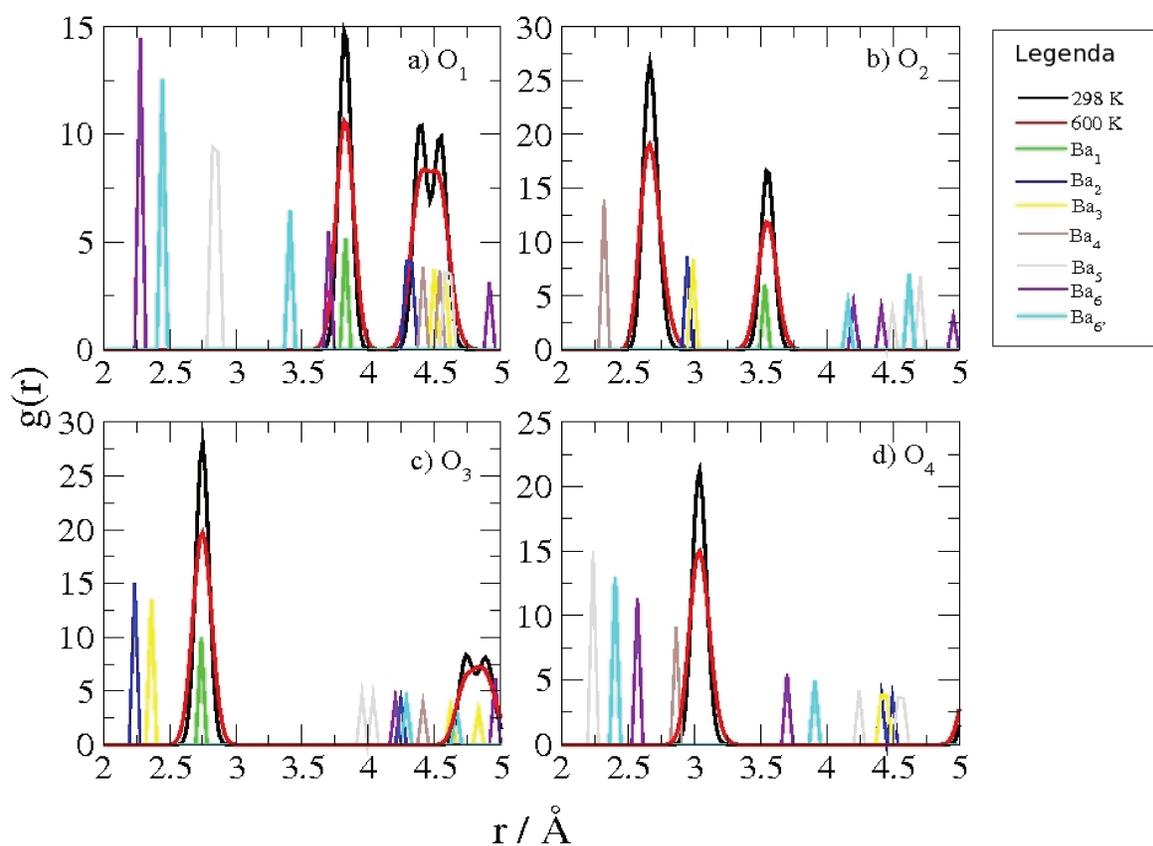
Em ambas as amostras analisadas experimentalmente, nota-se que há uma pequena ocupação dos sítios I', uma ocupação intermediária dos sítios I e uma maior ocupação dos sítios II (na amostra da referência [105], a ocupação dos

sítios II pelos íons  $Ba^{2+}$  só não foi maior porque eles estavam parcialmente ocupados pelos cátions  $Na^+$ ). Se forem analisadas também amostras do zeólito BaY, as mesmas tendências são encontradas: a ocupação dos sítios II é completa (ou quase completa) e os sítios I e I' são ocupados pelos cátions  $Ba^{2+}$  restantes, sendo que a ocupação dos sítios I' cresce com o grau de hidratação da amostra (vide, por exemplo, a tabela 14 da referência [7] e as referências lá citadas). Assim, mostra-se que os resultados obtidos através de nossas simulações estão de acordo com os dados experimentais, uma vez que se observou a ocupação completa dos sítios I (compatível com uma amostra 100% desidratada) e II. Observa-se também que as ocupações dos sítios cristalográficos não se modificaram com a inclusão dos movimentos de vibração da matriz zeolítica. Portanto, assim como no zeólito NaX, a flexibilidade da matriz não interfere na ocupação dos sítios cristalográficos dos cátions trocáveis.

Para garantir que a completa ausência de cátions nos sítios I' não se deve ao fato de termos preparado a caixa de simulação com todos os sítios I ocupados, fizemos simulações transferindo os 16 íons I para posições I' nos respectivos prismas hexagonais. Em tais simulações, os íons I' permaneceram nos sítios cristalográficos iniciais e os resultados obtidos para as distâncias interatômicas e para o espectro de infravermelho longínquo dos cátions trocáveis não estão de acordo com os dados experimentais. Fizemos também novas simulações colocando inicialmente os 16 íons  $Ba^{2+}$  em posições intermediárias entre os sítios I e I'. Durante essas simulações, todos esses cátions migraram para os sítios I e os resultados foram idênticos aos que havíamos obtido com a caixa de simulação original. Conclui-se, assim, que existe uma barreira grande de energia a ser ultrapassada para um cátion  $Ba^{2+}$  passar do sítio I para o I' ou vice-versa e a situação mais favorável deve ser com os cátions ocupando os sítios I.

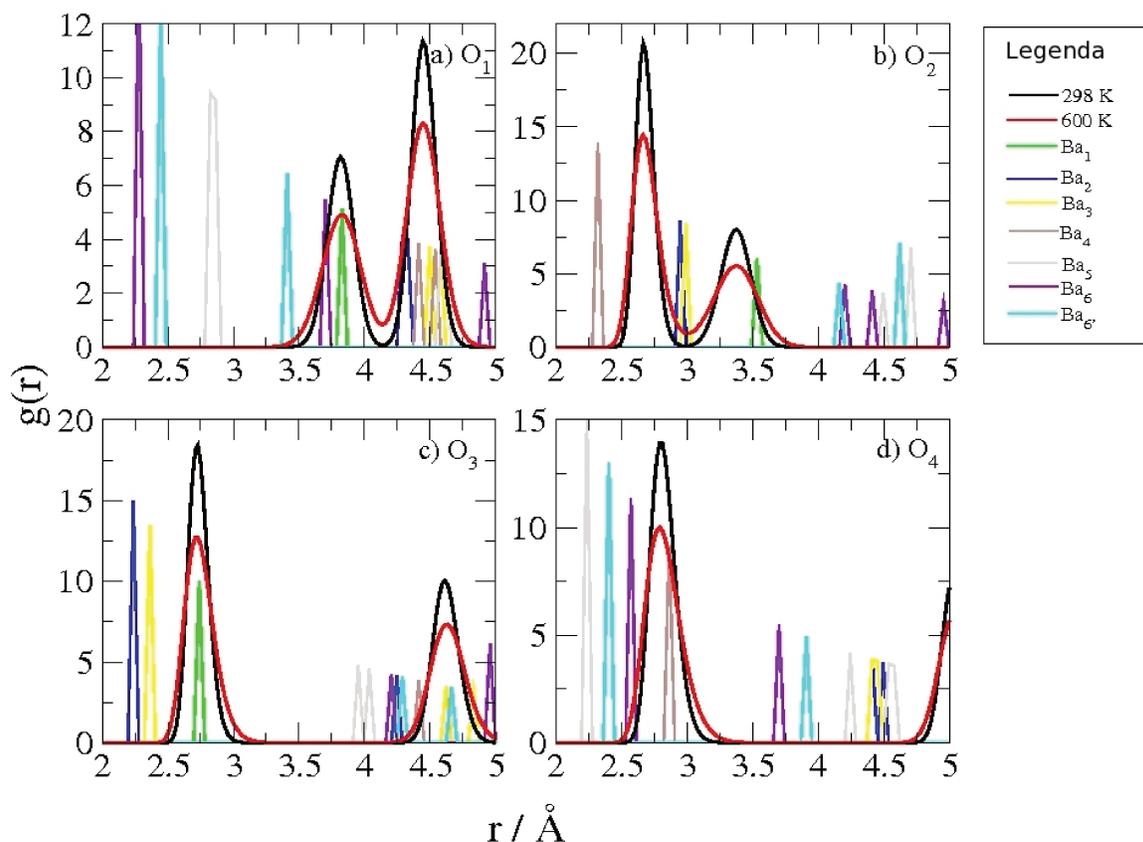
## 4.2. Distâncias entre os cátions $Ba^{2+}$ e os oxigênios da matriz zeolítica

Computamos as funções de distribuição radial de pares entre os cátions  $Ba^{2+}$  e cada tipo de oxigênio para calcular as distâncias interatômicas Ba – O médias. Os gráficos obtidos a partir das simulações com a matriz rígida estão mostrados na Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Funções de distribuição radial de pares entre os cátions  $Ba^{2+}$  e os oxigênios O1, O2, O3 e O4 para as simulações do BaX com a matriz rígida. As linhas verticais coloridas referem-se a uma situação hipotética na qual todos os sítios estão ocupados.

Computamos também as funções de distribuição radial de pares entre os oxigênios da matriz zeolítica e os cátions  $Ba^{2+}$  para as simulações com a matriz flexível. O resultado desses cálculos está mostrado na Figura 4.4.



**Figura 4.4.** Funções de distribuição radial de pares entre os cátions  $Ba^{2+}$  e os oxigênios O1, O2, O3 e O4 para as simulações do BaX com a matriz flexível. As linhas verticais coloridas referem-se a uma situação hipotética na qual todos os sítios estão ocupados.

A análise das curvas coloridas auxiliares permite obter as distâncias médias Ba – O nas simulações. Tais distâncias estão listadas na Tabela 4.2, juntamente com as distâncias observadas experimentalmente.

**Tabela 4.2.** Distâncias Ba<sup>2+</sup> – O (em Å) do zeólito BaX.

Par de átomos	DM – matriz rígida		DM – matriz flexível		Experimental
	Ba <sub>48</sub> Si <sub>96</sub> Al <sub>96</sub> O <sub>384</sub>		Ba <sub>48</sub> Si <sub>96</sub> Al <sub>96</sub> O <sub>384</sub>		
	298 K	600 K	298 K	600 K	Ba <sub>46</sub> Si <sub>100</sub> Al <sub>92</sub> O <sub>384</sub> [106]
Bal – O3	2,75	2,75	2,73	2,72	2,778(11)
Bal' – O3	-----	-----	-----	-----	2,44(3)
Ball – O2	2,67	2,67	2,67	2,67	2,667(8)

Os dados da Tabela 4.2 mostram que as distâncias calculadas com a matriz flexível estão bem próximas das distâncias calculadas com a matriz rígida e das distâncias medidas experimentalmente. Isso indica que ambos os modelos são adequados para o cálculo das distâncias Ba – O no zeólito BaX.

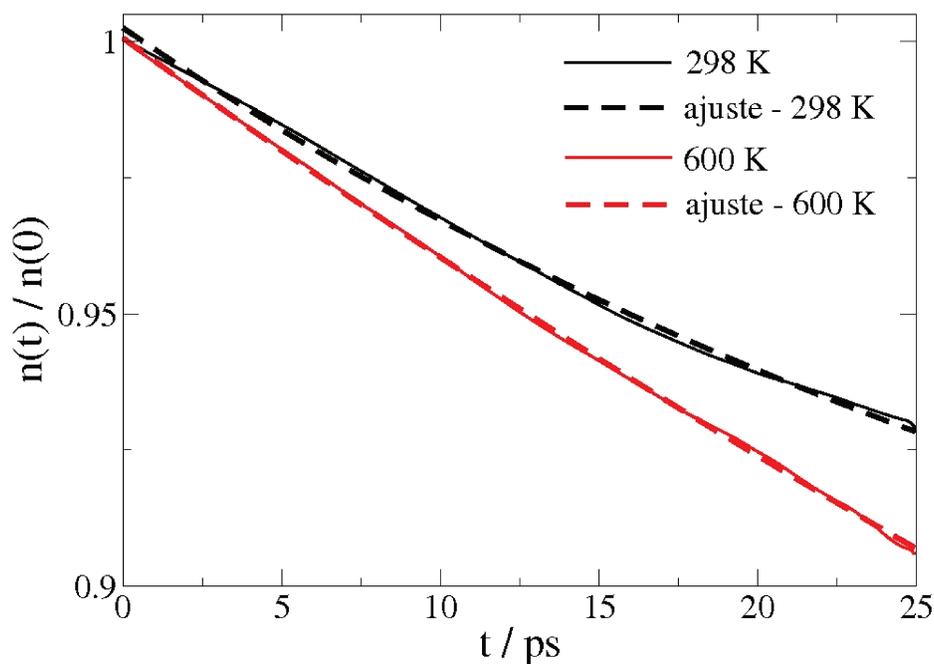
### 4.3 Tempos de residência dos cátions Ba<sup>2+</sup> em seus sítios cristalográficos

Calculamos as funções de probabilidade de Impey (Equação 3.2) para os cátions Bal e Ball nas simulações com a matriz rígida a 298 K e a 600 K. Em todos os casos, as curvas resultantes foram retas horizontais, ou seja, não houve qualquer decaimento perceptível das funções de probabilidade de Impey. Isso significa que os cátions Ba<sup>2+</sup> estão muito presos aos seus respectivos sítios cristalográficos, não tendo sido observada ao menos uma única saída momentânea dos cátions desses sítios cristalográficos.

Nas simulações do zeólito NaX, já havia sido observado que os cátions do tipo II são pouco móveis. No entanto, esse comportamento foi observado nas simulações do BaX também para os cátions Bal; a mobilidade extremamente

baixa dos cátions BaI está de acordo com o fato de que nenhum desses cátions migrou para os sítios I'.

Também computamos as funções de probabilidade de Impey para os cátions dos tipos I e II nas simulações do zeólito BaX com a matriz flexível. Obtivemos curvas praticamente horizontais para os cátions BaII, com um decaimento tão pequeno a ponto de ser impossível fazer um ajuste biexponencial nas curvas, o que mostra que eles também se encontram bastante presos nos seus sítios cristalográficos nas simulações com a matriz flexível. Já as funções relativas aos cátions BaI passaram a decair um pouco quando foi considerada a flexibilidade da matriz zeolítica, ou seja, tais cátions apresentam uma maior mobilidade nas simulações com a matriz flexível. Essas funções estão mostradas na Figura 4.5.



**Figura 4.5.** Funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I para as simulações do BaX com a matriz flexível.

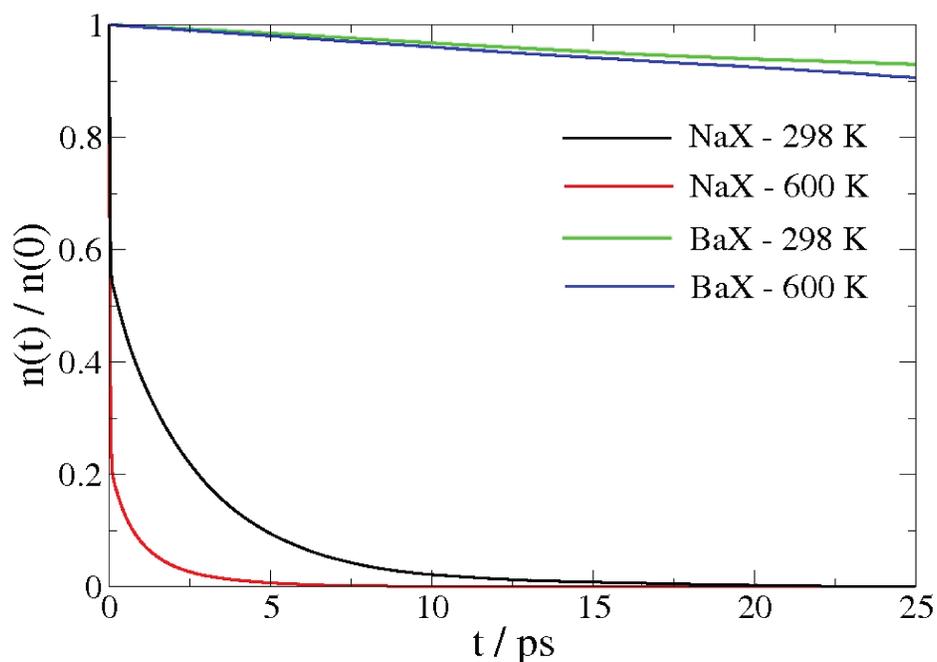
As curvas na Figura 4.5 foram ajustadas por funções biexponenciais. Os resultados para 298 K e 600 K são, respectivamente:

$$y = 0,842933 \exp(-x/478157) + 0,15962 \exp(-x/40,015)$$

$$y = 0,956504 \exp(-x/326,148) + 0,0441761 \exp(-x/33,589)$$

Em ambas as temperaturas, o decaimento da função de probabilidade de Impey relativa aos cátions BaI é pouco pronunciado, o que mostra que tais cátions continuam bastante presos aos respectivos sítios cristalográficos nas simulações com a matriz flexível. A 298 K, os tempos característicos de residência são  $t_1 = 4,8 \times 10^5$  ps e  $t_2 = 40$  ps; já a 600 K, esses tempos são  $t_1 = 327$  ps e  $t_2 = 34$  ps. A existência de tempos de residência maiores a 298K está de acordo com a menor mobilidade catiônica em temperaturas menos elevadas. Cabe ressaltar que o valor de  $t_1 = 4,8 \times 10^5$  ps deve ser visto apenas como um indicador qualitativo de que esse tempo de residência é bastante alto, uma vez que tempos de residência muito maiores do que o tempo total da simulação não podem ser calculados com exatidão.

Considerado-se as simulações na mesma temperatura e com o mesmo modelo da matriz zeolítica, em todos os casos os cátions  $Ba^{2+}$  mostraram-se menos móveis do que os cátions  $Na^+$  na mesma posição cristalográfica. Tal tendência pode ser explicada pela diferença entre as cargas dos cátions trocáveis em questão. Como o bário tem carga 2+, a sua interação eletrostática com os oxigênios da matriz é mais forte, o que torna mais difícil a saída dos cátions  $Ba^{2+}$  de seus sítios cristalográficos. Um comparativo das funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I pode ser visto na Figura 4.6; nota-se nesta figura que o decaimento das funções de probabilidade de Impey dos cátions BaI é muito menor que o decaimento das funções relativas aos cátions NaI.



**Figura 4.6.** Funções de probabilidade de Impey para os cátions do tipo I para as simulações dos zeólitos NaX e BaX com a matriz flexível. Em ambas as temperaturas, as curvas relativas ao BaX são as que decaem menos.

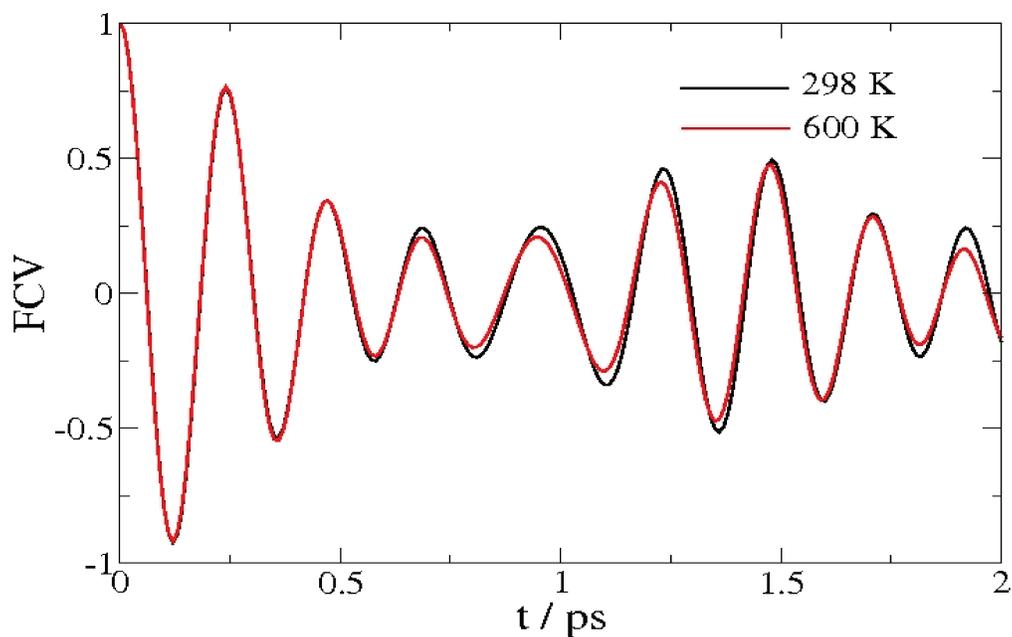
## 4.4 Propriedades espectroscópicas

### 4.4.1 Espectro de infravermelho longínquo dos cátions $Ba^{2+}$

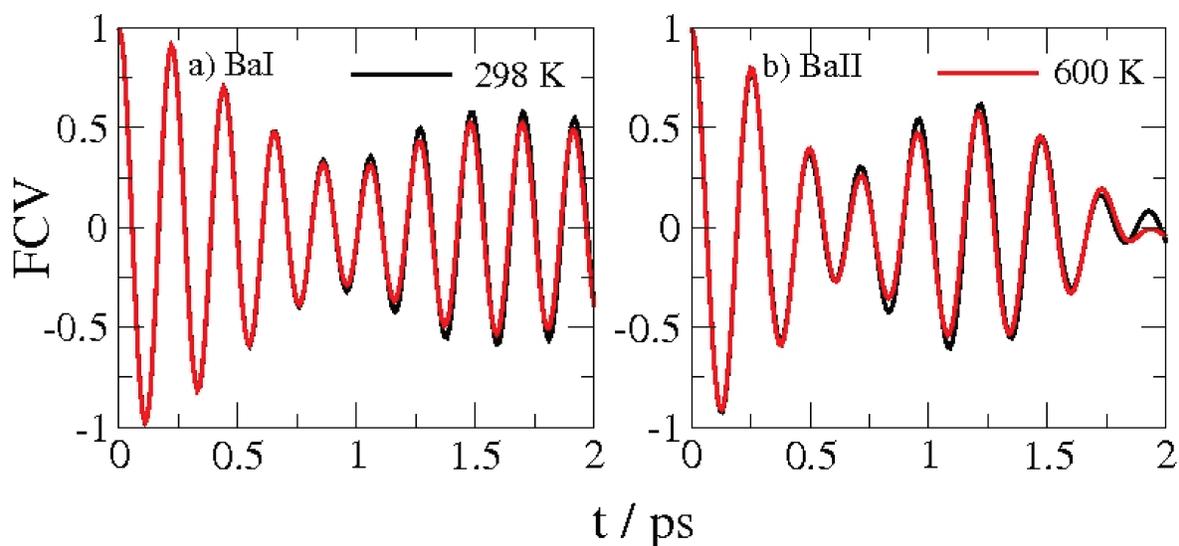
#### 4.4.1.1 Função de correlação de velocidades

Computamos as funções de correlação de velocidades (Equação 3.3) dos cátions  $Ba^{2+}$  como um todo e separando esses cátions de acordo com os sítios cristalográficos que eles ocupam para as simulações com a matriz rígida. Os

resultados de tais cálculos estão mostrados, respectivamente, nas Figuras 4.7 e 4.8.

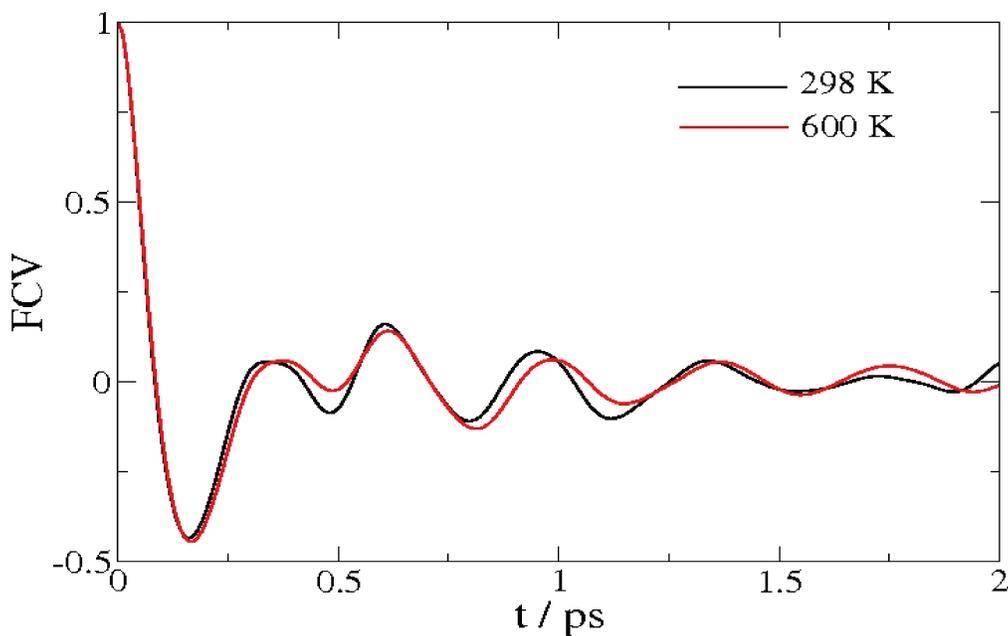


**Figura 4.7.** Funções de correlação de velocidades para todos os cátions  $Ba^{2+}$  a 298 K e a 600 K para as simulações do BaX com a matriz rígida.

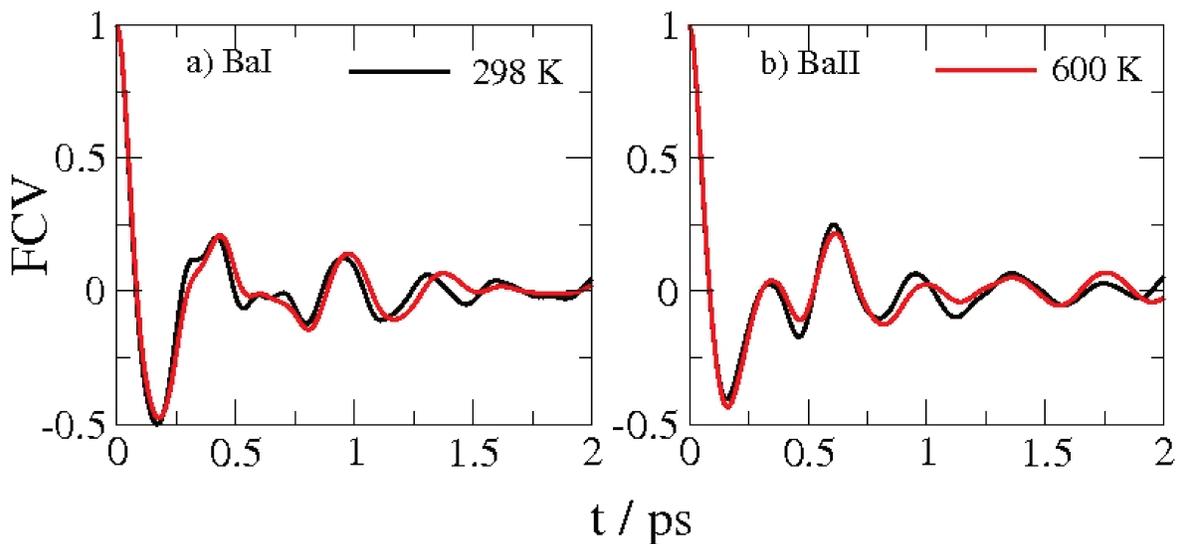


**Figura 4.8.** Funções de correlação de velocidades para cada tipo de cátion  $Ba^{2+}$  a 298 K e a 600 K para as simulações do BaX com a matriz rígida.

Computamos também tais funções a partir das simulações com a matriz flexível. Os resultados estão mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10.



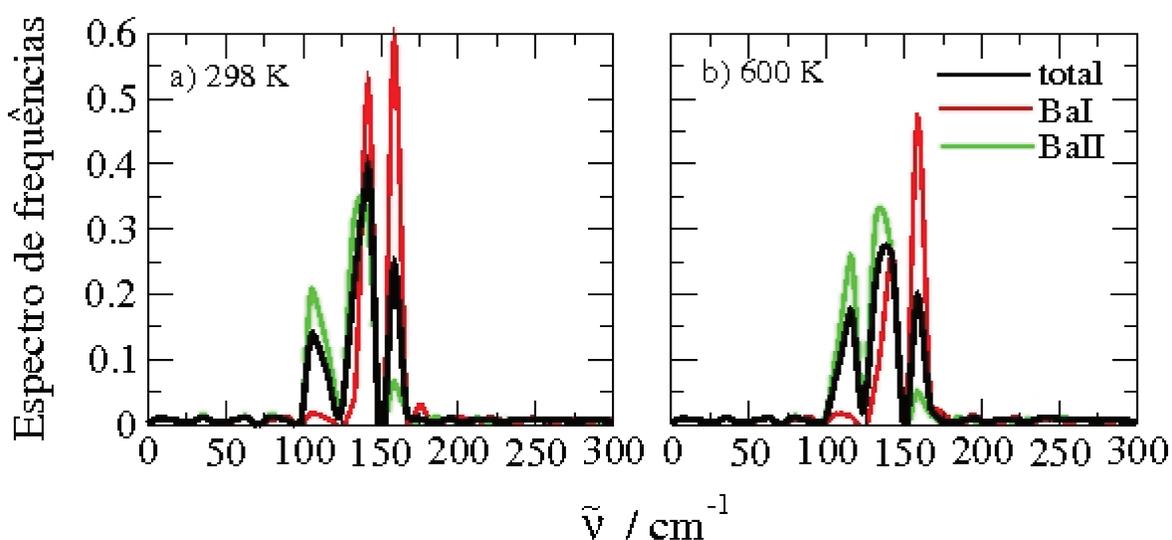
**Figura 4.9.** Funções de correlação de velocidades para todos os cátions  $Ba^{2+}$  a 298 K e a 600 K para as simulações do BaX com a matriz flexível.



**Figura 4.10.** Funções de correlação de velocidades para cada tipo de cátion  $Ba^{2+}$  a 298 K e a 600 K para as simulações do BaX com a matriz flexível.

As funções de ambos os tipos de cátions calculadas a partir das simulações com a matriz rígida apresentam oscilações pronunciadas, enquanto as curvas das Figuras 4.9 e 4.10 possuem oscilações menos intensas.

Nas simulações com a matriz rígida, as funções de correlação de velocidades são praticamente iguais nas duas temperaturas estudadas. Como consequência, o espectro de infravermelho longínquo também varia muito pouco com a temperatura. Tais espectros, obtidos a partir da transformada de Fourier das funções de correlação de velocidades, estão mostrados na Figura 4.11.



**Figura 4.11.** Espectros de frequências dos diversos tipos de cátions a (a) 298 K e (b) 600 K para as simulações do BaX com a matriz rígida.

A atribuição das bandas calculadas do espectro de infravermelho longínquo e os valores medidos experimentalmente estão relatados na Tabela 4.3.

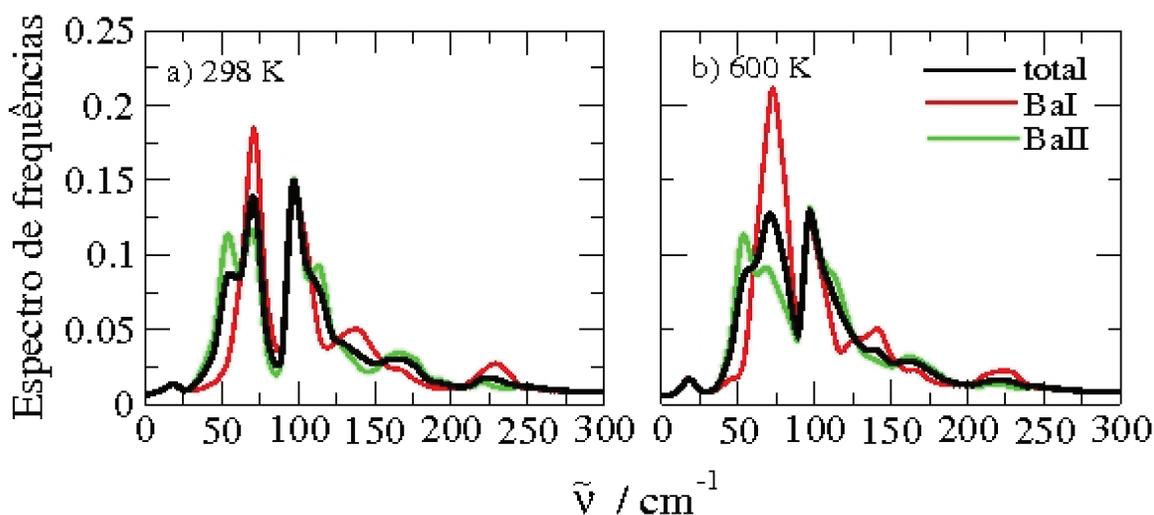
**Tabela 4.3.** Bandas do espectro de infravermelho longínquo do zeólito BaX com a matriz rígida e suas respectivas atribuições. Entre parênteses, estão listados os cátions que contribuem minoritariamente para uma determinada banda.

DM – 298 K		DM – 600 K		Experimental [48]	
$\nu$ / $\text{cm}^{-1}$	Atribuição	$\nu$ / $\text{cm}^{-1}$	Atribuição	$\nu$ / $\text{cm}^{-1}$	Atribuição
-----	-----	-----	-----	80	I'
107	II (I)	115	II (I)	100	I
140	I,II	138	I,II	138	II
160	I (II)	160	I (II)	-----	-----

O espectro de infravermelho longínquo experimental apresenta três bandas, cada uma relativa a um dos três tipos de cátions  $\text{Ba}^{2+}$  presentes no zeólito. No espectro calculado, não aparece a banda em  $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$ , o que está de acordo com o fato de que não existem cátions  $\text{BaI}'$  nas simulações; por outro lado, aparecem bandas próximas de  $100$  e  $138 \text{ cm}^{-1}$ , ou seja, há uma boa concordância entre as bandas calculadas e as medidas experimentalmente.

Todavia, existem duas diferenças significativas entre o espectro calculado e o experimental. Em primeiro lugar, aparece no espectro calculado uma banda em  $160 \text{ cm}^{-1}$ , a qual não é observada experimentalmente; analogamente ao caso do zeólito NaX, é possível que as nossas simulações tenham previsto uma banda que é na verdade inativa no infravermelho. Além disso, todas as bandas calculadas apresentam a contribuição dos dois tipos de cátions existentes, em contraste com as atribuições experimentais. Assim como no caso do NaX, é possível que o método utilizado para a atribuição das bandas no espectro experimental tenha sido incapaz de captar todas as contribuições para cada banda observada.

Computamos também os espectros de infravermelho longínquo do zeólito BaX nas simulações com a matriz flexível, a partir das transformadas de Fourier das funções de correlação de velocidades. As curvas resultantes estão mostradas na Figura 4.12.



**Figura 4.12.** Espectros de frequências dos diversos tipos de cátions a (a) 298 K e (b) 600 K para as simulações do BaX com a matriz flexível.

Na Tabela 4.4, está disposta a atribuição das bandas observadas nos espectros calculados a partir das simulações do zeólito BaX com a matriz flexível. Para facilitar a comparação, as bandas medidas experimentalmente para o zeólito BaX também estão listadas na Tabela 4.4.

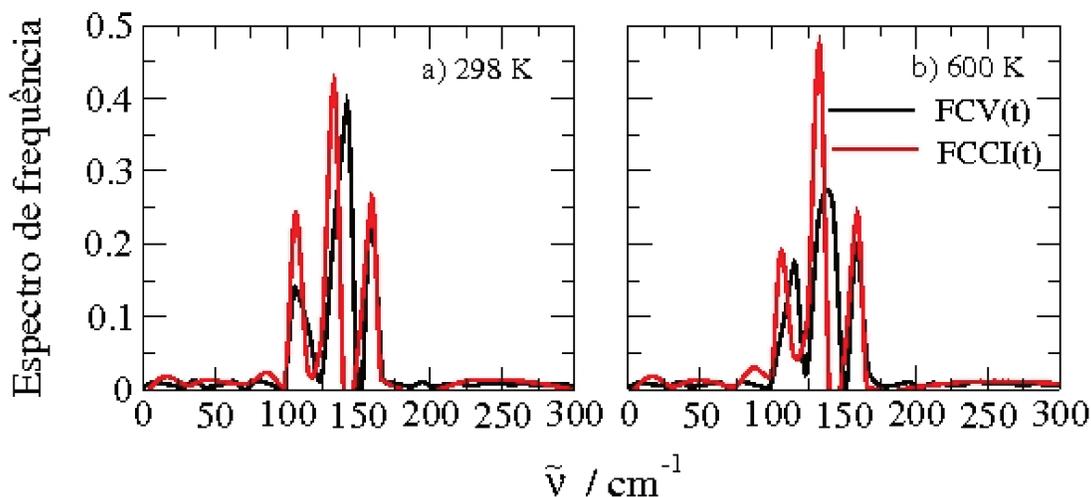
**Tabela 4.4.** Bandas do espectro de infravermelho longínquo do zeólito BaX com a matriz flexível e suas respectivas atribuições.

DM – 298 K		DM – 600 K		Experimental [48]	
$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição
~19	I, II	~19	I, II	-----	-----
~56 (ombro)	II	~55 (ombro)	II	-----	-----
~69	I, II	~70	I, II	-----	-----
-----	-----	-----	-----	80	I'
~100	I, II	~98	I, II	100	I
~114	II	-----	-----	-----	-----
~168	I, II	~168	I, II	138	II
~225	I, II	~224	I, II	-----	-----

Os espectros calculados a partir das simulações com a matriz flexível estão piores que os calculados para as simulações com a matriz rígida: a banda a  $138\text{ cm}^{-1}$  passou a ser prevista em  $\sim 168\text{ cm}^{-1}$ . Esse problema foi observado em escala ainda maior nos outros conjuntos de parâmetros utilizados para simular o zeólito BaX flexível. Além disso, a maioria das bandas apresenta a contribuição dos dois tipos de cátions e apareceram diversas bandas extras que não são observadas experimentalmente, o que também foi observado nos espectros calculados com a matriz rígida.

#### 4.4.1.2 Função de correlação da corrente iônica

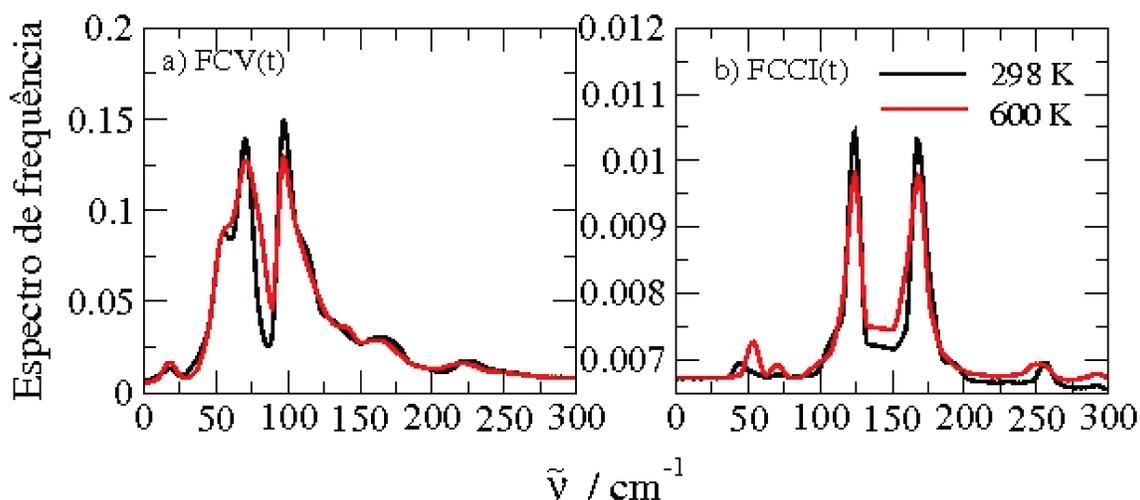
Calculamos as funções de correlação da corrente iônica (Equação 3.4) e suas respectivas transformadas de Fourier a partir das simulações do zeólito BaX com a matriz rígida como forma de verificar se o espectro de infravermelho longínquo dos cátions trocáveis é fornecido adequadamente pela sua função de correlação de velocidades. Os resultados estão dispostos na Figura 4.13.



**Figura 4.13.** Espectros de frequências obtidos a partir da função de correlação de velocidades e da função de correlação da corrente iônica a (a) 298 K e (b) 600 K para as simulações do BaX com a matriz rígida.

Em ambas as temperaturas, os espectros calculados a partir da função de correlação de velocidades e da função de correlação da corrente iônica são bastante parecidos. Observam-se apenas pequenas variações de frequência, principalmente no pico do meio, o qual passou para  $133 \text{ cm}^{-1}$  no espectro da função de correlação da corrente iônica nas duas temperaturas. Conclui-se, então, que a função de correlação da corrente iônica é necessária para se obter um resultado exato, mas a função de correlação de velocidades pode ser usada como uma boa aproximação neste caso.

Realizamos o mesmo procedimento para as simulações do zeólito BaX com a matriz flexível. Na Figura 4.14, estão mostradas as transformadas de Fourier das funções de correlação de velocidades e da corrente iônica para essas simulações.



**Figura 4.14.** Espectros de frequências obtidos a partir de (a) função de correlação de velocidades e (b) função de correlação da corrente iônica para as simulações do BaX com a matriz flexível.

Assim como no caso das simulações do zeólito NaX com a matriz flexível, observam-se diferenças importantes nas intensidades das bandas de infravermelho longínquo obtidas a partir das duas funções de correlação. Para facilitar a comparação entre os espectros, as frequências de suas bandas foram listadas na Tabela 4.5.

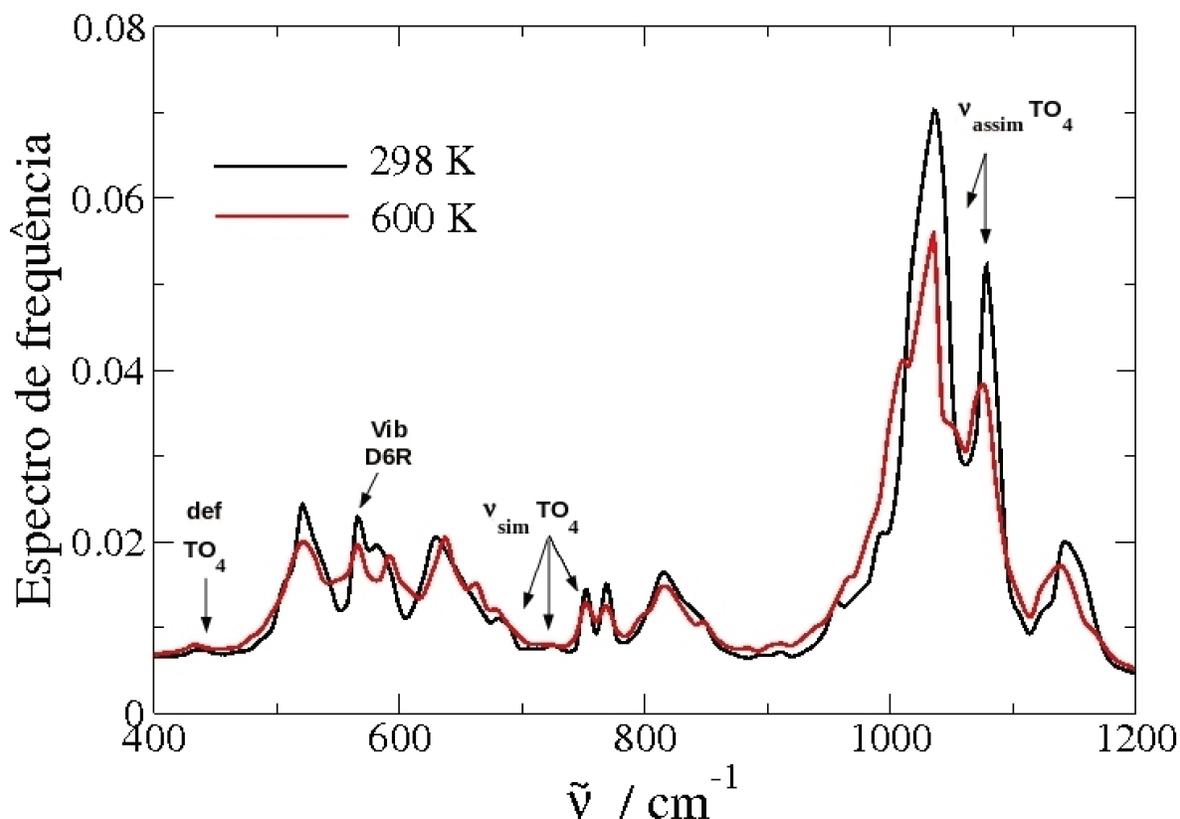
**Tabela 4.5.** Bandas do espectro de infravermelho longínquo (em  $\text{cm}^{-1}$ ) do zeólito BaX com a matriz flexível obtidas a partir das transformadas de Fourier da função de correlação de velocidades e da função de correlação da corrente iônica.

FCV		FCCI	
298 K	600 K	298 K	600 K
~19	~19	-----	-----
~56 (ombro)	~55 (ombro)	~44	~53
~69	~70	~71	~71
~100	~98	-----	-----
~114	-----	~123	~123
~168	~168	~168	~168
~225	~224	~256	~252

Em ambas as temperaturas, são observadas pequenas diferenças nas frequências das bandas. Além disso, há bandas adicionais que apareceram no espectro calculado a partir da função de correlação de velocidades que não apareceram no espectro obtido através da função de correlação da corrente iônica. Essas observações indicam ser importante utilizar a função de correlação da corrente iônica no cálculo dos espectros de infravermelho longínquo do BaX a partir de simulações com a matriz flexível.

#### 4.4.2 Espectro de infravermelho da matriz zeolítica

A partir da transformada de Fourier da função de correlação da corrente iônica, calculamos também o espectro de infravermelho do zeólito BaX. As bandas na região do infravermelho médio, relativas à vibração da matriz zeolítica, e as atribuições das bandas experimentais estão mostradas na Figura 4.15.



**Figura 4.15.** Espectros de infravermelho do BaX obtidos a partir das simulações com a matriz flexível.

Novamente, para atribuir as bandas desse espectro é necessário compará-lo com o espectro experimental. Devido à falta de dados experimentais sobre o espectro de infravermelho do zeólito BaX na região de frequências desejada, utilizamos para isso o espectro do zeólito NaX; como as bandas de infravermelho relativas à vibração da matriz zeolítica dependem basicamente do arranjo espacial dos tetraedros de TO<sub>4</sub> [104], os espectros do NaX e do BaX devem ser bastante parecidos. O fato de os cátions trocáveis possuírem valências distintas não deve levar a mudanças significativas no espectro de infravermelho da matriz zeolítica. Por exemplo, um estudo disponível na literatura mostra que a substituição de Na<sup>+</sup> por Cd<sup>2+</sup> em diversos tipos de zeólitos (X, Y, A e sodalita) leva ao aparecimento de uma banda adicional em 932  $\text{cm}^{-1}$  relativa à vibração dos cátions Cd<sup>2+</sup>, mas as outras bandas na região do infravermelho médio sofrem apenas pequenas

variações de frequência e intensidade [107]. As bandas previstas a partir das simulações de Dinâmica Molecular e as suas respectivas atribuições estão listadas na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6.** Bandas do espectro de infravermelho do zeólito BaX relativas à vibração da matriz zeolítica e suas respectivas atribuições.

DM – 298 K	DM – 600 K	Experimental – NaX [104]	
$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Atribuição
437 (pouco intenso)	433 (pouco intenso)	456	deformação $\text{TO}_4$
521	523	-----	-----
568	566	560	vibração do prisma hexagonal (D6R)
582 (ombro)	592	-----	-----
631	638	-----	-----
-----	662 (ombro)	-----	-----
682 (ombro)	679 (ombro)	670	estiramento simétrico $\text{TO}_4$
725 (pouco intenso)	-----	689 (ombro)	estiramento simétrico $\text{TO}_4$
750	753	748	estiramento simétrico $\text{TO}_4$
768	767	-----	-----
817	817	-----	-----
-----	847 (ombro)	-----	-----
893 (pouco intenso)	883 (pouco intenso)	-----	-----
910 (pouco intenso)	910 (pouco intenso)	-----	-----
955 (ombro)	962 (ombro)	-----	-----
1034	1028	982	estiramento assimétrico $\text{TO}_4$
1078	1073	1053 (ombro)	estiramento assimétrico $\text{TO}_4$
1144	1138	-----	-----

Os espectros de infravermelho dos zeólitos NaX e BaX apresentam as mesmas tendências, ou seja, apareceram bandas adicionais nos espectros calculados, porém todas as bandas observadas experimentalmente são previstas com sucesso nos espectros calculados. A principal diferença entre os espectros é o aparecimento de um número maior de bandas que não foram previstas experimentalmente no caso do BaX. Novamente, é possível que as bandas que só apareceram no espectro calculado refiram-se a modos inativos no infravermelho, uma vez que, em nossos cálculos, não realizamos considerações de simetria sobre o sistema. Também é possível que algumas dessas bandas sejam relativas a modos vibracionais dos  $Ba^{2+}$ , analogamente às observações experimentais dos zeólitos de  $Cd^{2+}$  [107].

## Capítulo 5

### Conclusões

Foram realizadas simulações do zeólito NaX desidratado utilizando dois modelos diferentes: matriz rígida e matriz flexível. Os dois modelos permitiram o cálculo de diversas propriedades de interesse, como as ocupações dos sítios cristalográficos dos cátions trocáveis, as distâncias entre os diferentes cátions Na<sup>+</sup> e os átomos de oxigênio da estrutura zeolítica, os tempos de residência dos cátions em seus respectivos sítios cristalográficos e o espectro de absorção no infravermelho longínquo.

Ambos os modelos forneceram resultados essencialmente idênticos para a ocupação dos diversos sítios cristalográficos. Além disso, os tempos de residência dos cátions e as distâncias Na – O apresentam as mesmas tendências nas simulações com e sem a inclusão da flexibilidade da matriz.

Por outro lado, há algumas diferenças nos espectros de infravermelho longínquo calculados com os diferentes modelos. No geral, as frequências previstas nas simulações com a matriz rígida estão mais próximas dos valores experimentais, mas a atribuição das bandas deu um melhor resultado quando a flexibilidade da matriz foi considerada. Em ambos os modelos, foi prevista uma banda que não é observada experimentalmente. Outra diferença observada é que nas simulações com a matriz rígida a função de correlação de velocidades foi suficiente para prever os espectros de infravermelho longínquo, enquanto nas simulações com a matriz flexível foi importante utilizar para isso a função de correlação da corrente iônica. Foram calculados também os espectros de infravermelho relativos à vibração dos átomos da matriz zeolítica nas simulações com a matriz flexível; nesses espectros, observaram-se novamente bandas não existentes no espectro experimental.

Também foram realizadas simulações de DM do zeólito BaX desidratado utilizando-se a aproximação da matriz rígida e considerando-se a flexibilidade da matriz. Assim como no caso do NaX, ambos os modelos puderam ser usados para determinar as propriedades estruturais e espectroscópicas do sistema.

Os resultados obtidos com ambos os modelos para a ocupação dos sítios cristalográficos foram idênticos. Além disso, as distâncias Ba – O mudaram muito pouco ao se incluir a flexibilidade da matriz zeolítica. Também chegou-se à conclusão de que os cátions trocáveis estão bastante presos aos seus sítios cristalográficos em todas as simulações, embora tenha sido possível observar o decaimento biexponencial das funções de probabilidade de Impey dos cátions Ball nas simulações com a matriz flexível.

Entretanto, foram observadas diferenças significativas nos espectros de infravermelho longínquo previstos com os dois modelos de simulação. Os espectros calculados a partir das simulações com a matriz flexível apresentam um número muito maior de bandas que não são observadas experimentalmente, além de preverem uma frequência ruim para uma das bandas que tem uma correspondente no espectro experimental. Analogamente ao caso do NaX, foi importante considerar a função de correlação da corrente iônica apenas para as simulações com a matriz flexível. Mais uma vez, apareceram bandas adicionais nos espectros de infravermelho referentes à vibração dos átomos da matriz zeolítica calculados a partir das simulações do zeólito BaX com a matriz flexível.

De modo geral, as propriedades estruturais e a mobilidade dos cátions trocáveis apresentam as mesmas tendências com ou sem a matriz flexível. Além disso, os espectros de infravermelho longínquo apresentam bandas em maior número ou mal definidas ao se considerar a flexibilidade da matriz; efeitos análogos foram observados por Jaramillo e Auerbach [57], que relataram um alargamento não-homogêneo de bandas ao considerarem zeólitos flexíveis. Entretanto, esperávamos observar uma melhora significativa das propriedades calculadas para os zeólitos com a inclusão da flexibilidade da matriz. Tais

observações refletem a necessidade de campos de força melhores para descrever adequadamente a vibração da matriz zeolítica.

Conclui-se assim que a inclusão de flexibilidade na matriz zeolítica é irrelevante para as simulações de Dinâmica Molecular de zeólitos cujo objetivo é estudar as propriedades dinâmicas e estruturais dos cátions trocáveis levando-se em conta os campos de força encontrados atualmente na literatura. Já para o cálculo de propriedades espectroscópicas relativas à vibração dos cátions trocáveis, o modelo mais simples (ou seja, da matriz rígida) fornece resultados mais parecidos com os dados experimentais e de interpretação mais fácil. Esses resultados mostram também que, como o posicionamento dos cátions trocáveis é previsto adequadamente com ambos os modelos, não é necessário levar em conta o comportamento de tais cátions para escolher o modelo de matriz zeolítica a ser utilizado em simulações de zeólitos com moléculas adsorvidas; nesses casos, um estudo preliminar sobre a influência flexibilidade da matriz na dinâmica das moléculas adsorvidas deve ser suficiente para se escolher o modelo de matriz mais adequado.

## 5.1 Perspectivas

Com este trabalho, mostramos a necessidade de serem desenvolvidos campos de força mais adequados para os estudos de Dinâmica Molecular de zeólitos com matriz flexível. Sugerimos que sejam realizadas parametrizações de campos de força mais elaborados, que incluam termos polarizáveis e considerem efeitos quânticos de transferência de carga com o intuito de testar se tais alterações são capazes de fornecer uma descrição adequada dos movimentos vibracionais de zeólitos em simulações de DM.

Observamos também que a etapa inicial de minimização de energia (em nosso caso, usando o método de SA) é crucial para serem obtidos bons resultados. Como os cátions trocáveis deslocam-se muito pouco durante as

simulações de DM, se essa etapa não for realizada todas as propriedades calculadas tornam-se altamente dependentes da distribuição inicial desses cátions no zeólito. É possível que os parâmetros dos campos de força presentes na literatura tenham sido obtidos através de simulações com um posicionamento inicial inadequado dos cátions trocáveis e que varreram uma parte muito restrita do espaço de fase. Por isso, sugerimos também uma reparametrização completa dos campos de força existentes. Se eles forem de fato deficientes, tal reparametrização deve contribuir para que sejam obtidos melhores resultados em simulações de DM de zeólitos.

Em nossas simulações com ambos os modelos, nota-se também que as bandas de infravermelho longínquo são na maioria das vezes causadas por mais de um tipo de cátion trocável, ao contrário das atribuições realizadas para os espectros experimentais. Portanto, propomos também que tais espectros sejam atribuídos novamente utilizando-se modelos mais elaborados, que sejam capazes de captar as contribuições minoritárias para cada banda. Isso é particularmente importante do ponto de vista aplicado, uma vez que é comum a tentativa de localizar pelo espectro de infravermelho longínquo os cátions trocáveis que não apareceram adequadamente nos difratogramas de raios X [49].

## Referência Bibliográfica

- [1] Cronstedt, A. F., *Svenska Vetenskaps Akademiens Handigar Stockholm* 1756, **17**, 120.
- [2] Demontis, P., Suffritti, G. B., *Chem. Rev.* 1997, **97**, 2845.
- [3] Catlow, C. R. A. Zeolites: Structure, Synthesis and Properties - An Introduction. In *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites* ; Catlow, C. R. A., Ed.; Academic Press: London, 1992.
- [4] Mascarenhas, A. J. S., Oliveira, E. C., Pastore, H. O., *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, Edição especial – Maio 2001, 25.
- [5] <http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>, acessado no dia 19/10/2010.
- [6] <http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Zeolites>, acessado no dia 19/10/2010.
- [7] Frising, T., Leflaive, P., *Micropor Mesopor Mater.* 2008, **114**, 27 e referências lá citadas.
- [8] Lowenstein, W., *Am. Miner.* 1954, **39**, 92.
- [9] Kondo, R. *Yogyo Kyokai Shi* 1965, **71**, 1.
- [10] Klinowski, J., Carr, S. W., Tarling, S. E., Barnes, P., *Nature* 1987, **330**, 56.
- [11] Engelhardt, G.; Koller, H.; Sieger, P.; Depmeier, W.; Samoson, A. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 1992, **1**, 127.
- [12] Brenchley, M. E.; Weller, M. T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1993, **32**, 1663.
- [13] Gupta, A. K.; Chatterjee, A. D. *Am. Miner.* 1978, **63**, 58.
- [14] Sahl, K. Z. *Kristallogr.* 1980, **152**, 13.
- [15] Dann, S. E., Mead, P. J., Weller, M. T., *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 1427.
- [16] Barth-Wirsching, U., Höller, H., *Eur. J. Mineral.* 1989, **1**, 489.
- [17] Kostinko, J. A., *ACS Sym. Ser.* 1983, **218**, 3.
- [18] Kirschhock, C. E. A., Hunger, B., Martens, J., Jacobs, P. A., *J. Phys. Chem. B* 2000, **104**, 439.
- [19] Olson, D. H., *Zeolites* 1995, **15**, 439.
- [20] Zhu, L., Seff, K., *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 9512.
- [21] Coe, C. G. In *Gas Separation Technology*; Vansant, E. F., Dewolfs, R., Eds.; *Process Technology Proceedings*, Part 8; Elsevier: Amsterdam, 1990.
- [22] Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*; Wiley: New York, 1984.
- [23] Salla, I.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; Medina, F.; Sueiras, J. E., *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 5359.
- [24] Macedonia, M. D.; Moore, D. D.; Maginn, E. J.; Olken, M. M. *Langmuir* 2000, **16**, 3823.
- [25] Aguilar-Armenta, G.; Hernandez-Ramirez, G.; Flores-Loyola, E.; Silva-Gonzalez, R.; Tabares-Munoz, C.; Jimenez-Lopez, A.; Rodriguez-Castellon, E., *J. Phys. Chem. B* 2001, **105**, 1313.
- [26] Siporin, S. E., McClaine, B. C., Davis, R. J., *Langmuir* 2003, **19**, 4707.
- [27] Savitz, S.; Myers, A. L.; Gorte, R. J., *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000, **37**, 33.

- [28] Maurin, G. Llewellyn, P., Poyet, T., Kuchta, B., *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 125.
- [29] Jobic, H., Bée, M., Méthivier, A., Combet, J., *Micropor. Mesopor. Mater.* 2001, **42**, 135.
- [30] Sadeghbeigi, R., *Fluid Catalytic Cracking Handbook – Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities*, 2 ed., Gulf Professional Publishing, Houston, 2000.
- [31] Harding, R. H., Peters, A. W., Nee, J. R. D., *Appl Catal A: General* 2001, **221**, 389.
- [32] Williams, B. A., Babitz, S. M., Miller, J. T., Snurr, R. Q., Kung, H. H., *Appl Catal A: General* 1999, **177**, 161 e referências lá citadas.
- [33] Lynch, J., Chapter 10, *X-ray diffraction and small-angle scattering*, in: Lynch J. (Ed.), *Physico-chemical Analysis of Industrial Catalysts: A Practical Guide to Characterisation*, Ed. Technip, Paris, 2003, pp.193–217.
- [34] McCusker, L. B., *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art* in: Weitkamp, J., Karge, H. G., Pfeifer, H., Holderich, W. (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 84, Elsevier, Amsterdam, 1994, pp. 341–356.
- [35] Jenkins, R., Snyder, R. L., *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
- [36] Pichon, C., Palancher, H., Hodeau, J. L., Berar, J. F., *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP* 2005, **60** (5), 831.
- [37] Roussel, J. C., *Nuclear magnetic resonance*, in: Lynch, J. (Ed.), *Physico-chemical Analysis of Industrial Catalysts: A Practical Guide to Characterisation*, Ed. Technip, Paris, 2003, pp. 273–289 (Chapter 13).
- [38] Engelhardt, G., Michel, D., *High-Resolution Solid-State NMR of Zeolites and Related Systems*, John Wiley & Sons, London, 1987.
- [39] Fyfe, C. A., Feng, Y., Grondy, H., Kokotailo, G. T., Gies, H., *Chem. Rev.* 1991, **91**, 1525.
- [40] Bakhmutov, V. I., *Chem. Rev.*, 2010, artigo ASAP.
- [41] Klinowski, J., *Chem. Rev.* 1991, **91**, 1459.
- [42] Flanigen, E. M., Khatami, H., Szymanski, H. A., chapter 16, *Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks* in: Edith M. Flanigen, Leonard B. Sand (Ed.), *Molecular Sieve Zeolites-I, Advances in Chemistry*, Vol. 101, 1974, p. 201–229
- [43] Ward, J. W., chapter 29, *Infrared Spectroscopic Studies of Zeolites* in Edith M. Flanigen, Leonard B. Sand (Ed.), *Molecular Sieve Zeolites-I, Advances in Chemistry*, Vol. 101, 1974, p. 380–404
- [44] Baker, M. D., Ozin, G. A., Godber, J., *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 1985, **27**(4), 591.
- [45] Stock, T., Drombrowski, D., Fruwert, J., Ratajczak, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 1983, **79**, 2773.
- [46] Peurker, C., Kunath, D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 1981, **77**, 2079.
- [47] Ozin, G. A., Baker, M. D., Godber, J., Shihua, W., *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 1995.
- [48] Godber, J., Baker, M. D., Ozin, G. A., *J. Phys. Chem.* 1989, **93**, 1409.
- [49] Esemann, H., Foster, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, p. 1319.

- [50] Butler, W. M., Angeli, C. L., McAllister, W., Risen Jr., W. M., *J. Phys. Chem.* 1977, **81**, 3061.
- [51] Baker, M. D., Godber, J., Ozin, G. A., *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 3033.
- [52] Neuzil, R. W. U.S. Patent 3,558,730, 1971.
- [53] Neuzil, R. W. U.S. Patent 3,558,732, 1971.
- [54] Neuzil, R. W. U.S. Patent 3,626,020, 1971.
- [55] Daramola, M. O., Burger, A. J., Pera-Titus, M., Giroir-Fendler, A., Miachon, S., Dalmon, J. -A., Lorenzen, L., *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, n/a. doi: 10.1002/apj.414
- [56] [http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/xylenes\\_mixed/](http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/xylenes_mixed/), acessado no dia 17/12/2010.
- [57] Jaramillo, E., Auerbach, S. M., *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 9589-9594.
- [58] Buttefey, S., Boutin, A., Mellot-Draznieks, C., Fuchs, A. H., *J. Phys. Chem. B* 2001, **105**, 9569.
- [59] Ramanan, H., Auerbach, S. M., Tsapatsis, M., *J. Phys. Chem. B* 2004, **108**, 17171.
- [60] Ghorai, P. K., Sluiter, M., Yashonath, S., Kawazoe, Y., *Solid State Sci.* 2006, **8**, 248.
- [61] Faux, D. A., Smith, W., Forester, T. R., *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 1762.
- [62] Faux, D. A., *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 7803.
- [63] Jia, W., Murad, S., *J. Chem. Phys.* 2004, **120**, 4877.
- [64] Ramsahye, N. A., Bell, R. G., *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 4738.
- [65] Maurin, G., Plant, D., Henn, F., Bell, R. G., *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 18447.
- [66] Rungsisirisakun, R., Nanok, T., Probst, M., Limtrakul, J., *J. Mol. Graphics* 2006, **24**, 373.
- [67] Plant, D., Jobic, H., Llewellyn, P., Maurin, G., *Eur. Phys. J. Special Topics* 2007, **141**, 127.
- [68] Maurin, G., Plant, D., Devautour-Vinot, S., Nicolas, A., Henn, F., Giuntini, J. C., *Eur. Phys. J. Special Topics* 2007, **141**, 113.
- [69] Abrioux, C., Coasne, B., Maurin, G., Henn, F., Jeffroy, M., Boutin, A., *J. Phys. Chem. C* 2009, **113**, 10696.
- [70] Demontis, P., Suffritti, G. B., Alberti, A., Quartieri, S., Fois, E. S., Gamba, A., *Gazz. Chim. Ital.* 1986, **116**, 459.
- [71] Demontis, P., Suffritti, G. B., Quartieri, S., Fois, E. S., Gamba, A., *Zeolites* 1987, **7**, 522.
- [72] Demontis, P., Suffritti, G. B., Quartieri, S., Fois, E. S., Gamba, A., *J. Phys. Chem.* 1988, **92**, 867.
- [73] Demontis, P., Suffritti, G. B., *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, **125**, 160 e referências lá citadas.
- [74] Fritzsche, S., Wolfsberg, M., Haberlandt, R., Demontis, P., Suffritti, G. B., Tilocca, A., *Chem. Phys. Lett.* 1998, **296**, 253.
- [75] Vlugt, T. J. H., Schenk, M., *J. Phys. Chem. B* 2002, **106**, 12757.
- [76] Leroy, F., Rousseau, B., Fuchs, A. H., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004, **6**, 775.

- [77] Zimmermann, N. E. R., Jakobtorweihen, S., Beerdson, E., Smit, B., Keil, F. J., *J. Phys. Chem. C* 2007, **111**, 17370.
- [78] Leach, A. R., *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Pearson, 2001.
- [79] Swope, W. C., Anderson, H. C., Berens, P. H., Wilson, K. R., *J. Chem. Phys.* 1982, **76**, 637.
- [80] Hockney, R. W., *Meth Comput Phys* 1970, **9**, 136.
- [81] Beeman, D., *J. Comput. Phys.* 1976, **20**, 130.
- [82] Gear, C. W., *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice Hall, 1971.
- [83] Martins, L. R., Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [84] Demontis, P., Suffritti, G. B., *Molecular Dynamics Studies on Zeolites. In Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*, C.R. Catlow. Academic Press, 1992.
- [85] Smith, W., Forester, T. R., Todorov, I. T., The DL\_POLY\_2.0 User Manual, Daresbury Laboratory, United Kingdom.
- [86] Rudd, R. E., Broughton, J. Q., *Phys. Rev. B* 1998, **58**, R5893.
- [87] Allen, M. P., Tildesley, D., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, 1989.
- [88] Ewald, P., *Ann. Phys.* 2921, **64**, 253.
- [89] Toukmaji, A. Y., Board Jr, J. A., *Comput Phys Commun* 1996, **95**, 73.
- [90] Kirkpatrick, S., Gelatt Jr., C.D., Vecchi, M. P., *Science* 1983, **220**, 671.
- [91] Woodley, S. M., *Structure and Bonding* 2004, **110**, 95.
- [92] Krokidas, P., Skouras, E. D., Nikolakis, V., Burganos, V. N., *Mol. Simul.* 2008, **34**, 1299.
- [93] Saunders, V. R., Dovesi, R., Roetti, C., Causa, M., Harrison, N. M., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., CRYSTAL98,1,0, University of Turin: Torino, Itália, 1998.
- [94] Humphrey, W., Dalke, A., Schulten, K., *J. Mol. Graph* 1996, **14**, 33.
- [95] Engelhardt, G., *Microporous Mater.* 1997, **12**, 369-373.
- [96] Rubio, J. A., Soria, J., Cano, F. H., *J. Colloid Interface Sci.* 1980, **73**, 312.
- [97] Heidler, R., Janssens, G. O. A., Mortier, W. J., Schooneydt, R. A., *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 19728.
- [98] Impey, R. W., Madden, P. A., McDonald, I. R., *J. Phys. Chem.* 1983, **87**, 5071.
- [99] Madden, P. A., Simulation of Properties of Spectroscopic Interest. In *Molecular-Dynamics of Statistical-Mechanical Systems*, Vol Course XCVII; di Fisica, S. I., Ed; Oxford: Bologna-Italia, 1986.
- [100] Hansen, J. P., McDonald, I. R., *Theory of Simple Liquids*; Academic Press, 2 ed, 1990.
- [101] Brodskii, I. A., Zhdanov, S. P., *Proc. Int. Conf. Zeolites, 5th* 1980, 234.
- [102] Brodskii, I. A., Zhdanov, S.P., Stanevic, A. E., *Opt. Spectrosc.* 1971, **30**, 58.
- [103] Wilson, E. B., Delcius, J. C., Cross, P. C., *Molecular Vibrations*; Dover, 1980.
- [104] Balkus, K. J., Ly., K. T., *J. Chem. Educ.* 1991, **68**, 875.
- [105] Mellot, C., Tese de doutorado, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1993.

- [106] Yeom, Y. H., Jang, S. B., Kim, Y., Song, S. H., Seff, K., *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 6914.
- [107] Liu, X., Thomas, J. K., *Chem. Phys. Lett.* 1988, **144**, 286.