

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

**Pedro Ivo Rodrigues Moraes**

**Hidróxidos duplos lamelares com potencial aplicação no agronegócio por cálculos *ab initio***

Juiz de Fora

2020

**Pedro Ivo Rodrigues Moraes**

**Hidróxidos duplos lamelares com potencial aplicação no agronegócio por cálculos *ab initio***

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Juiz de Fora  
2020

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rodrigues Moraes, Pedro Ivo.

Hidróxidos duplos lamelares com potencial aplicação no agronegócio por cálculos ab initio / Pedro Ivo Rodrigues Moraes. -- 2020.

145 f. : il.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Fertilizantes. 3. DFT. 4. Troca iônica. 5. Termodinâmica. I. Amaral Leitão, Alexandre, orient. II. Título.





Dedico esta tese especialmente aos meus pais José e Sirlene, meus maiores incentivadores, meu irmão e aos meus avós por toda oportunidade que puderam gerar.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais José e Sirlene, por todo o apoio ao longa dessa caminhada que começou a muitos anos atrás, por todo o esforço, motivação e sempre por mostrar que podemos chegar onde quisermos. Todo o esforço para me mostrar os caminhos que podia seguir e nunca desistir quando as adversidades eram presentes. Agradeço ao meu irmão Paulo pela amizade e carinho que só um irmão pode proporcionar.

Agradeço aos meus avós por todo o esforço e ajuda quanto ao meu desenvolvimento, auxiliando e dando a oportunidade de ter acesso a formações complementares que não seriam possíveis. Por sempre poder contar nos momentos mais problemáticos e poderem facilitar um pouco a vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão, pela confiança, pela oportunidade, motivação e por sempre acreditar na capacidade de seus alunos. Pelo exemplo de administrador e chefe de um grande grupo, por sempre considerar a opinião dos alunos, pela disposição em transmitir seus conhecimentos e mostrar todos os lados de como é ser um pesquisador no Brasil.

Um agradecimento especial a Caroline por todos os anos de companheirismo, amizade, carinho e paciência. Uma pessoa que entende na pele como é passar por todo esse processo e sempre poder contribuir.

Agradeço a todos os membros do GFQSI (Larissa, Sérgio, Carlinha, Viviane, Florence, Carla, Carol, Inna, Bruna e Juliana) pelas discussões do trabalho, por compartilhar o conhecimento e sempre ajudar no que era possível. Todos tem uma parcela de contribuição para crescimento científico e profissional.

Agradeço aos companheiros de jogos que estão presentes, muitas vezes só na internet, toda galera do *discord* e do *rag*, em que podemos imergir em alguma partida, nas variadas conversas. Onde é possível desviar um pouco os pensamentos e relaxar.

Agradeço também à Universidade Federal de Juiz de Fora, pela formação e o espaço para realização do trabalho. À CAPES, CENPES-PETROBRAS, FAPEMIG pelo auxílio financeiro e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais.

Obrigado a todos que contribuíram para a conclusão desse trabalho.

## RESUMO

Hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita, apresentam como sua principal característica, grande área específica, estabilidade térmica e alta capacidade de troca aniônica. Essas características possibilitam o uso dos HDL em diversas aplicações, em catálise, medicina, fotoquímica e ambiental. Esses compostos tem atraído bastante interesse da indústria e academia. Nesse trabalho foram estudados HDL que possam ser aplicados no agronegócio. Foram construídos HDL intercalados com ânions que são nutrientes para as plantas, monohidrogeno fosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e também HDL intercalados com os herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e o ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA). A liberação dos nutrientes é proposta pela reação de troca aniônica por carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), a qual os estudos mostraram ser uma reação termodinamicamente favorecida. No entanto, para os HDL intercalados com herbicidas foi estudada a geometria e estrutura eletrônica. Quanto a composição lamelar foram estudadas lamelas de  $\text{Mg}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}$  e  $\text{Zn}_2\text{Al}$  todas com fração molar 2:1. Para os HDL de composição lamelar  $\text{Mg}_2\text{Fe}$  devido a presença de um átomo de camada aberta (Fe), foram realizados estudos envolvendo, cálculos restritos, não-restritos e DFT+U. O ânion  $\text{HPO}_4^{2-}$  pode ser intercalado nos HDL com diferentes orientações estáveis o que pode causar diferenças no espaçamento basal. A estabilidade das diferentes orientações foram avaliadas, e um diagrama de fase para o processo de desidratação da estrutura mais estável foi construído. Os minerais motukoreaita e natroglaucocerinita que são compostos tipo hidrotalcita também foram estudados, foi avaliada a estabilidade desses materiais em dois diferentes politipos 1H e 3R. A termodinâmica para uma reação de troca catiônica também foi investigada. Esses minerais além do ânion intercalado, também possuem um cátion hexahidratado na região interlamelar. A troca do cátion potássio ( $\text{K}^+$ ) pelo cátion sódio ( $\text{Na}^+$ ) foi termodinamicamente favorecida, sendo o primeiro trabalho utilizando DFT a realizar troca catiônica em HDL, além de que  $\text{K}^+$  também é um nutriente para as plantas. Foi realizado o estudo da energia e natureza do *gap* de banda para HDL com composição lamelar  $\text{Mg}_2\text{Al}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Al}$  intercalados com os ânions,  $\text{NO}_3^-$ , cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e  $\text{CO}_3^{2-}$ . A correção dos estados de Kohn-Sham foi feito pelo método GW, que apresentou tanto correções para o *gap* de banda eletrônico quanto correção na energia das bandas. O funcional híbrido HSE06, também foi utilizado nos cálculos DFT, mostrou um ganho quanto as energias de *gap* comparadas ao funcional PW91, no entanto não

ocorre diferença no posicionamento das bandas. Tanto a composição lamelar quanto os ânions intercalados afetam a energia de *gap* de banda nos HDL.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares. Fertilizantes. DFT. Troca iônica. Termodinâmica.

## ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDH) or hydrotalcite-like compounds introduces as its main feature, a large surface area, thermal stability and high anion exchange capacity. These characteristics enable the use of HDL in various applications, in catalysis, medicine, photochemistry and environmental. This compounds have been attracting a considerable attention from the academy and the industry. In this work, LDHs that can be applied in agribusiness were studied. LDHs models were built with intercalated anions that are nutrients for plants, monohydrogen phosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) and also, another LDHs intercalated with the herbicides 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic (MCPA). The release of nutrients is proposed by the anion exchange reaction for carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), which studies have shown to be a thermodynamically favored reaction. However, for LDHs intercalated with herbicides, only the geometry and the electronic structure were studied. Regarding the layer composition, the layers  $\text{Mg}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}$ , and  $\text{Zn}_2\text{Al}$  were studied, all of them with a 2:1 molar fraction. For the LDH  $\text{Mg}_2\text{Fe}$  due to the presence of an open shell atom (Fe), studies were carried out involving, restricted, unrestricted and DFT + U calculations. The  $\text{HPO}_4^{2-}$  anion can be intercalated in the LDH with different stable orientations which can cause differences in the basal spacing. The stability of the different orientations was evaluated, and a phase diagram for the dehydration process of the most stable structure was constructed. The minerals motukoreaite and natroglaucocerinite that are hydrotalcite-like compounds were also studied. The stability of these materials was evaluated in two different polytypes 1H and 3R. Thermodynamics for the cation exchange reaction was also investigated. In these minerals, in addition to the intercalated anion, also have a intercalated hexahydrate cation. The cation exchange of potassium ( $\text{K}^+$ ) by sodium ( $\text{Na}^+$ ) was thermodynamically supported. This is the first work using DFT to perform cationic exchange in LDH, besides that  $\text{K}^+$  is also a nutrient for plants. The study of the energy and nature of the bandgap for LDH was performed using LDHs with layer composition of  $\text{Mg}_2\text{Al}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Al}$  intercalated with  $\text{NO}_3^-$ , chloride ( $\text{Cl}^-$ ), hydroxyl ( $\text{OH}^-$ ) and  $\text{CO}_3^{2-}$  anions. The correction of the Kohn-Sham states was done using the GW method, which showed both corrections, for the electronic bandgap, and for the band energy. The HSE06 hybrid functional, also used in DFT calculations, showed an improvement in terms of the gap energies, compared to the

PW91 functional. However, there is no difference in the positioning of the bands. The layer composition and the intercalated anions, both affect the bandgap energy in LDHs.

Keywords: Layered double hydroxides. Fertilizer. DFT. Ionic exchange. Thermodynamics.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – a) Estrutura da Brucita, b) visão superior da lamela da Brucita .....	17
Figura 1.2 – Estrutura do Hidróxido Duplo Lamelar com politipo 3R .....	18
Figura 1.3 – Esquema de uma reação por troca aniônica .....	19
Figura 1.4 – Consumo de fertilizantes nitrogenados a) no mundo e b) no Brasil, em milhões de toneladas .....	24
Figura 1.5 – Consumo de fertilizantes fósforo ( $P_2O_5$ ) a) no mundo e b) no Brasil, em milhões de toneladas .....	26
Figura 1.6 – Consumo de fertilizantes potássio ( $K_2O$ ) a) no mundo e b) no Brasil, em milhões de toneladas .....	28
Figura 1.7 – Formas de perda e degradação de pesticidas .....	34
Figura 1.8 – Estrutura química dos herbicidas a) MCPA e b) 2,4-D .....	36
Figura 3.1 – Ilustração da ocupação dos orbitais em um cálculo restrito e não restrito .....	49
Figura 3.2 – (a) Representação de um sólido onde sua célula unitária é mostrada em preto. (b) Átomos que devem ser incluídos na simulação computacional. (c) Rede recíproca do cristal com a origem (ponto gamma) em vermelho. (d) Primeira zona de Brillouin dividida em uma grade uniforme de pontos k. Conforme a simetria do grupo, somente aqueles pontos representados dentro do triângulo necessitam ser considerados no cálculo .....	54
Figura 3.3 – Função de onda de todos os elétrons sujeita a um potencial coulombiano (tracejado azul), pseudofunção sujeita ao correspondente pseudopotencial (linha vermelha) .....	57
Figura 4.1 – Orientação de uma geometria tetraédrica quanto a forma de interação com as lamelas de um HDL .....	68
Figura 5.1 – Parâmetro de Hubbard U para o átomo de ferro em diferentes volumes de célula unitária .....	73
Figura 5.2 – Distâncias interatômicas nas lamelas de HDL com os cálculos GGA, GGA com polarização de spin e GGA+U. (a) [Mg-Fe- $CO_3$ ], (b) [Mg-Fe- $NO_3$ ], (c) [Mg-Fe- $HPO_4$ , Na]. As distâncias estão mostradas em Å .....	75
Figura 5.3 – Diferença de densidade eletrônica de (a) [Mg-Fe- $CO_3$ ], (b) [Mg-Fe- $NO_3$ ], (c) [Mg-Fe- $HPO_4$ , Na], (d) sódio hexahidratado presente na região interlamelar do HDL [Mg-Fe- $HPO_4$ , Na] com o ânion $HPO_4^{2-}$ , usando cálculos GGA. A região azul representa um decréscimo na densidade eletrônica e o vermelho um aumento. A superfície de isodensidade é de 0,006 elétrons/Bohr <sup>3</sup> . A Equação 4.1 foi utilizada para as figuras (a) e (b), Equação 4.2 para a figura (c) e a Equação 4.3 para a figura (d) .....	78
Figura 5.4 – Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS) para (a) [Mg-Fe- $CO_3$ ], (b) [Mg-Fe- $NO_3$ ], (c) [Mg-Fe- $HPO_4$ , Na] usando cálculos GGA, GGA com polarização de spin e GGA+U. O nível de energia de Fermi foi colocado em zero .....	80

Figura 5.5 – Cargas de Bader para os HDL (a) [Mg-Fe-CO <sub>3</sub> ], (b) [Mg-Fe-NO <sub>3</sub> ], (c) [Mg-Fe-HPO <sub>4</sub> , Na] usando cálculos GGA, GGA com polarização de spin e GGA+U ...	81
Figura 5.6 – Modelos otimizados dos HDL com diferentes orientações para o ânion fosfato, a) face e vértice do ânion interagindo com as lamelas, b) arestas interagindo com ambas lamelas e c) um dos ânions interagindo pela face e vértice e um segundo ânion interagindo pelas arestas .....	86
Figura 5.7 – Incrementos de temperatura para a) energia livre de Gibbs b) entalpia para as estruturas [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> Δ], [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> ×] e [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> Δ×] com fórmula molecular Mg <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>0,5</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O .....	88
Figura 5.8 – Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para as estruturas [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> Δ], [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> ×] e [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> Δ×] .....	89
Figura 5.9 – Diferença de densidade eletrônica de a) [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> Δ], b) [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> ×] e c) [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> Δ×]. A região azul representa uma diminuição na densidade de carga enquanto que a região vermelha representa um aumento na densidade. O corte na superfície de isodensidade foi de 0,004 elétrons/Bohr <sup>3</sup> .....	90
Figura 5.10 – Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS) a) [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> Δ], b) [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> ×] e c) [Mg-Al-HPO <sub>4</sub> Δ×]. O nível de Fermi foi colocado em zero .....	91
Figura 5.11 – Diagrama de fase ΔG(T, p <sub>água</sub> /p <sup>o</sup> ) = 0 para o processo de desidratação para HDL intercalado com HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	93
Figura 5.12 – Padrão de difração de raios X para a motukoerita, [Mg <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> (OH) <sub>18</sub> ][Na(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O. Os dados experimentais foram simulados através dos dados do mineral (RIUS, 1986) .....	97
Figura 5.13 – Estruturas otimizadas dos HDL simulados (a) 3R Mg-Al-(NaSO <sub>4</sub> ), (b) 3R Mg-Al-(KSO <sub>4</sub> ), (c) 1H Zn-Al-(NaSO <sub>4</sub> ) e (d) 1H Zn-Al-(KSO <sub>4</sub> ) .....	97
Figura 5.14 – Incrementos na energia livre de Gibbs para as estruturas M-Al-(NaSO <sub>4</sub> ) e M-Al-(KSO <sub>4</sub> ) onde, M = Mg e Zn .....	99
Figura 5.15 – Diferença de densidade de carga dos HDL Mg-Al-(NaSO <sub>4</sub> ), Mg-Al-(KSO <sub>4</sub> ) (linha superior) e Zn-Al-(NaSO <sub>4</sub> ), Zn-Al-(KSO <sub>4</sub> )(linha inferior). Superfície de contorno 0,004 elétrons/Bohr <sup>3</sup> .....	102
Figura 5.16 – Diferença de densidade de carga focando nas interações da região interlamelar dos HDL Mg-Al-(NaSO <sub>4</sub> ), Mg-Al-(KSO <sub>4</sub> ) (linha superior) e Zn-Al-(NaSO <sub>4</sub> ), Zn-Al-(KSO <sub>4</sub> )(linha inferior). Superfície de contorno 0,004 elétrons/Bohr <sup>3</sup> ...	103
Figura 5.17 – Diferença de densidade de carga focando nas interações da região interlamelar dos HDL Mg-Al-(NaSO <sub>4</sub> ), Mg-Al-(KSO <sub>4</sub> ) (linha superior) e Zn-Al-(NaSO <sub>4</sub> ), Zn-Al-(KSO <sub>4</sub> )(linha inferior). Superfície de contorno 0,004 elétrons/Bohr <sup>3</sup> ...	104
Figura 5.18 – Representação das conformações testadas para os herbicidas intercalados, 2,4-D (superior) e MCPA (inferior) .....	107
Figura 5.19 – Energia relativa entre as estruturas construídas, para os HDL intercalados com os herbicidas 2,4-D e MCPA para cada orientação analisada .....	108



Figura 5.20 – Diferença de densidade eletrônica dos HDL a) [Mg-Al-2,4-D], b) [Mg-Al-MCPA], c) [Zn-Al-2,4-D] e d) [Zn-Al-2MCPA]. Superfície de contorno 0,003 elétrons/Bohr <sup>3</sup> .....	112
Figura 5.21 – Densidade de estados (DOS) e diferença de estados projetada (pDOS) dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com os herbicidas 2,4-D e MCPA ..	113
Figura 5.22 – Estrutura otimizada dos HDL com diferentes composições químicas .....	116
Figura 5.23 – Estrutura de bandas DFT e com correção GW para os HDL [Mg-Al-Cl], [Mg-Al-NO <sub>3</sub> ], [Mg-Al-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Al-OH] .....	118
Figura 5.24 – Densidade de estados projetada e módulo ao quadrado dos níveis HOMO e LUMO para os HDL [Mg-Al-Cl] e [Mg-Al-NO <sub>3</sub> ] na DFT. Superfície de contorno 0,003 elétrons/Bohr <sup>3</sup> .....	119
Figura 5.25 – Densidade de estados projetada e módulo ao quadrado dos níveis HOMO e LUMO para os HDL [Mg-Al-CO <sub>3</sub> ] e [Mg-Al-OH] na DFT. Superfície de contorno 0,003 elétrons/Bohr <sup>3</sup> .....	120
Figura 5.26 – Estrutura de bandas DFT e com correção GW para os HDL [Zn-Al-Cl], [Zn-Al-NO <sub>3</sub> ], [Zn-Al-CO <sub>3</sub> ], [Zn-Al-OH] .....	121
Figura 5.27 – Densidade de estados projetada e módulo ao quadrado dos níveis HOMO e LUMO para os HDL [Zn-Al-Cl] e [Zn-Al-NO <sub>3</sub> ] na DFT. Superfície de contorno 0,003 elétrons/Bohr <sup>3</sup> .....	122
Figura 5.28 – Densidade de estados projetada e módulo ao quadrado dos níveis HOMO e LUMO para os HDL [Zn-Al-CO <sub>3</sub> ] e [Zn-Al-OH] na DFT. Superfície de contorno 0,003 elétrons/Bohr <sup>3</sup> .....	123

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Nutrientes essenciais para as plantas .....	22
Tabela 5.1 – Parâmetros de rede calculados para os HDL .....	74
Tabela 5.2 – Potenciais termodinâmico para as reações de troca aniônica nos HDL em 298,15 K. ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) .....	84
Tabela 5.3 – Espaçamento basal calculado e energia eletrônica para os HDL com $\text{HPO}_4^{2-}$ intercalado. A energia eletrônica para a estrutura mais estável foi determinada como zero e todos valores correspondem a formula química $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{HPO}_4)_{0,5}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .....	86
Tabela 5.4 – Média das distâncias e ângulos das diferentes conformações para o ânion $\text{HPO}_4^{2-}$ intercalado .....	86
Tabela 5.5 – Cargas de Bader para os HDL intercalados com $\text{HPO}_4^{2-}$ ( <i>e</i> ) .....	92
Tabela 5.6 – Parâmetros de rede simulados para os HDL com politipo 3R, M-Al-( $\text{NaSO}_4$ ) e M-Al-( $\text{KSO}_4$ ), onde M = Mg e Zn, com seus respectivos erros relativos .....	96
Tabela 5.7 – Parâmetros de rede simulados para os HDL com politipo 1H, M-Al-( $\text{NaSO}_4$ ) e M-Al-( $\text{KSO}_4$ ), onde M = Mg e Zn, com seus respectivos erros relativos .....	96
Tabela 5.8 – Potenciais termodinâmicos calculados para as reações de troca catiônica nos HDL (M-Al-( $\text{NaSO}_4$ ) $\rightarrow$ M-Al-( $\text{KSO}_4$ )) por cátion alcalino em 298,15K ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) .....	100
Tabela 5.9 – Cargas de Bader calculadas para os HDL com o politipo 3R ( <i>e</i> ) .....	105
Tabela 5.10 – Espaçamento basal dos HDL simulados mais estáveis. Os valores experimentais foram coletados de diferentes métodos de síntese .....	109
Tabela 5.11 – Atribuição dos principais modos de absorção para os HDL intercalados com o herbicida 2,4-D, em $\text{cm}^{-1}$ .....	109
Tabela 5.12 – Atribuição dos principais modos de absorção para os HDL intercalados com o herbicida MCPA, em $\text{cm}^{-1}$ .....	110
Tabela 5.13 – Cargas de Bader calculadas para os HDL intercalados com os herbicidas 2,4-D e MCPA ( <i>e</i> ) .....	114
Tabela 5.14 – Espaçamento basal calculado para os hidróxidos duplos lamelares (Å).....	116
Tabela 5.15 – Gap de banda calculado para os HDL (eV) .....	122

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
CRF	Fertilizantes de liberação controlada
DFPT	Teoria de perturbação do funcional da densidade
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DOS	Densidade de Estado
DRX	Difração de raios X
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado
GPL	General Public Licenses
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
LDA	Aproximação da densidade local
LSDA	Aproximação da densidade local de spin
MCPA	Ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético
pDOS	Densidade de Estados Projetada
SRF	Fertilizantes de liberação lenta
TMO	Óxidos de metais de transição
TSP	Superfosfato triplo
XC	Troca e correlação
ZPE	Energia de Ponto Zero

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES .....	16
1.2	FERTILIZANTES .....	20
1.2.1	<b>Nitrogênio</b> .....	<b>23</b>
1.2.2	<b>Fósforo</b> .....	<b>25</b>
1.2.3	<b>Potássio</b> .....	<b>27</b>
1.2.4	<b>Hidróxidos duplos lamelares como fertilizantes</b> .....	<b>28</b>
1.3	PESTICIDAS .....	32
1.3.1	<b>Hidróxidos duplos lamelares matrizes para herbicidas</b> .....	<b>34</b>
1.3.2	<b>Degradação de herbicidas por hidróxidos duplos lamelares</b> .....	<b>38</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>42</b>
3.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER .....	42
3.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) .....	43
3.3	DFT+U .....	50
3.4	POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO .....	51
3.5	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM PARA SÓLIDOS PERIÓDICOS .....	53
3.6	APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL .....	55
3.7	DENSIDADE DE ESTADOS (DOS) E DENSIDADE DE ESTADOS PROJETADA (pDOS) .....	57
3.8	DIFERENÇA DE DENSIDADE ELETRÔNICA .....	58
3.9	O MÉTODO GW .....	59
3.10	ANÁLISE TERMODINÂMICA .....	61
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA ADOTADA</b> .....	<b>65</b>
4.1	METODOLOGIA PARA O ESTUDO DOS HDL TROCA ANIÔNICA .....	65
4.2	METODOLOGIA PARA O ESTUDO DOS HDL TROCA CATIONICA .....	69
4.3	METODOLOGIA PARA OS HDL INTERCALADOS COM HERBICIDAS .....	70
4.4	METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DA NATUREZA E ENERGIA DE GAP DE BANDA EM HDL .....	70
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>72</b>
5.1	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO FERRO E SEU POTENCIAL USO COMO FERTILIZANTES .....	72
5.1.1	<b>Análise estrutural</b> .....	<b>72</b>
5.1.2	<b>Análise eletrônica</b> .....	<b>75</b>
5.1.3	<b>Estudo termodinâmico das reações de troca aniônica</b> .....	<b>82</b>
5.2	INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL, ESTABILIDADE TERMODINÂMICA, DESIDRATAÇÃO E TROCA ANIÔNICA DE HDL Mg-Al-HPO <sub>4</sub> .....	84
5.2.1	<b>Análise estrutural</b> .....	<b>85</b>
5.2.2	<b>Análise eletrônica</b> .....	<b>89</b>
5.2.3	<b>Estudo termodinâmico do processo de desidratação</b> .....	<b>92</b>

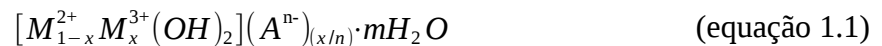
5.2.4	<b>Estudo termodinâmico da reação de troca aniônica</b> .....	94
5.3	<b>HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COM CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA</b> .....	94
5.3.1	<b>Análise estrutural</b> .....	95
5.3.2	<b>Estudo termodinâmico para a reação de troca cationica</b> .....	99
5.3.3	<b>Análise eletrônica</b> .....	100
5.4	<b>HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM HERBICIDAS</b>	105
5.4.1	<b>Análise estrutural</b> .....	106
5.4.2	<b>Análise eletrônica</b> .....	110
5.5	<b>ESTUDO DA ENERGIA E NATUREZA DE GAP DE BANDA EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES</b> .....	114
5.5.1	<b>Composição e estrutura dos HDL</b> .....	115
5.5.2	<b>Estrutura de bandas dos hidróxidos duplos lamelares</b> .....	117
6	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	124
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	128
	<b>ANEXO A – Produção científica durante o doutoramento</b> .....	142

## 1 INTRODUÇÃO

Na introdução dessa tese são apresentados os tópicos necessários para que o leitor consiga imergir no tema e compreender, os aspectos e motivações, para o desenvolvimento desse trabalho.

### 1.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL), ou compostos tipo hidrotalcita, são uma família de materiais sintéticos ou de ocorrência natural, em que sua estrutura é semelhante à Brucita. A Brucita Figura 1.1, é um mineral lamelar formado por hidróxido de magnésio, cuja a formula molecular é  $Mg(OH)_2$ . A estrutura dos HDL pode ser descrita pela substituição de cátions Mg na Brucita, cátions divalentes, por cátions trivalentes, formando um excesso de carga positiva na lamela que precisa ser contrabalanceado por espécies aniônicas. A fórmula química dos HDL pode ser descrita pela fórmula geral:

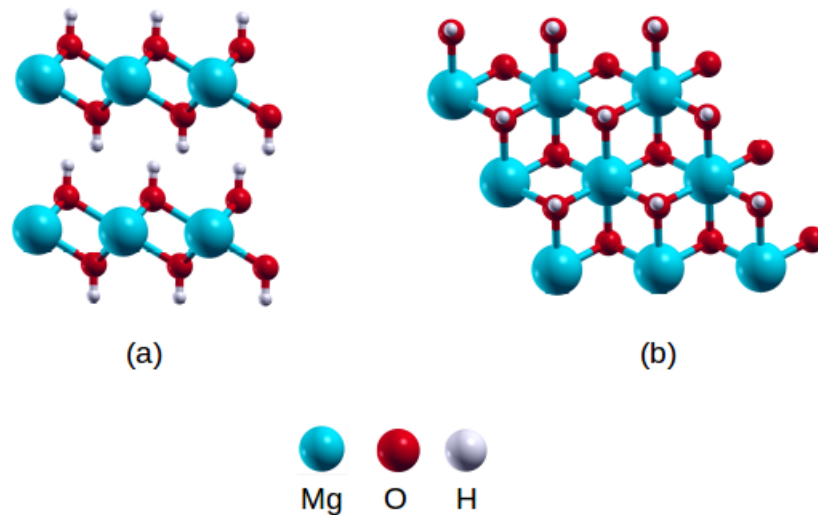


onde,  $M^{2+}$  é um cátion divalente,  $M^{3+}$  é um cátion trivalente,  $A^{n-}$  é um ânion interlamelar com carga n-, x é fração molar dos cátions na lamela que é dada por  $x = \frac{N_{M^{3+}}}{N_{M^{3+}} + N_{M^{2+}}}$  e m é o número de moléculas de água (CAVANI, 1991). O mineral hidrotalcita foi observado pela primeira vez na Suécia em 1842 com a fórmula química  $Mg_6Al_3(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  (RIVES, 2006).

Um fator interessante dos HDL está na capacidade de síntese com diversas composições tanto de cátions na lamela quanto de ânions na região interlamelar. A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares é evidenciada pela Figura 1.2. Os cátions mais comuns encontrados na composição dos HDL são divalentes;  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  e trivalentes;  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  podem produzir HDL, mas também são observados HDL com cátion  $Li^+$  e  $Ti^{4+}$  (CREPALDI, 1998). Em diversos momentos nessa

tese a composição dos HDL será escrita da seguinte forma  $M^{2+}M^{3+}-A^n$  para facilitar o entendimento quanto a composição química do HDL.

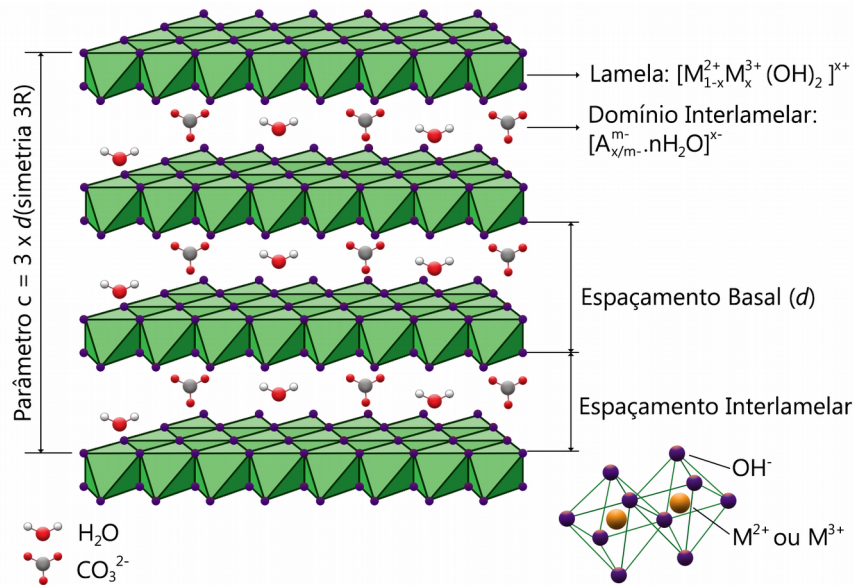
Figura 1.1 – a) Estrutura da Brucita, b) visão superior da lamela da Brucita.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A região interlamelar contém ânions e moléculas de água, os ânions podem ser inorgânicos ou orgânicos. Devido a capacidade de expansão das lamelas das hidrotalcitas a intercalação de ânions volumosos é observada (MOUJAHID, 2019, NEWMAN, 1998). As principais características dos HDL são, grande área específica, boa estabilidade térmica, diversidade de composição química, grande capacidade de troca aniônica (CREPALDI, 1998). Recentemente foi observada a capacidade de troca catiônica (SOTILES, 2019) em HDL que são formados por uma especial composição química onde também existe um cátion intercalado semelhante aos minerais Motukoreaita  $((Na(H_2O)_6)[Mg_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O)$  (RODGERS, 1977), Natroglaucocerinita  $((Na(H_2O)_6)[Zn_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O)$  (WITZKE, 1955), Shigaita  $((Na(H_2O)_6)[Mn_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O)$  (COOPER, 1996) e Nikisherite  $((Na(H_2O)_6)[Fe^{2+}_6Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O)$  (HUMINICKI, 2003). Devido a suas características os hidróxidos duplos lamelares tem sido utilizados em diversas áreas e aplicações como, catalisadores ou suporte para catalisadores, aditivo em polímeros, carreador de fármacos, fertilizantes, carreador de herbicidas, biosensores, nanocompósitos (XU, 2018, HUANG, 2019, TIAN, 2019, BENÍCIO, 2017, NADIMINTI, 2019, ASIF, 2018, GUALANDI, 2019).

Figura 1.2 – Estrutura do Hidróxido Duplo Lamelar com politipo 3R.



Fonte: Adaptado de Moraes *et al.* (2016).

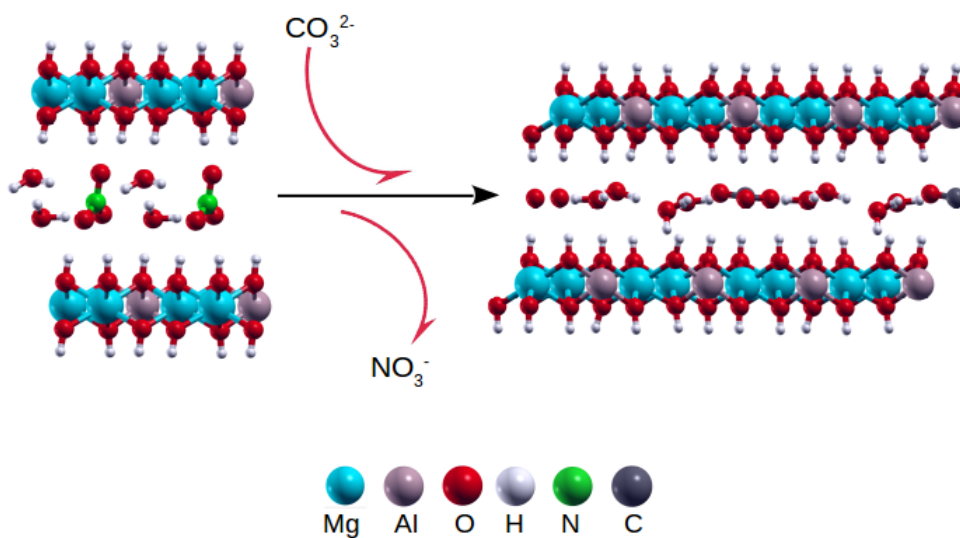
A síntese dos hidróxidos duplos lamelares pode ser realizada de duas formas, direta ou indireta. Em uma síntese direta o HDL desejado é obtido em uma única etapa de síntese, entretanto para a síntese indireta são necessários dois passos. O primeiro passo se dá pela obtenção de um HDL por maneira direta, e o mesmo será utilizado em mais uma etapa de síntese para obter o produto desejado. A síntese mais comum realizada, de forma direta, é a coprecipitação, onde uma solução contendo uma mistura dos sais dos cátions divalente e trivalente são gotejados lentamente sob uma solução básica em agitação a pH constante ou variável (CONSTANTINO, 1994, CREPALDI, 1998). Existem outras formas de síntese direta como hidrólise de ureia (CHAGAS, 2015) e a síntese hidrotérmica (WANG, 2013).

Os métodos de síntese indireta mais comuns são por troca aniônica e reconstrução. O método por troca aniônica acontece da seguinte forma; primeiramente é sintetizado um HDL em que o ânion interlamelar tem alta capacidade de troca, ou seja, uma menor interação com a lamela, geralmente são utilizados os ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ . A Figura 1.3 representa esquematicamente o processo por troca aniônica. O HDL sintetizado é adicionado a uma solução contendo o ânion de interesse que é mantida em constante agitação, obtendo-se no final o HDL com o ânion intercalado desejado (SASAI, 2015). O método de reconstrução também se passa por uma fase inicial de síntese direta, entretanto diferentemente da síntese



por troca aniônica o ânion intercalado pode ter uma grande afinidade pelas lamelas, como por exemplo o  $\text{CO}_3^{2-}$ . O HDL- $\text{CO}_3^{2-}$  é facilmente sintetizado e em muitos casos o ânion é visto como contaminante. O HDL então é calcinado por volta de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  obtendo-se óxido misto, que tem a capacidade de se reidratar na presença da solução contendo o ânion de interesse formando novamente o HDL (HE, 2006). Essa capacidade de reidratação do óxido misto retornando ao hidróxido duplo lamelar é chamado de efeito memória (CARMO, 2015).

Figura 1.3 – Esquema de uma reação de troca aniônica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A simulação computacional é uma importante ferramenta para o entendimento de propriedades, caracterização e predição de processos. Os cálculos de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional da Densidade, do inglês *Density Functional Theory* (DFT), tem mostrado um bom desempenho na predição de propriedades eletrônicas e estruturais dos HDL (COSTA, 2010; NANGOI, 2015; MORAES, 2018; MORAES, 2019). O modelo para simulação dos HDL desenvolvido por Costa et al. (2010) permite a reprodução de propriedades estruturais para uma série de ânions (COSTA, 2012) e a ordem de seletividade de troca aniônica reportada por Miyata (MIYATA, 1983) além de ter um menor custo computacional por necessitar somente de uma lamela e região interlamelar para representar todo o sólido utilizando condições de contorno periódicas. Os funcionais de troca de correlação do tipo PBE e PW91 já demonstraram sua eficiência para a simulação dos

hidróxidos duplas lamelares, além de cálculos utilizando DFT+U (XU, 2015; DONG, 2015, MORAES, 2016).

## 1.2 FERTILIZANTES

O solo é o meio onde ocorre o crescimento e desenvolvimento das plantas e sua condição é fator limitante para garantir produtividade de agroecossistemas. O solo é dito como fértil quando existem nutrientes essenciais para o desenvolvimento de plantas e apresenta boas características físicas e biológicas. Este pode ser naturalmente fértil, ou pode se tornar fértil mediante a adição de nutrientes. É importante ressaltar que muitos solos não são naturalmente férteis e aqueles que são podem se tornar solos de baixa fertilidade dependendo de como é feito o manejo do solo. Em áreas tropicais e subtropicais, a remoção de nutrientes do solo mediante alta temperatura e grande intensidade de chuvas é mais acelerada (LOPES, 2007).

O crescimento global da população e o aumento da demanda por alimento, combustível e energia estimulam a inovação nos métodos de produção. Nesse contexto o desenvolvimento da agricultura no mundo depende da fertilidade do solo e como mantê-la. Fertilizante ou adubo pode ser obtido de maneira natural ou sintética, de natureza mineral ou orgânica que contenha um ou mais nutrientes às plantas (ALCARDE, 2007). Os fertilizantes são os responsáveis por conservar a fertilidade do solo determinando a quantidade e qualidade de uma colheita, provendo um aumento no rendimento de 30-50% (STEWART, 2005). As plantas para viverem e produzirem necessitam de água, luz, ar, temperatura adequada e nutrientes. São identificados 17 nutrientes essenciais para as plantas, dos quais três são nutrientes estruturais, seis são macronutrientes, necessários em maior quantidade e fundamentais para organismo diariamente, e oito micronutrientes, necessários para a manutenção do organismo, mas em quantidades bem pequenas (TIMILSENA, 2015). A Tabela 1.1 mostra os nutrientes necessários para as plantas.

Esses nutrientes são necessários não somente para a vida da planta, mas também para se obter flores, frutos e sementes saudáveis. A quantidade de nutrientes no solo pode determinar a quantidade e a qualidade de uma colheita. Uma reposição de nutrientes no solo mantém a fertilidade do solo, assim melhorando o rendimento e a qualidade da colheita. Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K), conhecidos como nutrientes primários, são os

principais macronutrientes utilizados na composição de fertilizantes. Fertilizantes que contêm esses três nutrientes são conhecidos como fertilizantes NPK.

O uso excessivo de fertilizantes causa prejuízos financeiros e ambientais, devido a perda para o ambiente e gera poluentes. O solo sofre degradação com o acúmulo de fertilizantes, deslocamento cátions divalentes próximos da região na qual o fertilizante foi aplicado, causando uma deterioração estrutural do solo e afetando sua conservação (SHAVIV, 2000). Eutrofização, acidificação do solo, formação de poluentes orgânicos contínuos, acúmulo de metal pesado, contaminação do lençol freático e efeitos atmosféricos diversos são alguns dos maiores problemas ambientais envolvendo o uso excessivo de fertilizantes (CHEN, 2008).

Devido ao impacto ambiental causado pelo uso de fertilizantes, na literatura, são encontrados trabalhos que buscam desenvolver fertilizantes com uma maior eficiência (SHAVIV, 2000, YAMAMOTO, 2016, XIE, 2019). Fertilizantes de liberação lenta/controlada (SRF, do inglês *Slow release fertilizer* e CRF *Control release fertilizer*) estão sendo desenvolvidos para controlar ou retardar a liberação dos nutrientes para o solo, com isso disponibilizando os nutrientes por um longo período evitando perdas e contaminações. Os SRF liberam os nutrientes lentamente, porém, o tempo de liberação não é controlado (TRENKEL, 2010). SRF podem ser classificados em 4 tipos: i) fertilizantes solúveis em água, controlados por uma barreira física; ii) material inorgânico de baixa solubilidade; iii) materiais de baixa solubilidade, quimicamente ou biologicamente degradável; iv) materiais relativamente solúveis que gradualmente se decompõem no solo (HAUCK, 1985). Fan e Singh (FAN, 1990) propõem uma classificação mais geral e mecanística de acordo com a forma de liberação: i) difusão; ii) reação química; iii) turgência; iv) osmose. Azeem *et al.* (AZEEM, 2014) descreve uma classificação para os CRF em três grandes grupos: i) compostos orgânicos de ocorrência natural ou sintéticos com baixa solubilidade. Esses compostos podem ser subdivididos em compostos biologicamente decompostos ou quimicamente decompostos. ii) incluem fertilizantes solúveis em água com uma barreira física que controla a liberação. Geralmente são grãos revestidos por polímeros hidrofóbicos ou a matriz fertilizante dispersa em um material hidrofóbico. iii) compostos inorgânicos de baixa solubilidade que incluem um metal e fosfatos de amônio. O termo CRF é aceitável quando aplicado a fertilizantes que se conhece o padrão, quantidade, duração e mecanismo de liberação dos nutrientes (SHAVIV, 2000).

Tabela 1.1 – Nutrientes essenciais para as plantas.

Nutriente	Forma absorvida pelas plantas
Elementos Estruturais	
Carbono (C)	CO <sub>2</sub>
Hidrogênio (H)	H <sub>2</sub> O
Oxigênio (O)	O <sub>2</sub>
Macronutrientes	
Nitrogênio (N)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Fósforo (P)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Potássio (K)	K <sup>+</sup>
Cálcio (Ca)	Ca <sup>2+</sup>
Magnésio (Mg)	Mg <sup>2+</sup>
Enxofre (S)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Micronutrientes	
Boro (B)	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cloro (Cl)	Cl <sup>-</sup>
Cobalto (Co)	Co <sup>2+</sup>
Cobre (Cu)	Cu <sup>2+</sup>
Ferro (Fe)	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
Manganês (Mn)	Mn <sup>2+</sup>
Molibdênio (Mo)	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Zinco (Zn)	Zn <sup>2+</sup>

Fonte: Adaptado de Timilsena *et al.* (2015).

As maiores vantagens do uso de SRF e CRF incluem uma menor perda, maior eficiência e menores aplicações desses fertilizantes são realizadas, comparando-se aos fertilizantes convencionais. É esperado que a quantidade de nutrientes disponíveis sejam utilizados pela planta, evitando excesso de nutrientes, desse modo reduzindo as perdas por lixiviação e os riscos de contaminações dos solo e da água (SHAVIV, 2000). As desvantagens no uso de SRF e CRF estão envolvidas no custo elevado desses fertilizantes em relação aos convencionais. Alguns materiais usados para revestir os fertilizantes, não são biodegradáveis, outros afetam o pH do solo o que não é desejável. Esses fertilizantes são vulneráveis a mudanças na temperatura, umidade, bioatividade do solo, o que torna a taxa de liberação dos fertilizantes imprevisível afetando a eficiência da liberação. Os CRF podem não responder

diretamente as necessidades de nutrição da planta, uma vez que os mesmos são liberados sempre na mesma quantidade (AZEEN, 2014).

O Brasil é um país com uma enorme produção agrícola, entretanto tem uma produção de fertilizantes muito pequena, resultando em uma enorme importação. Calculando uma média entre os anos de 2002 e 2017 o Brasil, em relação à importação de fertilizantes a base de nitrogênio, fósforo e potássio, é respectivamente, terceiro, quarto e terceiro país que mais importam esses fertilizantes, ficando atrás de países como Estados Unidos, China e Índia (FAO, 2019).

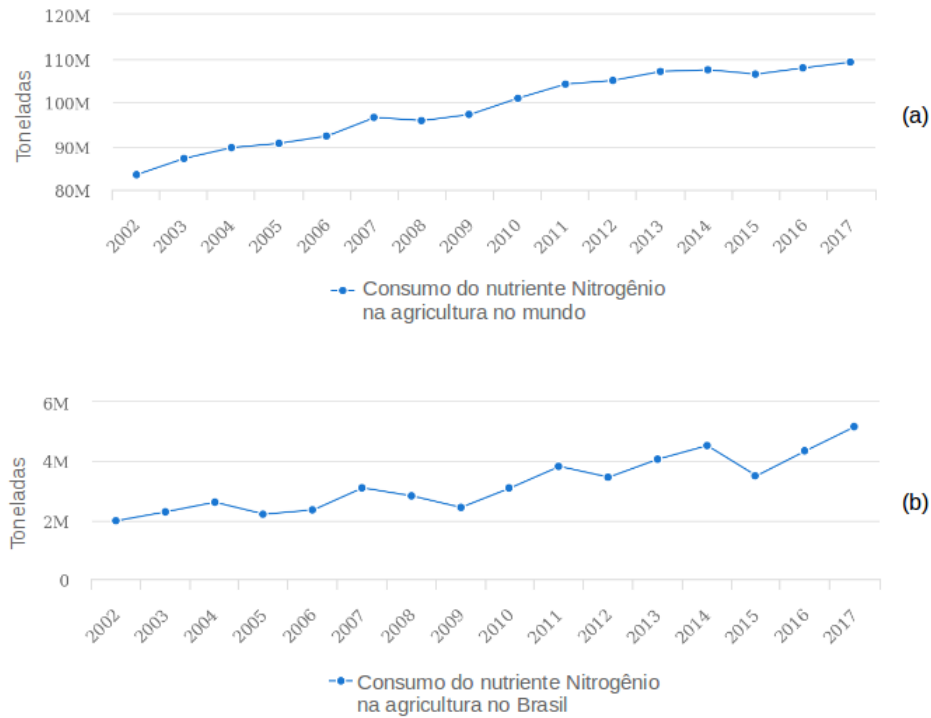
### 1.2.1 Nitrogênio

Nitrogênio é um macronutriente essencial para o crescimento e desenvolvimento de plantas de todas as espécies e é um fator determinante para o crescimento de plantas que fornecem alimento. No mundo o nitrogênio é o nutriente mais consumido pela agricultura. A Figura 1.4 mostra o consumo de fertilizantes que tem como base o nutriente nitrogênio no mundo. No ano de 2017 o consumo de fertilizantes nitrogenados no mundo foi de quase 110 milhões de toneladas e no Brasil 5,1 milhões de toneladas (FAO, 2019).

O nitrogênio faz parte de diversas reações bioquímicas em plantas e microrganismos sendo um dos elementos com grande quantidade absorvida. No solo o nitrogênio é encontrado principalmente na forma orgânica, as frações inorgânicas são compostas principalmente por  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  e em pequenas proporções os gases  $\text{N}_2$  e  $\text{NO}_x$  também são encontrados na solução do solo. A solução do solo é constituída por água, elementos minerais e compostos orgânicos dissolvidos, é o meio onde as plantas absorvem os nutrientes. Grande parte do nitrogênio encontrado no solo vem do ar através de deposição atmosférica e fixação biológica de  $\text{N}_2$  através de bactérias (CANTARELLA, 2007).

Microrganismos presentes no solo realizam o processo de mineralização do nitrogênio, transformação do nitrogênio em forma orgânica para a inorgânica, dessa forma disponibilizando o nutriente que estava em forma orgânica para as plantas. O processo de nitrificação, por exemplo, é um processo de mineralização onde o nitrogênio amoniacal é oxidado a nitrato por bactérias deixando-o disponível para as plantas.

Figura 1.4 – Consumo de fertilizantes nitrogenados a) no mundo e b) no Brasil, em milhões de toneladas.



Fonte: Adaptado de FAO (2019).

Nitrogênio pode se tornar um poluente quando transferido de um ecossistema para outro. As formas amoniacais desloca-se na superfície do solo principalmente através de erosão laminar, óxidos nítricos (NO) e nitroso (N<sub>2</sub>O), por meio atmosférico e nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), devido a sua mobilidade, por meio de lixiviação superficial (GROFFMAN, 2000). Camadas superiores do solo tem predominância de cargas negativas, principalmente em solos tropicais, dessa forma o ânion nitrato interage pouco com os minerais do solo. Devido à alta mobilidade e baixa interação o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> está sujeito à lixiviação para camadas mais profundas do solo, com isso o ânion atinge o lençol freático e fontes de água superficiais. A textura do solo também afeta a lixiviação de nitrato, em solos arenosos, com pouca agregação a movimentação é mais rápida do que, por exemplo, em solos argilosos ou com maior agregação a taxa de lixiviação é menor (CANTARELLA, 2007). Outra forma relatada de perda de nitrogênio se dá através da volatilização de amônia, principalmente quando ureia é aplicada na superfície do solo. A

hidrólise da ureia provoca uma elevação do pH ao redor das partículas levando a perdas de nitrogênio por volatilização de  $\text{NH}_3$ .

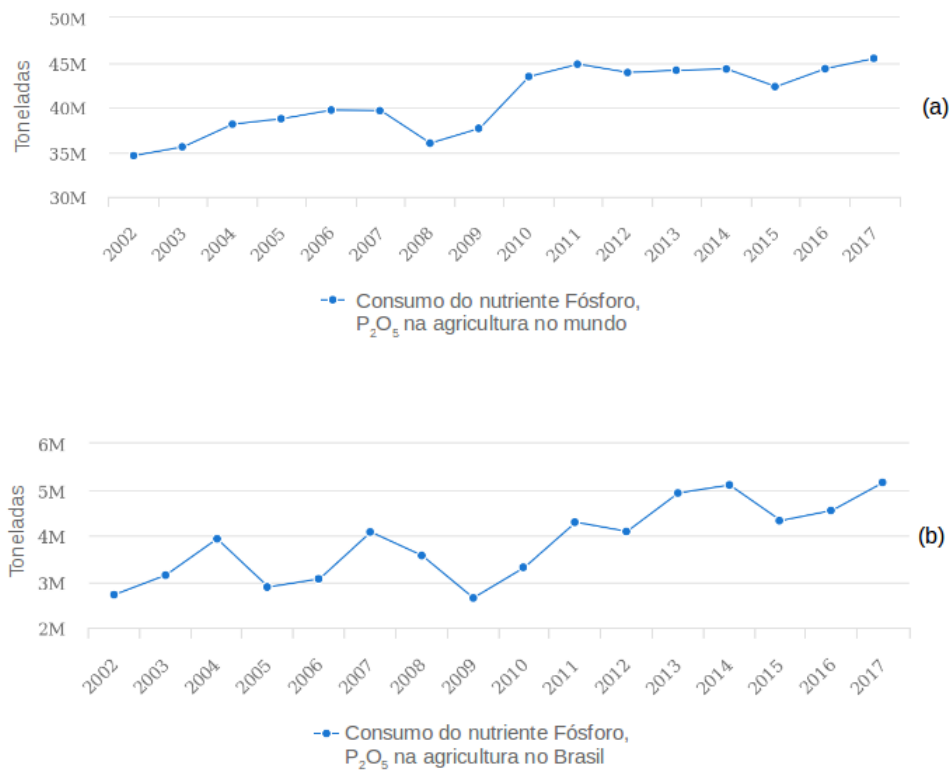
### 1.2.2 Fósforo

Fósforo é um nutriente essencial para as plantas, e é um dos três macronutrientes primários. A deficiência de fósforo é um dos principais fatores de stress abiótico nas plantas o que limita a produtividade (SANCHEZ, 1981). Este nutriente é importante para o funcionamento metabólico das plantas, respiração e fotossíntese. No início do crescimento da planta a baixa disponibilidade de fósforo pode resultar em um desenvolvimento limitado na qual a planta não se recupera posteriormente (GRANT, 2001).

Cerca de 80-90% de todo o fósforo extraído no mundo é utilizado na agricultura (CHILDERS, 2011). O fósforo é o terceiro nutriente mais consumido no Brasil e no mundo. A Figura 1.5 mostra o consumo de fósforo atingindo em 2017 mais de 45 milhões de toneladas consumidas no mundo e mais de 5 milhões de toneladas no Brasil (FAO, 2019). O grande consumo de fósforo leva a questão da grande frequência de extração de rochas fosfáticas onde que no intervalo de 50-100 anos as fontes de fósforos podem chegar a níveis mínimos (ABELSON, 1999; RASUL, 2004; SATTARI, 2012).

A demanda elevada no consumo de fósforo na agricultura pode ser explicada pela eficácia do fertilizante. Somente 5-30% do total de fósforo aplicado é utilizado pelas plantas. O restante do fósforo é perdido, por lixiviação ou por mineralização/fixação, que ocorre pela complexação química com componentes do solo o que o torna indisponível para as plantas (MALHI, 2002, JOHNSTON, 2014). Em solos tropicais esse processo acontece principalmente pela adsorção do fertilizante fosfatado por óxidos/hidróxidos de ferro e alumínio (ROY, 2016).

Figura 1.5 – Consumo de fertilizantes fósforo ( $P_2O_5$ ) a) no mundo e b) no Brasil, em milhões de toneladas.



Fonte: Adaptado de FAO (2019).

A baixa eficiência do fósforo somada a necessidade de maximizar uma colheita, devido à muitas adições de fertilizantes fosfatados resulta na formação de poluentes. A principal forma de poluente causada pelo excesso de fósforo é a eutrofização de fontes de água. A eutrofização concerne à excessiva produção de algas e plantas aquáticas devido ao excesso de nutriente disponível. O principal nutriente ligado a eutrofização é o fósforo, mas o nitrogênio também contribui. Níveis elevados de eutrofização favorece o crescimento de algas tóxicas e decréscimo de  $O_2$  dissolvido na água resultando na morte diversas espécies vegetais e animais (CANTARELLA, 2007).



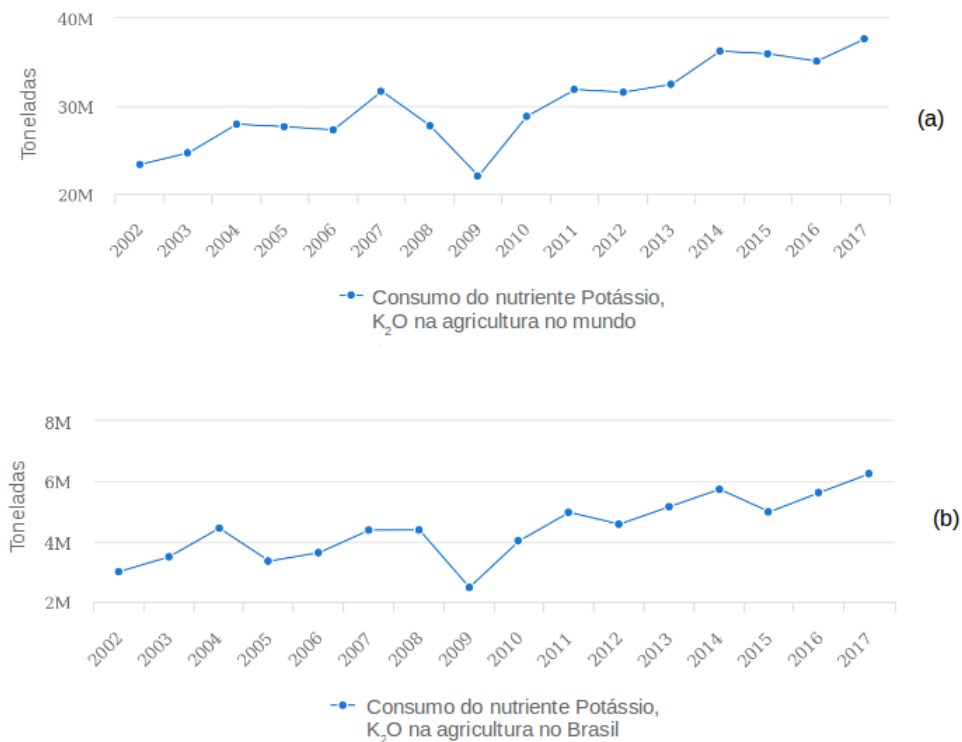
### 1.2.3 Potássio

As funções do nutriente potássio nas plantas se dá principalmente pela ativação de sistemas enzimáticos, os quais podem participar ou não de processos de respiração e fotossíntese. O potássio também atua, na regulação osmótica da planta, resistência à incidência de pragas e doenças. A deficiência deste nutriente pode afetar o crescimento da planta, retarda a frutificação podendo gerar frutos de tamanhos menores e com coloração menos vívida. O sintomas de deficiência de potássio podem ser observados devido a clorose em volta das folhas seguido de necrose (ERNANI, 2007).

O potássio é um dos nutrientes mais abundantes no solo, no entanto ele é encontrado na estrutura de minerais, dessa forma o nutriente não é acessível para as plantas. Somente uma pequena parcela é encontrada na solução do solo. A grande parcela de potássio encontrado no solo é chamado de potássio estrutural, que faz parte da estrutura dos minerais que compõem o solo. Estes minerais são dos grupos das micas, feldspatos e feldspatóides (ERNANI, 2007). O mineral só é liberado para a solução do solo quando esses minerais sofrem intemperismo. O consumo de fertilizantes a base de potássio no Brasil e no mundo pode ser visto na Figura 1.6. O potássio é o nutriente mais utilizado na agricultura no Brasil chegando a mais de 6,2 milhões de toneladas em 2017 sendo que, 6 milhões de toneladas foram importadas no mesmo ano. No âmbito mundial o potássio é o terceiro nutriente mais consumido no mundo, 37,6 milhões de toneladas, dentre os nutrientes primários (FAO, 2019). O solo brasileiro é constituído principalmente por Latossolos e Argilosos, estes solos se caracterizam por sofrerem bastante alterações restando em parcela dominante quartzo e outros minerais resistentes ao intemperismo (ERNANI, 2007). Com isso esses solos apresentam baixa fração de potássio.

A lixiviação de potássio como nos demais nutrientes é uma preocupação do ponto de vista econômico e ambiental. O potássio é lixiviado quando sua concentração é elevada na solução do solo ou em áreas com alta taxa de precipitação. A adição de outros fertilizantes ao solo também podem favorecer a lixiviação de potássio, através do deslocamento do mesmo, causando um aumento no pH do solo, e o deslocamento de outros cátions na solução do solo (ERNANI, 2007).

Figura 1.6 – Consumo de fertilizantes potássio ( $K_2O$ ) a) no mundo e b) no Brasil, em milhões de toneladas.



Fonte: Adaptado de FAO (2019).

#### 1.2.4 Hidróxidos duplos lamelares como fertilizantes

Os hidróxidos duplos lamelares são uma alternativa para o desenvolvimento mais sustentável de fertilizantes. A grande capacidade de troca aniônica dos HDL pode ser aplicada para a liberação de ânions que são nutrientes para as plantas, podendo ser utilizados como fertilizantes de liberação lenta/controlada. Os cátions presentes na lamela dos HDL podem ser constituídos por elementos químicos que também são nutrientes. Esses materiais podem conter o uso excessivo de fertilizantes que grande parte não é captada pelas plantas e geram poluentes. No mesmo contexto o óxido misto gerado a partir dos HDL pode ser utilizado para recuperar, por exemplo, fosfatos em águas residuais através do efeito memória, e o mesmo liberado em um tempo futuro (BERNARDO, 2016). São encontrados na literatura diversos trabalhos experimentais que exploram os hidróxidos duplos lamelares como liberadores de nutrientes que podem ser utilizados como fertilizantes.

Hidróxidos duplos lamelares com ânion nitrato foram sintetizados por Komarneni e colaboradores (2003) em diversas temperaturas. A liberação do ânion nitrato foi feita junto a uma solução de solo simulada. O HDL com um pequeno tamanho de partícula fez a liberação de nitrato de 75, 86 e 100% em 1, 3 e 7 dias respectivamente. Por outro lado a amostra com maior tamanho de partículas liberou 65, 77 e 84% de nitrato em 1, 3 e 7 dias respectivamente. Um outro ensaio foi feito com HDL equilibrado em soluções de NaCl, NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. O resultado mostrou que os ânions Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> liberaram 86, 96, 99 e 99% de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em 14 dias respectivamente. Os ânions divalentes mostraram uma maior taxa de liberação que os monovalentes.

A alta capacidade de lixiviação de nitrato devido a sua mobilidade motivou Torres-Dorante *et al.* (2008), a usar hidróxidos duplos lamelares como adsorventes de nitrato em uma solução de solo simulada. O autor e seus colaboradores sintetizaram HDL de MgAl-Cl e estudaram a capacidade de adsorção de nitrato em solução e em condições de solo. O HDL apresentou seletividade para a adsorção de nitrato conseguindo realizar até 15 ciclos de adsorção e dessorção sem reduzir a capacidade de adsorção de nitrato. Além disso após uma semana, em condições de solo, foi identificado uma redução de nitrato em uma região de até 8 cm confirmando a adsorção e a redução dos riscos de lixiviação. Em um outro trabalho Torres-Dorante *et al.* (2009) avaliou que o crescimento de trigo em presença de HDL-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no solo e o mesmo não afetou a absorção do nutriente nitrogênio pela planta. No mesmo trabalho o autor relata que o solo contendo o HDL foi capaz de adsorver nitrato mineralizado durante o período de descanso do solo mantendo o nutriente no solo para uma próxima colheita. A lixiviação de nitrato também foi verificada através de uma simulação de um período de chuva durante a fase de repouso do solo. O solo contendo o hidróxido duplo lamelar apresentou uma redução de até 80% na lixiviação de nitrato. A capacidade de preservar o nutriente nitrato no solo foi aumentada após 15 meses em condições de plantio.

Hidróxidos duplos lamelares com nitrato intercalado foram utilizados para a síntese de um nanocompósito com hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), utilizados para teste de liberação em água descarbonatada e em solução de solo simulada (URENÃ-AMATE, 2011). O material foi preparado em diversas proporções e em duas formas, grânulos e tabletes. A proporção dos grânulos foi de LDH/HPMC 5/1 em três tamanhos diferentes, e os tabletes com proporções LDH/HPMC, 5/1, 5/0,5 e 0,25. A adição de HPMC claramente modificou a quantidade de nitrato liberado para todos os sistemas. Os tabletes apresentaram

uma taxa de liberação mais lenta que os grânulos, provavelmente devido a menor porosidade e maior homogeneidade. A composição que apresentou o processo de liberação mais lento foi o tablete com a proporção LDH/HPMC 5/0,5.

Koilraj *et al.* (2013) sintetizou uma suspensão coloidal de HDL com nitrato intercalado e lamela composta por NiAl, fração molar 2:1 por diversas metodologias de síntese. Essa suspensão foi adicionada ao topo de uma solução de fosfato, com o objetivo de remover o ânion. O HDL com fosfato adsorvido foi utilizado posteriormente como fertilizante para o crescimento de alga marinha (*Ulva lactuca*). A suspensão coloidal de HDL que apresentou uma maior remoção de fosfato foi utilizando o método de ultrassom. O HDL com fosfato apresentou um potencial uso como fertilizante de liberação lenta/controlada mesmo apresentando outros ânions em sua composição.

A liberação lenta de nitrato também foi alvo de estudo de Silva *et al.* (2014a). Foi sintetizada HDL com fórmula molecular  $Mg_{0,83}Al_{0,17}(OH)_2(NO_3)_{0,17} \cdot 0,56H_2O$  por coprecipitação em pH alcalino constante. O HDL foi submetido a testes de liberação de nitrato por uma solução de  $NaHCO_3$  tamponado em pH 6,5. As curvas de liberação mostram que em um primeiro momento ocorre uma liberação rápida e em um segundo momento liberação lenta. Em um segundo trabalho HDL com as seguintes composições MgAl, MgFe, MgAlFe e nitrato intercalado, foram sintetizados e submetidos ao mesmo experimento de liberação (SILVA, 2014b). Também foram observados duas etapas de liberação, uma etapa inicial rápida seguida de uma etapa lenta. Os HDL com Fe liberaram menos  $NO_3^-$  que os HDL compostos por Al, na etapa rápida de liberação. É proposto que a fase de liberação rápida ocorre devido os ânions mais próximos da borda do cristal de HDL, enquanto os ânions centrais ficam mais impedidos e são liberados mais lentamente.

A liberação do ânion fosfato a partir dos HDL também é investigado na literatura. A síntese e intercalação de HDL com fosfato foi estudada por Bernardo e colaboradores (BERNARDO, 2016). A intercalação de  $PO_4^{3-}$  foi realizada pelo método de reconstrução. O ensaio de liberação de fosfato foi realizado utilizando soluções de NaOH em pH 12 e pH 7,5. A liberação de ânions fosfato em pH 12 foi acima de 90% em 60h e em pH 7,5 a menor taxa de liberação por uma amostra foi de 49,5% e a maior taxa foi de 76,4%.

Everaert *et al.* (2016) em seu trabalho avaliou a síntese de HDL com ânion fosfato intercalado por troca aniônica e a liberação do nutriente em diferentes solos. Hidróxidos

duplos lamelas com composição de Mg/Al-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foram sintetizados com fração molar de Mg/Al 2/1, 3/1 e 4/1. Esses HDL foram submetidos a reações de troca aniônica por fosfato. As hidrotalcitas com maiores densidade de carga na lamela mostraram uma maior seletividade por fosfato. O HDL com fração molar 2/1 foi comparado com KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> para o crescimento de cevada (*Hordeum vulgare L.*) em duas amostras diferentes com deficiência de fósforo. Uma amostra de solo ácido intemperizado (Kuinet, Quênia) e uma amostra de solo calcário (Guadalajara, Espanha). O HDL mostrou resultados melhores ou equivalentes ao fertilizante de fósforo solúvel, entretanto a melhor performance não pôde ser relacionada as características de liberação lenta.

Um maior entendimento do ponto de vista agrônômico é pouco retratado na literatura para um sistema solo-planta fertilizado por HDL. Procurando entender melhor essa relação Benício *et al.* (2017) utilizou com precursor um HDL de composição MgAl-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para a síntese de um HDL com fosfato intercalado. Foi constatado a seguinte fórmula química para o HDL sintetizado, [Mg<sub>2,1</sub>Al(OH)<sub>6,2</sub>](PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)<sub>0,02</sub>(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sub>0,34</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>0,06</sub>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>0,1</sub>·3H<sub>2</sub>O. Ensaio de liberação foi realizado para uma amostra de HDL e para amostra comercial de superfosfato triplo (TSP) em água desionizada. O hidróxido duplo lamelar liberou cerca de 60% do seu total de fosfato após 150 minutos enquanto o TSP liberou 100% em 50 minutos, pelo fato de ser um sal solúvel. Foi realizado um bioensaio para liberação de fosfato em condições controladas como, luz, umidade e temperatura em solo arenoso e argiloso utilizando milho (*Zea mays*) como planta teste. Foram observados aumento no tamanho da planta, aumento de produção de matéria seca e maior quantidade de fósforo na matéria seca em ambos os tipos de solo com o uso do HDL em relação ao TSP. Também foi verificado um aumento do pH do solo onde ocorreu a fertilização por HDL, o mesmo não se alterou com a fertilização por TSP. Esse aumento de pH é interessante para solos tropicais pois ajuda a manter o fósforo disponível para as plantas na solução do solo. O HDL mostrou uma maior eficiência em todos os índices avaliados no trabalho. Em outro trabalho o mesmo autor (BENÍCIO, 2018) sintetizou HDL precursores de nitrato com diferente fração molar e composição lamelar, Mg<sub>2</sub>Al, Mg<sub>3</sub>Al, Mg<sub>2</sub>Fe, Mg<sub>3</sub>Fe e Mg<sub>2</sub>Fe<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>. Esses HDL foram aplicados em reações de troca aniônica objetivando a síntese de hidrotalcitas com fosfato intercalado. A cinética de liberação de fosfato foi realizada em água pelo método de fluxo agitado. Para todos os HDL sintetizados no trabalho a liberação de fosfato em solução apresentou dois perfis, o primeiro de liberação rápida e um segundo de liberação lenta, mesmo perfil mostrado em trabalhos

anteriores para a liberação do ânion nitrato (SILVA, 2014a; SILVA, 2014b). Dentre os HDL sintetizados, o que liberou fosfato mais lentamente foi o de composição lamelar  $Mg_2Al$ .

Todos os trabalhos apresentados até o momento tiveram como foco macronutrientes, fósforo e nitrogênio, entretanto a aplicação de HDL para liberação de micronutriente é pouco explorada na literatura. Castro *et al.* (2018) explorou a liberação de boro por um HDL de  $Mg_2Al$  em um bioensaio com girassol (*Helianthus annuus*). O HDL com borato intercalado foi comparado com comercial solúvel  $H_3BO_3$  e foram obtidos resultados similares. A hidrotalcita não causou alteração no pH do solo e foi concluído nos experimentos que não ocorreu liberação lenta do boro intercalado.

O estudo teórico de reações de troca aniônica envolvendo hidróxidos duplos lamelares pode fornecer dados termodinâmicos de propriedades fundamentais que auxiliem no entendimento tanto de reações de liberação de nutrientes quanto no entendimento da estrutura dos HDL, devido a baixa cristalinidade obtida em alguns métodos de síntese de HDL.

### 1.3 PESTICIDAS

Pesticidas são qualquer tipo de substância ou uma mistura de substâncias que tem como objetivo, prevenir, destruir ou repelir qualquer peste. É chamado de peste doença infecciosa com grande mobilidade e mortalidade. Os defensivos agrícolas também podem ser utilizados como regulador de planta, desfoliante e dessecante (EPA, 2019). O nome pesticida é usualmente empregado para toda substância que exerce o controle de pestes, mas cada tipo de peste tem um nome específico para o referido pesticida, por exemplo algicida para controle de algas, fungicida para fungos, inseticida para insetos. Herbicidas são utilizados para o controle de ervas daninhas e outras plantas que não são desejadas e podem crescer junto às plantas de interesse econômico.

O uso indiscriminado de pesticidas que em sua grande maioria são de baixo custo e altamente tóxico e quem tem como objetivo, maximizar o rendimento de uma colheita, é um fator preocupante em todo o mundo. Os pesticidas comuns são bastante limitados e tem vários problemas associados, pois cerca de 90% dos pesticidas aplicados são perdidos para o ambiente ou não conseguem alcançar o seu alvo (GHORMADE, 2011; PERLATTI, 2013).

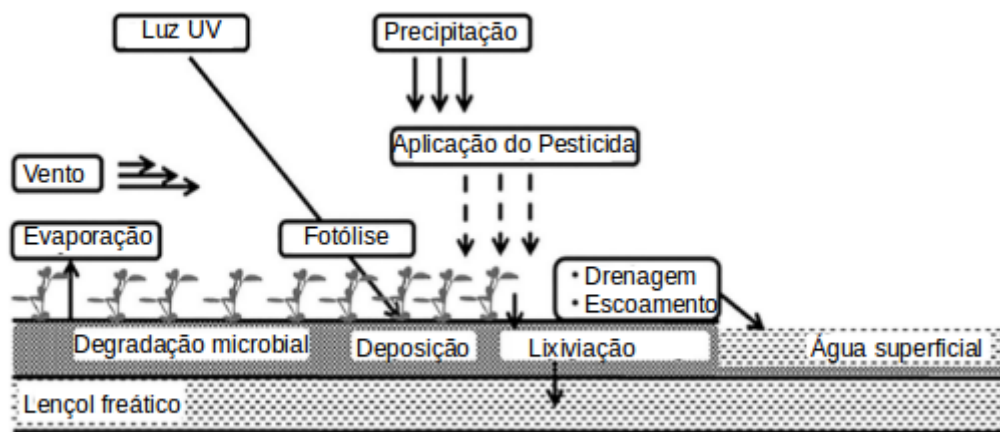
Uma grande parte, é perdida durante a aplicação o que pode chegar a 50% do total administrado (BERG, 1999). A perda durante a aplicação é relacionada a uma série de fatores desde as características físico-químicas do pesticida até as condições do ambiente, como temperatura, umidade, velocidade do vento (BERG, 1999; BEDOS, 2002). Ainda existem perdas mediante a lixiviação, evaporação, deposição e quanto a própria degradação dos pesticidas por microrganismos, hidrólise, fotólise (MOGUL, 1996). A Figura 1.7 mostra algumas formas das quais os pesticidas são extraviados e degradados. A quantidade de pesticidas utilizado é sempre maior do que o necessário para o controle de pragas, gerando danos ao ambiente e podendo agredir a saúde humana. As desvantagem dessa forma de uso são bem abrangentes, podendo aumentar a resistência dos patógenos, reduz biodiversidade, bioacumulação de pesticidas, agredindo predadores e polinizadores (TILMAN, 2002).

O desenvolvimento de pesticidas mais eficazes, para o uso em uma agricultura mais sustentável é imprescindível. O controle da entrega de pesticidas é um grande desafio para o desenvolvimento de novas formulações. A liberação lenta ou controlada de pesticidas podem envolver materiais que sejam de preferência, biodegradáveis, biocompatíveis, baixa toxicidade e ainda, serem de fácil preparação. A aplicação de materiais que possam efetivamente encapsular ou restringir o pesticida para uma liberação sustentável e diminuir a mobilidade no solo são essenciais para a criação de novos defensivos agrícolas (YUSOFF, 2016). Alguns materiais como, argilas, polímeros e materiais silicosos tem sido explorados para a formulação de novos pesticidas.

Os materiais argilosos possuem alta área específica, estabilidade mecânica e química, biocompatibilidade, baixa toxicidade e grande variedade de estruturas. O uso de minerais argilosos na formulação de pesticidas pode aumentar a estabilidade, vida útil e torna a liberação mais lenta (YUSOFF, 2016; LI, 2012). Materiais silicosos, como vidro, perlita e zeólitas, que tem alta área específica e estabilidade mecânica, principalmente disponíveis em grandes quantidades, também são propostos para modificar a liberação de pesticidas (SHIRVANI, 2014). Ciclodextrinas são macrociclos compostos por seis a oito unidades de glucose produzidas por degradação bacterial de amido (CAMPOS, 2015). As ciclodextrinas são capazes de encapsular vários tipos de moléculas hóspedes formando compostos de inclusão não covalentes, modificando a propriedades biológicas, físicas e químicas do hóspede (SHU-LI, 2014). O herbicida ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) teve a intercalação confirmada por ciclodextrina beta, tornando-se mais solúvel em água

(GARRIDO, 2012). Matrizes poliméricas também são utilizadas para novas formulações de pesticidas, devido suas características como, flexibilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, natureza não tóxica e alteram as taxas de liberação dos pesticidas (PUOCI, 2008; ROY, 2014).

Figura 1.7 – Formas de perda e degradação de pesticidas.



Fonte: Adaptado de Nuruzzaman *et al.* (2016).

### 1.3.1 Hidróxidos duplos lamelares matrizes para herbicidas

Os hidróxidos duplos lamelares por possuírem uma grande capacidade de expansão da região interlamelar conseguem intercalar herbicidas ácidos em suas formas aniônicas. A fácil remoção do próton do grupamento ácido carboxílico, por causa do baixo valor de  $pK_a$  permite a intercalação desses compostos. Nesta tese serão objeto de estudo os herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e o ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) intercalados nos HDL. A estrutura dos herbicidas pode ser vista a estrutura na Figura 1.8. Esses herbicidas possuem respectivamente o  $pK_a$  de 2,7 e 2,9 (CHAO, 2008; INACIO, 2001).

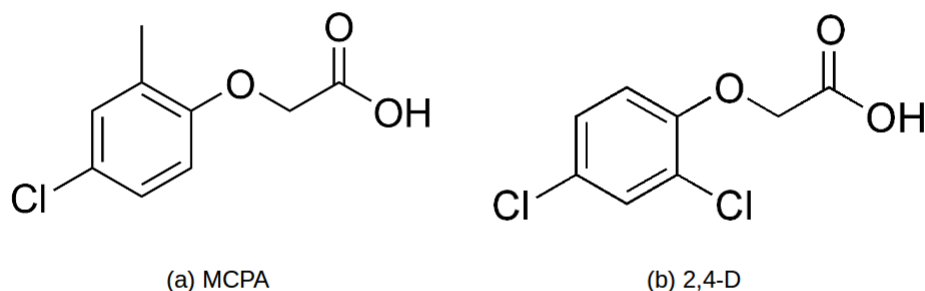
A adsorção do herbicida MCPA em HDL de MgAl foi estudado por Inacio *et al.* (2001), onde foi avaliada, em condições de laboratório, a capacidade de troca aniônica variando-se o ânion intercalado de partida. A influência do pH e a razão  $Mg^{2+}/Al^{3+}$ . A fração



molar com maior capacidade de adsorção foi  $Mg_2Al$ , em  $pH < 5$  onde ocorre uma pequena adsorção atribuída por uma parcial dissolução do HDL e em  $pH > 7$  a contaminação por carbonato dificulta a intercalação. O HDL intercalado inicialmente com o ânion nitrato foi o que apresentou maior taxa de adsorção. Chao *et al.* (CHAO, 2008), também avaliou a fração molar da lamela de um HDL  $MgAl-NO_3$  para a adsorção de 2,4-D. O HDL com menor fração molar  $Mg:Al$ , 5:1 não teve adsorção do herbicida na região interlamelar, somente na superfície externa, devido ao pequeno espaçamento basal. Dessa forma o ânion nitrato intercalado está paralelo a lamela, fazendo com que a adsorção seja somente na superfície externa. Entretanto o HDL com maior carga na lamela, com fração molar 2:1, teve o maior espaçamento basal. Esse ânion orientou-se perpendicularmente a lamela de forma que o herbicida pudesse ser adsorvido tanto na superfície como intercalado. Em um outro trabalho Legrouri e colaboradores (LEGROURI, 2005) avaliou a adsorção do herbicida 2,4-D em HDL  $ZnAl-Cl$  com objetivo de remover o herbicida de fontes de água contaminada. O hidróxido duplo lamelar mostrou uma alta capacidade de retenção do herbicida, a remoção foi um processo rápido em que o equilíbrio foi atingido após uma hora de reação. Cerca de 98% do pesticida foi removido de soluções com concentração entre 0,08 e 4  $mmol L^{-1}$ . Em pequenas concentrações, a retenção de 2,4-D ocorre na superfície do sólido.

HDL com a composição  $Ni_2Al-NO_3$  foram utilizados em ensaios para remoção dos pesticidas glifosato (N-(fosfonometil)glicina) e glufosinato (ácido 2-amino-4-[hidroxi(metil)fosforil]butanóico) em uma solução aquosa. A adsorção dos pesticidas ocorreu tanto por intercalação, troca aniônica, quanto por adsorção na superfície do HDL. O HDL mostrou um papel interessante para remoção de poluentes organofosfato e organofosfonato de água (KHENIFI, 2010). Nejati *et al.* (2013) realizou ensaios de adsorção com o herbicida 2,4-D em solução aquosa na presença do HDL  $Cu_2Fe-NO_3$ . O autor não identificou nenhuma intercalação do herbicida, ocorrendo somente adsorção na superfície externa. O máximo de adsorção ocorreu em  $pH 4$  com 80% de remoção do herbicida. O  $\Delta G^\circ$  de adsorção foi determinado para três temperaturas diferentes (298, 308, 333 K) e o valor foi negativo mostrando um caráter espontâneo. O valor  $\Delta H^\circ$  também foi negativo confirmando que a adsorção é um processo exotérmico sugerindo uma fisissorção.

Figura 1.8 – Estrutura química dos herbicidas a) MCPA e b) 2,4-D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Até o momento foram apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura envolvendo somente a adsorção de pesticidas, mas também são encontrados trabalhos que tem como objetivo a liberação lenta/controlada pelos hidróxidos duplos lamelares. Hussein *et al.* (2005) obteve sucesso na intercalação do herbicida 2,4-D em um HDL de ZnAl. Os ensaios de liberação controlada foram feitos em soluções contendo os ânions cloreto e carbonato em diferentes concentrações e também em água destilada. Inicialmente para a solução contendo cloreto, foi observado um processo rápido de liberação nas primeiras 10 horas, seguido de um processo de liberação lenta atingindo o equilíbrio em solução por volta de 100 horas. Entretanto para a solução contendo carbonato, a etapa rápida ocorreu por volta de 5 horas, e o processo de liberação lento atingiu o equilíbrio em 40 horas. Na liberação em água destilada ocorreu de uma forma diferente em que foram adicionadas diferentes quantidades em massa do HDL, sendo a etapa rápida de 5 horas, atingindo-se o equilíbrio na etapa lenta em 120 horas e a quantidade de 2,4-D liberada foi proporcional a massa de HDL usada no ensaio.

Cardoso *et al.* (2006) estudou a liberação dos pesticidas, MCPA, 2,4-D e picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-2-piridinocarboxílico) por HDL. Foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares com composição lamelar MgAl por três métodos de síntese; direta por coprecipitação, indireta utilizando reconstrução e troca aniônica. Foram obtidos HDL com os três herbicidas intercalados pelas três diferentes vias sintéticas. Estudo de liberação dos herbicidas foi realizado em água, onde o padrão de liberação lenta foi identificado e foi semelhante para todas as amostras. Os pesquisadores também verificaram a lixiviação dos HDL-herbicidas, utilizando uma coluna de solo aplicando somente as amostras sintetizadas

por reconstrução. Os experimentos mostraram que foi necessário uma maior quantidade de água para os herbicidas infiltrarem no solo comparado aos herbicidas livres (sem a intercalação em HDL). O tempo elevado de permanência dos herbicidas no solo levou também a sua degradação, principalmente do 2,4-D. Já os pesticidas MCPA e picloram persistem no solo por mais tempo sem serem degradados. Os autores também realizaram bioensaio em agrião-de-jardim (*Lepidium sativum*), onde as sementes da planta não germinaram, tanto na presença do herbicida livre, quanto na presença dos HDL com os herbicidas intercalados.

Bruna *et al.* (2009) avaliou a adsorção e liberação de MCPA por hidróxidos duplos lamelares. Para a adsorção foram sintetizados HDL  $Mg_3Al-Cl$ ,  $Mg_3Fe-Cl$  além do calcinado do HDL  $Mg_3Al$  a  $500^\circ C$  (HT500). O pH 6 foi encontrado como ótimo para o experimento de cinética de adsorção. Não foi verificada nenhuma grande variação no comportamento da adsorção mediante a diferença de composição lamelar, apesar do HDL com MgAl adsorver ligeiramente mais MCPA que o MgFe. Entretanto para a amostra HT500 a adsorção foi mais lenta comparada aos demais, e o total de MCPA removido da solução foi bem maior. O experimento de liberação foi realizado em água e teve a liberação do herbicida mais lenta pelo HDL calcinado (HT500) seguido pelo HDL de composição lamelar MgAl e MgFe. Os pesquisadores também estudaram a taxa de lixiviação do herbicida em uma coluna de solo, e o comportamento da lixiviação foi semelhante para todas as formulações. O herbicida comercial teve quase 100% do aplicado lixiviado enquanto que para os sistemas HDL-herbicidas o valor foi reduzido para a faixa de 70-99%.

Diferentemente dos herbicidas citados anteriormente, o agroquímico atrazina foi intercalado em HDL (TOULOUPAKIS, 2010). Primeiramente, o HDL  $Mg_2Al-NO_3$ , foi obtido por coprecipitação e foi submetido a uma segunda etapa de reação para a intercalação de palmitato, formando uma bicamada na região interlamelar. Na última etapa o HDL  $Mg_2Al$ -palmitato é adicionado a uma dispersão de atrazina em clorofórmio, obtendo-se assim o HDL  $Mg_2Al$ -palmitato-atrazina. O herbicida foi liberado em água durante 60 minutos e identificado por espectroscopia de absorção no ultravioleta/visível. O HDL também foi utilizado como inibidor do crescimento de algas verdes (*Chlamydomonas reinhardtii*) verificando uma parcial e completa inibição.

O processo de liberação do herbicida 2,4-D por HDL foi alvo de estudo de Nadiminti *et al.* (2019). A liberação do pesticida pelo HDL foi feita por detecção no UV-

visível demonstrando uma rápida liberação em solvente etanol por 6 horas em que gradualmente a concentração de herbicida é aumentada durante todo o tempo do experimento (18 horas). Os autores também estudaram o estresse fisiológico causado na planta (*Arabidopsis thaliana*) pelo HDL-2,4-D em dose realística utilizada na agricultura, concluindo que nenhum estresse é causado pela presença do HDL. O pesticida intercalado nos hidróxidos duplos lamelares foi aplicado em forma de spray nas plantas testes, demonstrando o efeito herbicida nas plantas.

### 1.3.2 Degradação de herbicidas por hidróxidos duplos lamelares

Hidróxidos duplos lamelares, ou os óxidos mistos formados a partir da calcinação dos HDL, também podem ser utilizados para degradar herbicidas utilizando fotocatalise. Ainda existem poucos trabalhos explorando a capacidade de degradação de herbicidas por HDL. Valente e colaboradores, (2009) sintetizaram HDL com a composição lamelar MgAl e MgZnAl, aplicando diferentes frações molares de zinco. Os HDL foram calcinados e os óxidos mistos formados foram posteriormente utilizados para adsorção do herbicida 2,4-D e para fotodegradação de fenol e do herbicida por uma lâmpada UV com comprimento de onda de 254 nm. O óxido misto que teve maior capacidade adsorptiva foi o que continha a menor fração molar de zinco, que pode ser explicado devido ao alto volume de poro e área específica dessa amostra. O mesmo óxido misto também demonstrou a maior capacidade de fotodegradação. Mais de 90% do pesticida é degradado em 9 horas e mais 70% de fenol é degradado em 6 horas. Um teste em branco com o herbicida 2,4-D não apresentou fotólise do mesmo, demonstrando que o óxido misto é necessário para o processo fotocatalítico. O óxido misto apresentou uma característica dual para a remoção de poluentes, por adsorção e por fotodegradação.

O HDL intercalado com decatungstato ( $W_{10}O_{32}^{4-}$ ) foi sintetizado por uma rota sintética diferente, sendo que a solução aquosa dos sais utilizados para a síntese do HDL, são infiltrados em esferas de poliestireno formando o HDL. Esse HDL formado é calcinado, reidratado em solução de dodecilsulfato e, por último, é realizado o processo de troca aniônica por  $W_{10}O_{32}^{4-}$ . Então o HDL resultante foi utilizado para fotocatalise degradativa do pesticida NAD (2-(1-naftil) acetamida) na presença de uma lâmpada de mercúrio, com emissão no

comprimento de onda de 365 nm. A degradação foi estudada em pH 6,6 (pH da solução), pois em pH < 6 a estrutura do HDL começa a se romper, liberando o decatungstato para a solução. O fotocatalisador induziu a fotodegradação de 60% do pesticida após 17 horas em uma concentração de 60 mg L<sup>-1</sup> do catalisador. A reutilização do fotocatalisador também foi testada mostrando que em 4 ciclos de reutilização não ocorreu nenhuma perda catalítica (SILVA, 2014).

Halma e colaboradores (2015) sintetizaram um bionanocompósito, imobilizando a bactéria *Pseudomonas sp. strain ADP* (ADP) em Mg<sub>2</sub>Al-HDL. Essa bactéria é bastante conhecida por degradar o herbicida atrazina (2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-1,3,5-triazina). Os HDL sintetizados com razão molar LDH/ADP menor que 20, demonstraram uma ótima atividade metabólica para a degradação da atrazina, obtendo resultados melhores que a ADP isolada. O bionanocompósito ainda mostrou uma ótima capacidade de reutilização por 4 ciclos, enquanto as células livres de ADP o rendimento foi decrescente. A imobilização das células é uma vantagem em termos de estabilidade, reutilização do material vivo e nenhuma perda quanto a bioatividade.

Phuong *et al.* (2016) sintetizou HDL com MgFe dopados ou não com Ti<sup>4+</sup>, em duas diferentes concentrações, e utilizou o calcinado (cHDL) para adsorção e fotodegradação do herbicida ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T). Para o ensaio de adsorção do pesticida o óxido misto que mostrou a maior taxa de adsorção foi o de MgFe, com 50% de remoção do 2,4,5-T da solução. O óxido misto não demonstrou uma alta capacidade de adsorção para o herbicida. Foram realizados três diferentes experimentos de degradação do herbicida, utilizando uma lâmpada com emissão na região do visível, em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sem nenhuma incidência de luz e por último, em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e luz na região do visível. Em todos os experimentos a presença do calcinado do HDL intensificou a degradação do 2,4,5-T. Foi avaliada a seguinte ordem de remoção do herbicida, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-visível < cHDL-visível < cHDL-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-sem luz < cHDL-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-visível, chegando a obter de 81 a 94% de degradação. A dopagem dos HDL por Ti<sup>4+</sup> não intensificou os processos, ou seja, o cHDL composto por MgFe, apresentou os melhores resultados tanto para adsorção quanto para a degradação do herbicida.

A degradação oxidativa de uma amostra de solo contaminada pelo herbicida isoproturon (3-(4-isopropilfenil)-1,1dimetilurea), utilizando persulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) (PS) ativado

na presença de ferro foi estudado por Liu *et al.* (2018). O autor sintetizou HDL contendo MgAlFe e utilizou esse HDL para a síntese de outros contendo cobalto e cobre, obtendo-se assim HDL com composição lamelar MgAlFeCo e MgAlFeCu. A degradação do herbicida foi realizada em amostras de solo em que os pesquisadores contaminaram com isoproturan. O HDL que obteve melhor resultado degradando todo o herbicida foi de composição MgAlFeCo contendo a maior fração molar de cobalto testada pelos pesquisadores. Também foi verificado nesse HDL a presença de Fe e Co II e III e que em uma faixa de pH de 3 a 11 que a lixiviação desses metais pode ser negligenciada, devido as concentrações de 1,2 ppm para o Fe e menos de 1 ppm para o cobalto.

Os hidróxidos duplos lamelares também podem ser empregados para a decomposição de outras classes de compostos orgânicos, tais como corantes, antibióticos (ZHENG, 2019; GHOLAMI, 2020) ou na construção de nanocompósitos que tenham uma maior atividade fotocatalítica (WANG, 2019).

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar as propriedades eletrônicas e a termodinâmica de troca iônica de hidróxidos duplos lamelares que tenham uma potencial aplicação na agricultura, utilizando cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Pretende-se avaliar a partir dos cálculos:

(a) Proposição de modelos de HDL com composição lamelar,  $Mg_2Fe$  intercalado com os ânions  $HPO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  e  $CO_3^{2-}$ , deseja-se avaliar a termodinâmica de troca aniônica para liberação dos ânions que são nutrientes para as plantas. Nesse tópico o modelo com o ânion  $HPO_4^{2-}$  intercalado também contém um cátion sódio hexahidratado na região interlamelar;

(b) Avaliar o efeito na estrutura eletrônica e geometria do HDL a presença do átomo de ferro na composição lamelar, mediante a cálculos, restrito, não restrito e DFT+U;

(c) Construção de modelos de HDL com composição lamelar,  $Mg_2Al$  intercalado com ânions  $HPO_4^{2-}$  com diferentes configurações. Avaliar a estabilidade dos modelos, estrutura eletrônica, termodinâmica de desidratação e a troca aniônica por carbonato;

(d) Construção de modelos dos minerais Motukoreaita e Natroglaucocerinita, avaliando a estabilidade entre o politipo 1H e 3R, e termodinâmica de troca catiônica entre  $Na^+$  e  $K^+$ ;

(e) Proposição de modelos para HDL com composição lamelar,  $Mg_2Al$  e  $Zn_2Al$  com os herbicidas 2,4-D e MCPA intercalados. Avaliando a geometria do HDL e estrutura eletrônica;

(f) Estudo da estrutura de bandas dos hidróxidos duplos lamelares de composição lamelar  $Mg_2Al$  e  $Zn_2Al$ , com os seguintes ânions intercalados,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$  utilizando o funcional GGA/PW91, funcional híbrido HSE06 e os estados de Kohn-Sham gerados pelo funcional PW91 foram corrigidos pelo método GW.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nessa seção são apresentados os fundamentos teóricos utilizados para o desenvolvimento dessa tese.

#### 3.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Em um sistema composto por um conjunto rígido de átomos sua energia é constituída através das interações repulsivas entre os núcleos e entre os elétrons e também através das interações atrativas entre os núcleo e elétrons. Assim podemos definir a equação de Schrödinger desse sistema da seguinte forma:

$$\hat{H}|\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle = E|\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle \quad (\text{equação 3.1})$$

Os termos  $\vec{r}_i$  e  $\vec{R}_j$  são referentes as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente. O operador hamiltoniano para um sistema de N núcleos e de  $N_e$  elétrons pode ser definido pela equação 3.2.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_j^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2 - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_{k=j+1}^N \frac{e^2 Z_j Z_k}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|} \\ & \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^{N_e} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^{N_e} \sum_{l=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} \end{aligned} \quad (\text{equação 3.2})$$

O primeiro termo da equação 3.2 é equivalente à energia cinética dos núcleos, o segundo equivale à energia cinética dos elétrons, o terceiro corresponde a interação eletrostática dos núcleos, o quarto a interação elétron-núcleo e o quinto termo a interação entre os elétrons. Podemos observar que esse hamiltoniano acopla as coordenadas nucleares às coordenadas eletrônicas como pode ser observado no quarto termo da equação. Devido a esse acoplamento a resolução analítica da equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos é impossibilitada.

Como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons a velocidade dos elétrons é muito maior que a dos núcleos. Dessa forma a aproximação de Born-



Oppenheimer (BORN, 1927) desacopla as coordenadas eletrônicas das nucleares considerando que a qualquer mínimo movimento nuclear os elétrons reagem instantaneamente a um campo nuclear fixo. Assim o cálculo é feito em cima das posições nucleares fixas e os elétrons, movimentam-se em um campo elétrico constante.

A equação 3.3 mostra que a coordenada  $\vec{R}_j$  passa a ser um parâmetro e não mais uma variável da energia, assim essa equação representa o autovetor que é descrito pela coordenada eletrônica e o parâmetro nuclear.

$$\hat{H}(\vec{R}_j, \vec{r}_i) |\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle = E(\vec{R}_j) |\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle \quad (\text{equação 3.3})$$

Com aproximação de Born-Oppenheimer foi possível desacoplar as coordenadas eletrônicas das nucleares, esse desacoplamento se fundamenta na grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons. Entretanto devido ao termo de interação eletrostática dos elétrons ainda não é possível obter a resolução exata da equação de Schrödinger para um sistema polieletrônico, sendo necessário recorrer a outras aproximações.

### 3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

A aproximação de Born-Oppenheimer possibilita que um problema de muitos corpos se tornasse mais simples que o problema original. Entretanto o Hamiltoniano eletrônico não possui solução exata devido as interações eletrônicas que ainda são acopladas. Desse modo novas aproximações são introduzidas para possibilitar a resolução de problemas com muitos elétrons acoplados. O presente trabalho recebe o tratamento das interações eletrônicas pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT – do inglês *Density Functional Theory*).

Essa teoria se mostra uma excelente ferramenta para o cálculo e entendimento de sistemas interagentes. A simulação da estrutura eletrônica pode ser assimilada como a obtenção dos estados estacionários de todos os elétrons a um nível próximo da realidade. A energia total e outras observáveis na DFT passam a ser tratadas como um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  ao invés de considerar a função de onda total. Deste modo a

vantagem está no fato de que a densidade eletrônica depende somente de três variáveis que são as coordenadas espaciais  $x, y$  e  $z$  ( $\vec{r}$ ) como mostra a equação:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_N)|^2 \quad (\text{equação 3.4})$$

A equação 3.4  $\vec{r}$  não representa um conjunto de  $N$  variáveis explicitamente, mas sim de três coordenadas cartesianas. A Teoria do Funcional da Densidade é baseada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964), os quais podem ser enunciados:

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

Pelo teorema acima, tendo o conhecimento da densidade eletrônica, é possível obter o potencial externo, decorrendo na função de onda eletrônica. Tendo o conhecimento da função de onda eletrônica todas as propriedades do sistema nesse estado podem ser obtidas. Podemos dizer de outra forma que, se a densidade eletrônica for conhecida, é possível obter qualquer propriedade no estado fundamental como um funcional de  $\rho(\vec{r})$ .

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

Esse segundo teorema diz que, embora existam um número infinito de possíveis densidade, apenas uma, a do estado fundamental é capaz de minimizar a energia do sistema. Com esse teorema é possível o uso do princípio variacional para encontrar a energia do estado fundamental. Dessa forma para a energia ser minimizada, deve-se satisfazer a seguinte equação variacional.

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{equação 3.5})$$

Assim, a expressão da energia como funcional da densidade é dada por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (\text{equação 3.6})$$

$T_e(\rho(\vec{r}))$  se refere a contribuição cinética da densidade eletrônica,  $V_{ee}(\rho(\vec{r}))$  corresponde à interação elétron-elétron e o terceiro termo corresponde à interação entre os elétrons e núcleos. Os dois primeiros termos são correspondentes a um funcional universal, mas esse funcional é desconhecido devido a complexidade dos sistemas com muitos corpos, mesmo a DFT sendo uma teoria exata. O funcional necessário para descrever as interações eletrônicas, seria esperado a descrição das as interações de Hartree e de troca, porém só é possível descrever um funcional explícito correspondente à interação de Hartree. O funcional de energia cinética também não é conhecido explicitamente.

A equação 3.6 foi tratada por Kohn e Sham (KOHN, 1965), na qual é demonstrada a possibilidade de mapear o sistema de elétrons interagentes através de um conjunto de sistemas formados por um único corpo. O novo sistema não é interagente, e é denominado auxiliar ou de referência apresentando uma densidade eletrônica equivalente aquela que seria obtida para um sistema de muitos corpos. Utilizando essa aproximação, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. Em um sistema interagente, o termo de interação elétron-elétron é correspondente à interação coulombiana e de troca, por causa da antissimetria da função de onda eletrônica e à correlação do sistema, que leva em consideração todos os efeitos de muitos corpos. Nessa abordagem o termo cinético  $T_e(\rho(\vec{r}))$  é dividido em dois termos: um não interagente  $T_s(\rho(\vec{r}))$  e um outro termo que corresponde a parcela de energia cinética originária da correlação eletrônica  $T_c(\rho(\vec{r}))$ . O potencial eletrostático entre elétrons  $V_{ee}(\rho(\vec{r}))$  também pode ser dividido em três componentes: interação coulombiana (potencial de Hartree)  $V_H(\rho(\vec{r}))$  o termo de troca  $V_x(\rho(\vec{r}))$  e por último o termo envolvendo os efeitos de muitos corpos  $V_c(\rho(\vec{r}))$ , assim podemos reescrever a equação 3.6 como:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + T_c(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + V_x(\rho(\vec{r})) + V_c(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad (\text{equação 3.7})$$

Os seguintes termos  $T_c(\rho(\vec{r}))$ ,  $V_x(\rho(\vec{r}))$  e  $V_c(\rho(\vec{r}))$  que correspondem aos efeitos de muitos corpos e de troca, podem ser somados para obter um único funcional, o funcional de troca e correlação  $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ . Dessa forma podemos reescrever a equação:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_s(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{equação 3.8})$$

O termo cinético  $T_s(\rho(\vec{r}))$  não é exatamente conhecido, para contornar esse problema o termo cinético é possível expandi-lo em termos de orbitais de uma partícula, chamados de orbitais de Kohn-Sham.

$$T_s(\rho(\vec{r})) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \nabla^2 \Phi_i^{KS}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{equação 3.9})$$

Todos os orbitais são de partículas não interagentes, sendo assim o funcional para a energia cinética é a soma de todos as energias individuais de cada elétron. Para que a equação 3.9 seja um funcional da densidade eletrônica, a própria densidade eletrônica deve ser um funcional dos orbitais de Kohn-Sham.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N f_i \langle \Phi_i^{KS}(\vec{r}) | \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle \quad (\text{equação 3.10})$$

O termo  $f_i$  corresponde a ocupação do estado de acordo com a distribuição de Fermi-Dirac e o índice  $i$  é o rótulo da banda do estado não interagente. Nesse momento após apresentar cada termo, o funcional de energia eletrônica deve ser minimizado em relação à densidade eletrônica.

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial T_s(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial V_H(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial V_{ext}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{equação 3.11})$$

O primeiro termo do segundo membro representa o potencial gerado pela contribuição cinética das partículas não interagentes e os demais termos representam o potencial de interação elétron-elétron e elétron-núcleo, que pode ser chamado de potencial de Kohn-Sham, representado pela equação 3.12.

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ef}(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{equação 3.12})$$

O primeiro termo da equação 3.12 representa um potencial externo, na qual representa os núcleos atômicos do sistema estudado, o segundo termo é referente a interação eletrostática dos elétrons e o último termo representa o potencial de troca e correlação que inclui todos os termos não triviais de interação. Neste momento o problema é encontrar aproximações para o potencial de troca e correlação. No estudo de sólidos as aproximações mais comuns são as chamadas aproximações do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*) que envolvem o gradiente da densidade, que é o utilizado nessa tese.

A partir do potencial efetivo devido a muitos elétrons é possível calcular a energia do sistema resolvendo a equação 3.13, conhecida como equação de Kohn-Sham, tem o formato da equação para partículas independentes. Essa equação, é uma equação de autovalor e autovetor, que deve ser resolvida de maneira autoconsistente.

$$\left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{KS}(\vec{r}) \right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.13})$$

O cálculo é iniciado com uma densidade inicial (equação 3.10), que é informada pelo arquivo de entrada de um software, encontra-se a equação de Kohn-Sham para essa densidade (equação 3.13), que é diagonalizada para a obtenção dos autovalores e autovetores, encontrando uma nova densidade (equação 3.10) que é misturada a densidade anterior. A equação 3.14 mostra como uma nova densidade é encontrada.

$$\rho_{n+1}(\vec{r}) = \beta \rho_n(\vec{r}) + (1-\beta) \rho_{n-1}(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.14})$$

A equação 3.14 mostra como uma nova densidade eletrônica é obtida. O termo  $\beta$  é o parâmetro de mistura na qual pode ser ajustado. Esse termo implica na porcentagem da última densidade eletrônica, que será adicionada a nova densidade obtida.

A energia eletrônica total pode ser calculada através da equação 3.15 e a partir da sua minimização que podemos realizar por exemplo, estudos de otimização de geometria.

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \int \rho(\vec{r})V_{ext} d^3\vec{r} \quad (\text{equação 3.15})$$

Os termos da equação 3.15 correspondem respectivamente: a soma dos autovalores (energia de banda), a interação eletrostática entre os elétrons, a energia de troca e correlação e a interação do potencial externo com os elétrons do sistema. A expressão seria exata se o funcional de troca e correlação fosse conhecido em termos da densidade eletrônica. Diversas aproximações tem sido feitas para o tratamento desse funcional, não existe um funcional perfeito que possa ser utilizado em qualquer tipo de modelo.

Até o momento foram descritos os casos onde temos pares de elétrons que ocupam o mesmo orbital de Kohn-Sham. Esse tipo de cálculo pode ser chamado de cálculo restrito para camada fechada ou cálculo de spin não polarizado. Restrito pelo fato dos spins orbitais estarem restritos a mesma parte espacial. Camada fechada, pois cada orbital espacial (camada) é duplamente ocupado.

Com esse modelo não é possível descrever moléculas ou sólidos com elétrons desemparelhados, um exemplo seriam os radicais. Os spin orbitais restritos onde os spins *up* ( $\alpha$ ) e *down* ( $\beta$ ) tem o mesmo orbital espacial  $\psi(r)$  podem ser descritos da seguinte forma:

$$\chi \uparrow(x) = \psi \uparrow(r)\alpha(\omega) \quad (\text{equação 3.15})$$

$$\chi \downarrow(x) = \psi \downarrow(r)\beta(\omega) \quad (\text{equação 3.16})$$

onde  $\chi \uparrow$  e  $\chi \downarrow$  são os spins orbitais,  $\psi(r)$  orbital espacial,  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  são as funções de spin. No formalismo não restrito os spins *up* e *down* são livres para terem diferentes orbitais espaciais  $\psi(r)\uparrow$  e  $\psi(r)\downarrow$ , e assim terem diferentes energias.

Resumindo, o cálculo restrito, ou spin não polarizado, os orbitais espaciais são restritos a ocupação de spins opostos. O cálculo não restrito ou, spin polarizado os spins não são mais restritos a dividir o mesmo orbital espacial como mostra a Figura 3.1. A energia eletrônica total para um cálculo de spin polarizado pode ser expressa a partir da equação 3.17.

$$\begin{aligned}
E(\rho(\vec{r})) &= \sum_1^N \phi_i^{\uparrow KS} *(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i^{\uparrow KS} *(\vec{r}) d^3 \vec{r} + \sum_1^N \phi_i^{\downarrow KS} *(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i^{\downarrow KS} *(\vec{r}) d^3 \vec{r} \\
&+ \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' + E_{xc}(\rho^{\uparrow}(\vec{r})) + E_{xc}(\rho^{\downarrow}(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d^3 \vec{r}
\end{aligned}$$

(equação 3.17)

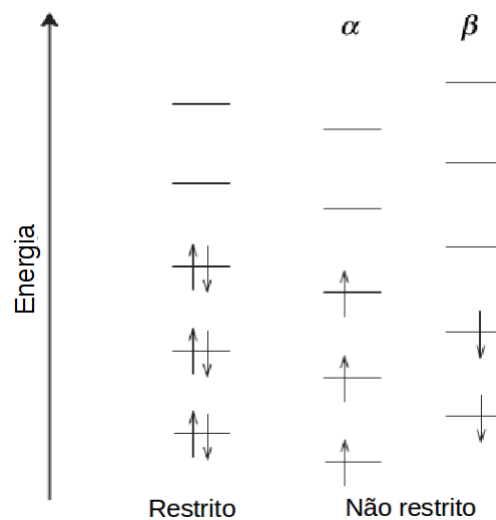
Separando os potenciais de troca e correlação para cada spin temos o Hamiltoniano de Kohn-Sham da seguinte forma:

$$\hat{h}_{KS}^{\uparrow} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\vec{r})) + V_{Coul}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho^{\uparrow}(\vec{r})) \quad (\text{equação 3.18})$$

$$\hat{h}_{KS}^{\downarrow} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\vec{r})) + V_{Coul}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho^{\downarrow}(\vec{r})) \quad (\text{equação 3.19})$$

Com a solução iterativa para cada Hamiltoniano obtemos os orbitais de Kohn-Sham para cada spin, entretanto os Hamiltonianos dependem da densidade total através do operador de Coulomb, então esses Hamiltonianos são acoplados e eles devem ser resolvidos simultaneamente através do método auto consistente.

Figura 3.1 – Ilustração da ocupação dos orbitais em um cálculo restrito e não restrito.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3 DFT+U

Sistemas com elétrons fortemente correlacionados sempre foram um desafio computacional para as técnicas baseadas em DFT. As aproximações para energia de troca e correlação podem não descrever características e comportamentos físicos importantes. Como exemplo tanto a aproximação da densidade de spin local (LSDA, *Local Spin-Density Approximation*) quanto a spin polarizada aproximação do gradiente generalizado (GGA *spin polarized*) falham em descrever o comportamento isolante de muitos óxidos de metais de transição (TMO, *transition metal oxides*) não só subestimando o *gap* de banda eletrônico como também produzindo qualitativo comportamento metálico para o estado fundamental.

A aproximação do DFT+U foi desenvolvida e formulada por Anisimov *et al.* (ANISIMOV, 1991; ANISIMOV, 1997) para melhorar a precisão da DFT de descrever sistemas caracterizados por elétrons fortemente correlacionados. A DFT+U consiste de uma correção aditiva ao funcional de energia DFT que é feita na forma de um Hamiltoniano de Hubbard. A energia DFT+U pode ser escrita como:

$$E_{DFT+U}(\rho(\vec{r})) = E_{DFT}(\rho(\vec{r})) + E_{Hub}(n_m^{I\sigma}) + E_{dc}(n^{I\sigma}) \quad (\text{equação 3.20})$$

onde,  $n_m^{I\sigma}$  é a ocupação do orbital atômico para o átomo I que sofre o efeito do parâmetro de Hubbard,  $E_{Hub}$  é o termo que contém as interações elétron-elétron modelada a partir do Hamiltoniano de Hubbard,  $E_{DFT}$  é a energia DFT e  $E_{dc}$  é o termo de contagem duplicada (*double-counting*). Esse último termo desconta as interações que são contabilizadas tanto em  $E_{DFT}$  quanto em  $E_{Hub}$ .

O parâmetro de Hubbard U nesse trabalho foi calculado a partir do método desenvolvido por Cococcione *et al.* *Linear-response theory* (COCOCCIONE, 2005) onde que por essa metodologia o cálculo DFT+U se torna completamente *ab initio*. U é computado a partir da segunda derivada da energia DFT em relação a ocupação atômica, subtraída a contribuição de rehibridização dos orbitais eletrônicos. Em outras palavras o valor de U pode ser estimado a partir da diferença entre a perturbada e não perturbada segunda derivada da energia em relação as ocupações.



$$U^I = \frac{\partial^2 E_{DFT}}{\partial (n^I)^2} - \frac{\partial^2 E_{DFT}^0}{\partial (n_0^I)^2} \quad (\text{equação 3.21})$$

As segundas derivadas na equação 3.21 são calculadas através das matrizes de susceptibilidade  $\chi_{IJ} = \frac{\partial n^I}{\partial \alpha^J}$  e  $(\chi_0)_{IJ} = \frac{\partial n_0^I}{\partial \alpha^J} \frac{\partial n^I}{\partial \alpha^J}$  que medem respectivamente, a auto consistência e a relação de Kohn-Sham da total ocupação dos átomos de “Hubbard” perturbados a um potencial que age sobre todos estados atômicos. A inversa dessas matrizes corresponde a segunda derivada que aparece na equação 3.22 e o valor de  $U$  pode ser obtido por:

$$U^I = \chi_0^{-1} - \chi^{-1} \quad (\text{equação 3.22})$$

### 3.4 POTENCIAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

A DFT é uma teoria exata, no entanto o funcional de troca e correlação não é conhecido. Dessa forma é necessário utilizar algumas aproximações para o termo de troca e correlação, que é o termo de interpretação física mais complicado dentro da DFT. Dentre as formas de aproximação, temos por exemplo, a chamada aproximação da densidade local (LDA – do inglês *Local Density Approximation*). Nessa aproximação a densidade  $\rho(\vec{r})$ , varia próximo de  $\vec{r}$ , ou seja, a densidade é considerada localmente homogênea. A energia de troca e correlação na LDA pode ser descrita pela equação 3.23.

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA} &= \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \\ &= \int \rho(\vec{r}) (\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r}))) d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{equação 3.23})$$

Na aproximação LDA a troca e correlação é descrita por potenciais que também são funcionais da densidade. A energia é particionada por uma contribuição de troca e outra de correlação como mostra a equação 3.23 (KOCH, 2001). A energia de troca possui uma forma exata conhecida:

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{equação 3.24})$$

A LDA é conhecida por descrever bem sistemas onde a densidade eletrônica é uniforme, porém se a densidade for não uniforme outras aproximações devem ser utilizadas. Uma aproximação bem conhecida para essas casos é aproximação do gradiente generalizado (GGA – do inglês *Generalized Gradient Approximation*) que descreve melhor densidade eletrônica não uniforme. A aproximação GGA leva em consideração a densidade no ponto  $\vec{r}$  e o gradiente da densidade eletrônica, assim, computando a não uniformidade do sistema (CAPPELE, 2006).

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) F[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{equação 3.25})$$

O funcional  $F[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ , pode ser tratado de maneira teórica a partir de cálculos de primeiros princípios ou pode ser parametrizado utilizando dados experimentais. Este termo não é descrito de maneira única, diversas funções tem sido propostas. Os funcionais mais populares utilizados em funções de base de ondas planas com condições de contorno periódica são o PW91 (PERDEW, 1992; BURKE, 1998) e o PBE (PERDEW, 1996). Este trabalho foi desenvolvido utilizando o funcional PW91. A energia de troca e correlação é descrita pelas equações:

$$E_x^{PW91} = \frac{1+0,19645 s \sinh^{-1}(7,7956 s) + [0,2743 - 0,1508 \exp(-100 s^2)] s^2}{1+0,19645 s \sinh^{-1}(7,7956 s) + 0,004 s^4} \quad (\text{equação 3.26})$$

$$E_c^{PW91} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_c(r_s, \zeta) H(t, r_s, \zeta) \quad (\text{equação 3.27})$$

onde,  $k_F = (3\pi^2(\rho(\vec{r}))^{1/3})$ ,  $s = |\nabla(\rho(\vec{r}))|/2k_F(\rho(\vec{r}))$ ,  $t = |\nabla(\rho(\vec{r}))|/2gk_s(\rho(\vec{r}))$

$$g = [(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]/2 \text{ e } k_s = (4k_F/\pi)^{1/2} .$$

Esse excesso de variáveis no PW91 foi uma das justificativas utilizadas por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW, 1996) apresentarem uma versão mais simplificada deste funcional GGA apresentando o funcional PBE.

### 3.5 EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM PARA SÓLIDOS PERIÓDICOS

A simulação computacional de amostras macroscópicas não seria possível de ser feita devida a grande quantidade de átomos, decorrendo a uma maior quantidade de elétrons. Felizmente muitos sólidos possuem simetria translacional em nível atômico suficiente para considerarmos o sólido com uma célula unitária sujeita a condições de contorno periódica. Dessa forma é possível reduzir o número de átomos de forma em que todo o sistema de um sólido possa ser simulado como é mostrado pela Figura 3.2.

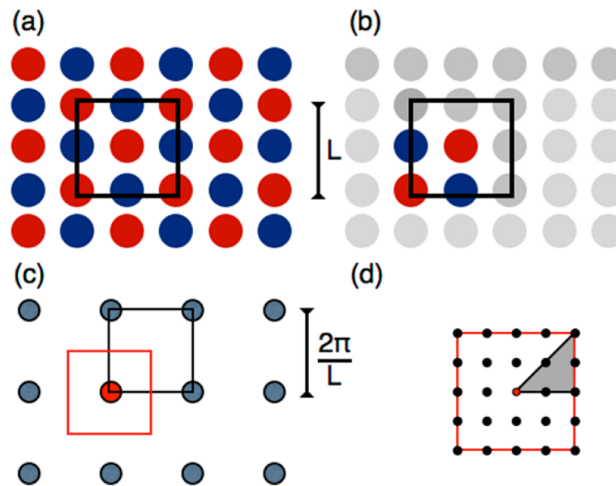
Devido a imposição da periodicidade é necessário considerar que o potencial  $V_{ef}(\vec{r})$  que também deve ter a periodicidade da rede de Bravais,  $V_{ef}(\vec{r}) = V_{ef}(\vec{r} + \vec{R})$  onde  $\vec{R}$  é um vetor da rede de Bravais. Dessa forma é possível que os auto estados do Hamiltoniano podem apresentar a forma de ondas planas com a periodicidade da rede de Bravais.

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}} \quad (\text{equação 3.28})$$

onde,  $\vec{r}$  é um vetor posição no espaço real e  $\vec{k}$  um vetor de onda da zona de Brillouin,  $n$  o índice de banda e  $u_{n\vec{k}}$  é uma função com a mesma periodicidade da rede tal que:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{equação 3.29})$$

Figura 3.2 – (a) Representação de um sólido onde sua célula unitária é mostrada em preto. (b) Átomos que devem ser incluídos na simulação computacional. (c) Rede recíproca do cristal com a origem (ponto gamma) em vermelho. (d) Primeira zona de Brillouin dividida em uma grade uniforme de pontos k. Conforme a simetria do grupo, somente aqueles pontos representados dentro do triângulo necessitam ser considerados no cálculo.



Fonte: Adaptado de Bonhomme *et al.*, (2012).

As equações 3.28 e 3.29 implicam em uma relação conhecida como teorema de Bloch (ASHCROFT, 2011), representado pela equação 3.30.

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.30})$$

A onda plana  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$  pode ser interpretada como o autovalor do operador de translação no espaço real e os elétrons passam a ser chamados de elétrons de Bloch. A combinação linear dos vetores da base do espaço recíproco, vetor  $\vec{k}$ , é chamado de vetor de onda de Bloch e pode estar confinado à primeira zona de Brillouin. Qualquer vetor  $\vec{k}'$  do espaço recíproco e fora da primeira zona de Brillouin pode ser escrito em termos de um vetor da rede recíproca  $\vec{G}$ .

A função  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  pode ser expandida usando um conjunto de bases de ondas planas em que os vetores de onda são da rede recíproca do cristal.

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{equação 3.31})$$

consequentemente, os autoestados de Kohn-Sham podem ser escritos como a soma de ondas planas.

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (\text{equação 3.32})$$

onde  $C_{nk}$  são os coeficientes variacionais a serem determinados na resolução da equação 3.27,  $\vec{r}$  é um vetor no espaço real enquanto  $\vec{k}$  e  $\vec{G}$  são vetores do espaço recíproco e a soma é realizada sobre todos os vetores da rede recíproca. Um elétron de Bloch tem o seu estado definido por uma combinação linear de ondas planas que tem energia definida por  $\hbar(\vec{k}+\vec{G})$ . Cada elétron tem o seu estado definido por uma banda que possui diferentes valores de energia para um conjunto finito de vetores  $\vec{k}$  dentro da primeira zona de Brilluin. Observando a equação 3.32 é evidente que existe a necessidade de limitar a quantidade de vetores de onda no espaço recíproco, pois o tratamento computacional se tornaria impossível. Para truncar o conjunto de bases de ondas planas é necessário utilizar um critério chamado de energia de corte, onde que as ondas planas com energias menores que  $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2$  serão consideradas.

### 3.6 APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL

Segundo o teorema de Bloch é possível expandir as funções de onda eletrônica em um conjunto discreto de ondas planas, entretanto um conjunto de funções de base de ondas planas é geralmente pouco adequado para expandir funções de onda eletrônicas. Isso ocorre pois é necessário um grande conjunto de ondas planas para expandir os orbitais próximos ao núcleo e também descrever as rápidas oscilações nas funções de onda dos elétrons de valência próximos ao núcleo (PAYNE, 1992). Dessa forma seria necessário um grande conjunto de funções de base de ondas planas para realizar um cálculo de todos os elétrons demandando um altíssimo custo computacional.

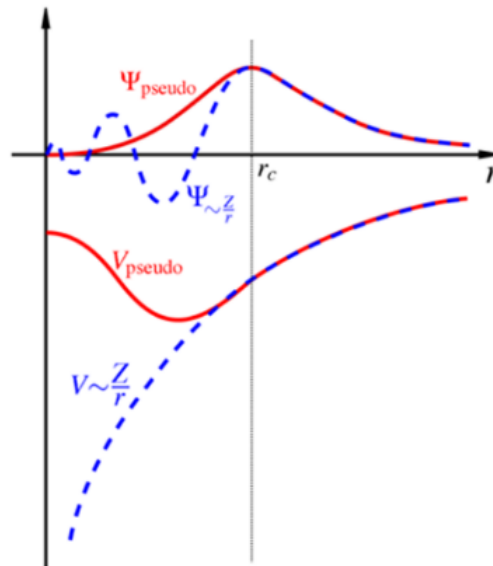
Podemos então dividir um átomo da seguinte forma, elétrons de valência e elétrons de caroço. Os elétrons de valência são aqueles responsáveis por realizar as ligações

químicas e fornecer as propriedades físicas de um sólido. Os elétrons de caroço são aqueles localizados nos orbitais mais internos, não realizam ligações químicas e sofrem bastante influência do núcleo. Esses elétrons de caroço, por não serem significativamente perturbados pelo rearranjo eletrônico da valência, podem ser tratados de maneira como se estivessem congelados. Dessa forma o átomo que é composto por todos os elétrons e o núcleo é substituído por um pseudo-átomo constituído pelos elétrons de valência e um caroço iônico. No caroço iônico é mantido o núcleo e os elétrons mais internos nos seus estados atômicos.

A aproximação do pseudopotencial permite que as funções de onda eletrônicas sejam expandidas utilizando um menor número de ondas planas (PAYNE, 1992). O método também é responsável pela suavização das funções de onda para que sejam bem descritas por uma factível expansão por ondas planas. Na Figura 3.3 podemos observar, um potencial iônico, sua função de onda de todos os elétrons, a pseudo função de onda e seu correspondente potencial. A função de onda de todos os elétrons oscila rapidamente na região ocupada pelos elétrons nucleares. Podemos observar que tanto a pseudo função quanto o potencial, acima de um determinado raio de corte ( $r_c$ ), coincidem com a função de onda e o potencial de todos os elétrons.

Diversos métodos para construção de pseudopotenciais foram desenvolvidos, ao longo dos anos, podemos citar como exemplo os pseudopotenciais de norma conservada e os ultra-suaves (VANDERBILT, 1990).

Figura 3.3 – Função de onda de todos os elétrons sujeita a um potencial coulombiano (tracejado azul), pseudofunção sujeita ao correspondente pseudopotencial (linha vermelha).



Fonte: Adaptado de Payne *et al.*, (1992).

### 3.7 DENSIDADE DE ESTADOS (DOS) E DENSIDADE DE ESTADOS PROJETADA (pDOS)

A densidade de estados (DOS, do inglês *Density of States*), é uma propriedade que descreve o número de estados de cada nível de energia que estão disponíveis para serem ocupados. A densidade de estados é uma função que relaciona o número de estados ocupados a um determinado valor de energia em um intervalo  $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ , que é obtido pela soma de todos os estados que podem ser ocupados com energia dentro deste intervalo, como podemos ver pela equação 3.33.

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (\text{equação 3.33})$$

onde, o índice  $i$  indexa a banda analisada, o termo  $\delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}})$  é uma função gaussiana, os valores de energia  $\epsilon_{i,\vec{k}}$  são os autovalores de Kohn-Sham e o número 2 é oriundo da

degenerescência por spin dos elétrons. A integral representada pela equação 3.33 também se aproxima à soma em todos os vetores  $\vec{k}$  da zona de Brillouin.

O cálculo de densidade de estados projetada (pDOS, do inglês *projected Density of States*) permite a separação do momento angular dos estados pela projeção de funções de onda atômica sobre as funções de onda de Kohn-Sham, como pode ser visto pela equação 3.34:

$$g_{ilm}(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) |\langle Y_{il_m} | \psi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (\text{equação 3.34})$$

onde  $|\psi_i\rangle$  é a função de onda de Kohn-Sham projetada sobre um conjunto de funções de onda atômicas  $\langle Y_{il_m} |$ , em que o índice  $i$  corresponde ao sítio atômico e  $l_m$  à componente do momento angular do átomo (ASCROFT, 2011)

Com os cálculos de densidade de estados de um sólido é possível descobrir se o material é isolante, semicondutor ou condutor, através da ocupação da banda de valência. A densidade de estados projetado fornece dados sobre a basicidade e acidez de Lewis do material. O sólido mais básico, ou os sítios básicos do sólido, possuem uma maior densidade de estados na banda de valência próxima ao nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), pois existe uma alta probabilidade do material doar elétrons. No entanto, o ácido possui densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando a tendência do material em receber elétrons.

### 3.8 DIFERENÇA DE DENSIDADE ELETRÔNICA

A distribuição de densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  é uma propriedade local definida para qualquer ponto no espaço determinado pelo vetor  $\vec{r}$  e está relacionada com a função de onda da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{nk} |\phi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (\text{equação 3.35})$$



A equação 3.35 mostra que a densidade de carga pode ser expandida em um somatório de função de onda de determinadas bandas (índice  $n$ ) e de pontos  $\vec{k}$ , o valor de  $e$  é equivalente a carga do elétron. A transferência de densidade de carga é uma boa indicação qualitativa para as interações, ligações covalentes e coordenadas podem gerar grandes diferenças na distribuição eletrônica. No entanto interações eletrostáticas podem induzir uma pequena modificação na distribuição eletrônica das espécies carregadas.

A diferença de carga do sistema é gerada pela retirada de átomos ou moléculas do sistema em estudo. A equação 3.36 exemplifica como a diferença é obtida

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{sistema}}(\vec{r}) - \sum_C \rho_C(\vec{r}) \quad (\text{equação 3.36})$$

A densidade de carga total do sistema é subtraída dos diversos fragmentos do sistema, estes fragmentos analisados são indexados no somatório da equação 3.36 pelo índice  $C$ . É importante notar que todas as bases de cálculo devem ser as mesmas para não introduzir artefatos ao cálculo.

### 3.9 O MÉTODO GW

Os funcionais na DFT demonstram um grande sucesso em descrever propriedades no estado fundamental como energia total, propriedades estruturais dentre outras. Entretanto é observada uma série de discrepâncias na simulação de sistemas com níveis não ocupados. Para o estado sólido a adição ou remoção de quasipartículas (elétrons ou buracos), apresenta discrepâncias em sistemas  $sp$  e se torna cada vez mais problemática em sistemas  $d$  e  $f$ . Um exemplo são os gap de banda em semicondutores como Si, GaAs, Ge que são subestimados (ARYASETIAWAN, 1998).

O gap de banda obtido  $E_{\text{gap}}$  não corresponde ao gap de banda de Kohn-Sham  $E_{\text{gap}}^{\text{KS}}$  para um sistema de  $n$  partículas por causa do teorema de Koopman que estabelece que os orbitais permanecem congelados mesmo com a alteração do número de elétrons. Os autovalores de Kohn-Sham são uma ferramenta matemática para obter a energia total do sistema, exceto para o estado mais alto ocupado. A não inclusão do efeito da relaxação do mais baixo não ocupado estado de Kohn-Sham vindo da adição de um elétron ao sistema não

é considerada. Para incluir esses efeitos uma energia de correção  $\Delta$  que é a diferença de energia do menor autovalor de Kohn-Sham desocupado entre o estado excitado e o neutro até o gap de Kohn-Sham,  $E_{\text{gap}} = E_{\text{gap}}^{\text{KS}} + \Delta$ . O termo de correção  $\Delta$  é relacionado a descontinuidade do potencial de troca e correlação o que causa uma variação infinitesimal na carga eletrônica para sistema com  $n$  partículas. Este termo é zero para funcionais de troca e correlação locais ou semi locais, daí o erro para os funcionais LDA e GGA. Dessa forma existe a necessidade de usar um diferente modelo físico baseado em teoria de muitos corpos para descrever excitações eletrônicas originadas pela adição ou remoção de elétrons.

O método GW é baseado na aproximação da auto energia de elétrons como o primeiro termo em uma expansão na interação de Coulomb ( $W$ ). O método tem provado produzir *gap* de banda de quasipartícula quantitativamente precisa (HEDIN, 1965). Cálculos de propriedades de estado fundamental e estados excitados podem ser feitos utilizando a método GW que pode ser dividido nos passos: (i) solução do estado fundamental estrutural e eletrônico por cálculos *ab initio* usando pseudopotenciais e teoria do funcional da densidade, por exemplo e (ii) cálculo das energias e funções de onda de quasipartícula com a aproximação GW para o operador de auto energia eletrônico. Esse é o caminho utilizado nessa tese que é calculado pelo software livre BerkeleyGW (DESLIPPE, 2012).

Os cálculos DFT geralmente são escolhidos como ponto de partida para os cálculos GW, a equação de Kohn-Sham é resolvida por um método auto consistente com funcionais aproximados para o potencial de troca e correlação, podendo utilizar tanto a aproximação da densidade local (LDA) quanto a aproximação do gradiente generalizado (GGA) (KOHN, 1965; BURKE, 1998).

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ion}} + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}}^{\text{DFT}}\right]\psi_{\text{nk}}^{\text{DFT}} = E_{\text{nk}}^{\text{DFT}}\psi_{\text{nk}}^{\text{DFT}} \quad (\text{equação 3.37})$$

na equação 3.37,  $E_{\text{nk}}^{\text{DFT}}$  e  $\psi_{\text{nk}}^{\text{DFT}}$  são os autovalores e autofunções de Kohn-Sham respectivamente,  $V_{\text{ion}}$  é o potencial iônico,  $V_{\text{H}}$  potencial de Hartree e  $V_{\text{xc}}$  o potencial de troca e correlação de acordo com a aproximação utilizada. Quando a DFT é escolhida como ponto de partida para o GW, os autovalores e funções de onda Kohn-Sham são utilizados como primeiro palpite para as quasipartícula, então podemos dizer que a correção é do tipo  $G_0W_0$ .

As energias e funções de onda são computadas resolvendo as equações de Dyson (HYBERTSEN, 1986; HEDIN, 1970):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ion}} + V_{\text{H}} + \Sigma(E_{\text{nk}}^{\text{QP}})\right]\psi_{\text{nk}}^{\text{QP}} = E_{\text{nk}}^{\text{QP}}\psi_{\text{nk}}^{\text{QP}} \quad (\text{equação 3.38})$$

onde,  $\Sigma$  é o operador de auto energia com a aproximação GW e  $E_{\text{nk}}^{\text{QP}}$  e  $\psi_{\text{nk}}^{\text{QP}}$  são as energias e autofunções da quasipartícula respectivamente. Para um sistema periódico com dimensão menor que três, a interação de Coulomb pode ser substituída por uma interação trucada. A interação é definida como zero para uma separação de partículas além do tamanho do sistema, a fim de evitar interações não físicas entre o material e suas imagens periódicas de uma super célula (COHEN, 1975).

### 3.10 ANÁLISE TERMODINÂMICA

A termodinâmica estatística é uma ferramenta que possibilita obter grandezas macroscópicas como, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs a partir dos resultados de cálculos obtidos usando por exemplo, a DFT. Para a análise da termodinâmica de reações químicas foi calculada a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , que é descrita por  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , em que H é a entalpia, S é a entropia e T é a temperatura absoluta. A entalpia é definida por  $H = U + pV$  onde, U é a energia interna. As funções termodinâmicas para o estado sólido são obtidas utilizando a função de partição que considera somente a parte vibracional. Por outro lado, as funções termodinâmicas para as moléculas no estado gasoso, são obtidas por funções de partição que contabilizam a contribuição, rotacional, translacional e vibracional para a energia interna (MCQUARRIE, 1997).

A variação da energia livre de Gibbs para as reações químicas, foram obtidas pela diferença de energia entre os produtos e os reagentes.

$$\Delta G = \sum_p G_p - \sum_r G_r \quad (\text{equação 3.40})$$

onde,  $p$  e  $r$  são os produtos e reagentes respectivamente. Com os valores de  $\Delta G$  é possível prever a espontaneidade de processos químicos, sendo  $\Delta G < 0$  espontâneo e  $\Delta G > 0$  não-espontâneo. Para sólidos o termo a contribuição do termo  $pV$  é muito pequena, podendo ser desprezada, assim a entalpia pode ser igualada a energia interna. A entalpia pode ser particionada da seguinte forma para um sólido:

$$H_s = E_{ele} + E_{ZPE} + E_{vib}(T) \quad (\text{equação 3.41})$$

$E_{ele}$ ,  $E_{ZPE}$ ,  $E_{vib}(T)$  são respectivamente a energia eletrônica total em 0K, a energia de ponto zero e a contribuição vibracional em função da temperatura para a energia. A entropia para um sólido é dada por  $S_s(T) = S^{vib}(T)$ . A contribuição vibracional em função da temperatura, energia de ponto zero e entropia no sólido podem ser definidas como:

$$E_{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-6} \left[ \frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right)} \right] \quad (\text{equação 3.42})$$

$$E_{ZPE} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega_i \right] \quad (\text{equação 3.43})$$

$$S_s(T) = S_{vib}(T) = k_B \sum_{i=1}^{3N-6} \left[ \frac{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} \right] - \ln \left( 1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right) \quad (\text{equação 3.44})$$

onde,  $N$  é o número de átomos na célula unitária,  $i$  o índice do modo vibracional,  $\hbar \omega_i$  é a energia vibracional do modo  $i$  e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

As moléculas no estado gasoso são calculadas utilizando a seguinte aproximação onde é necessário levar em consideração, o termo  $pV$ , e as contribuições rotacionais e translacionais. Assim a entalpia pode ser calculada da seguinte forma:

$$H_g(p, T) = E_{ele} + E_{ZPE} + E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + k_B T \quad (\text{equação 3.45})$$

onde,  $E_{rot}(T) = \frac{3}{2} k_B T$  para moléculas poliatômicas não lineares,  $E_{rot}(T) = k_B T$  para moléculas lineares e  $E_{trans}(T) = \frac{3}{2} k_B T$ . A entropia pode ser calculada através da equação:

$$S_g(p, T) = S_{ele} + S_{vib}(T) + S_{rot}(T) + S_{trans}(p, T) \quad (\text{equação 3.46})$$

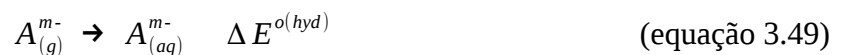
as equações 3.47, 3.48 são referentes a entropia rotacional para moléculas poliatômicas e a entropia translacional:

$$S_{rot}(T) = k_B \left\{ \ln \left[ \frac{\sqrt{\pi I_a I_b I_c}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (\text{equação 3.47})$$

$$S_{trans}(p, T) = k_B \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (\text{equação 3.48})$$

$I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$  são os principais momentos de inércia e  $\sigma$  é o número de simetria da molécula de com massa molecular  $M$ .

As reações de troca aniônica e catiônica estudadas nesse trabalho as moléculas são consideradas em solução, então as contribuições para  $G$ ,  $H$  e  $S$  para os íons em fase aquosa ( $G^{(aq)}$ ,  $H^{(aq)}$  e  $S^{(aq)}$ ) é computada da seguinte forma:



Assim, foi considerado que:

$$G^{(aq)} = (G^{(g)} + \Delta G^{o(hyd)}) \quad (\text{equação 3.50})$$

$$H^{(aq)} = (H^{(g)} + \Delta H^{o(hyd)}) \quad (\text{equação 3.51})$$

$$S^{(aq)} = (S^{(g)} + \Delta S^{o(hyd)}) \quad (\text{equação 3.52})$$

$G^{(g)}$ ,  $H^{(g)}$  e  $S^{(g)}$  são as calculadas energia livre de Gibbs, entalpia e entropia dos íons na fase gás.  $\Delta G^{o(hyd)}$ ,  $\Delta H^{o(hyd)}$  e  $\Delta S^{o(hyd)}$  são a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia padrão de formação dos íons hidratados a partir do seu estado gasoso, que foram retirados de medidas experimentais (LIDE, 2003).

A construção do diagrama de fases simulado para o processo de desidratação estudado nessa tese, foi construído considerando equilíbrio químico ( $\Delta G = 0$ ), a equação 3.53 mostra como a curva ( $\Delta G (T, p_{\text{água}}/p^{\circ})$ ) foi construída:

$$\frac{p_{H_2O}}{p^{\circ}} = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}} \quad (\text{equação 3.53})$$

## 4 METODOLOGIA ADOTADA

O presente trabalho foi desenvolvido com a utilização do pacote Quantum ESPRESSO (GIANOZZI, 2009), que é um software livre distribuído sobre a licença pública geral GNU GPL (General Public Licence), cujo programa principal permite o cálculo da energia total de sólidos e moléculas com condições de contorno periódicas (MAKOV, 1995). O programa é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965) e usa como funções de base ondas planas. O funcional de troca e correlação utilizado no trabalho foi o GGA/PW91 (PERDEW, 1992).

Para a descrição dos elétrons e núcleos foram utilizados pseudopotenciais do tipo *ultrasoft* (VANDERBILT, 1990). As estruturas otimizadas foram obtidas através da minimização do gradiente da energia total, todos componentes das forças foram relaxados até um valor menor que 0,001 Ry/Bohr. Amostragem de pontos k foi feita seguindo o critério de Monkhorst-Pack (MONKHORST, 1976). As figuras de estrutura foram geradas utilizando o programa XCRYSDEN (KOKALJ, 2003).

Os cálculos de estrutura vibracionais, foram feitos para caracterizar estruturas como ponto de mínimo, para obter espectros de absorção na região do infravermelho e para realizar análises termodinâmicas. Os modos vibracionais foram obtidos por cálculos de fônons, baseados na aproximação harmônica dentro da Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT), no ponto  $\Gamma$  (BARONI, 1987, 2001).

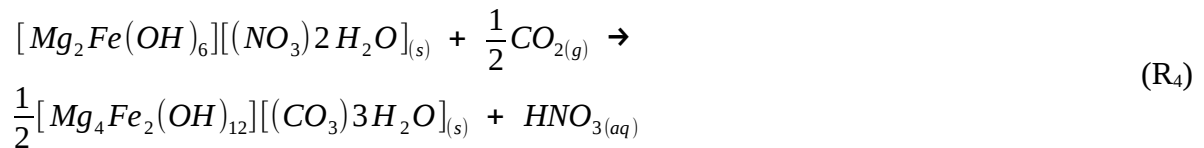
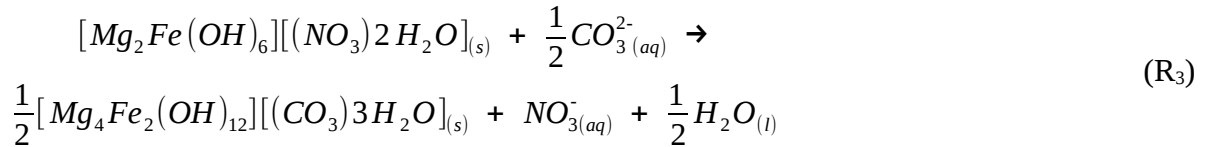
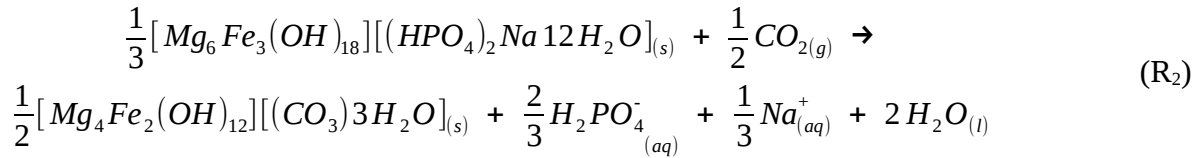
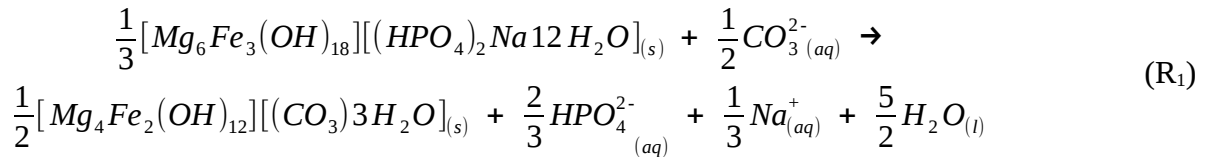
Todos os hidróxidos duplos lamelares simulados nesse trabalho foram construídos utilizando o modelo de Costa *et al.* (2010).

### 4.1 METODOLOGIA PARA O ESTUDO DOS HDL TROCA ANIÔNICA

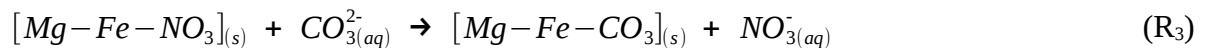
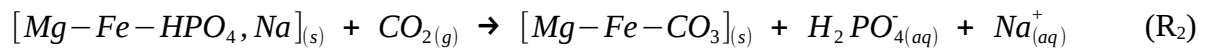
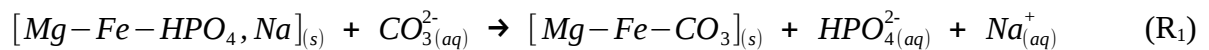
Foram construídos HDL com fração molar 0,33 com as seguintes fórmulas químicas,  $[\text{Mg}_6\text{Fe}_3(\text{OH})_{18}][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  e  $[\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_6][\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  os modelos possuem o politipo  $3R_1$ . Para facilitar, essas estruturas serão chamadas de  $[\text{Mg-Fe-HPO}_4, \text{Na}]$ ,  $[\text{Mg-Fe-CO}_3]$  e  $[\text{Mg-Fe-NO}_3]$ , as supercélulas construídas a partir do modelo de Costa *et al.* (2010) são respectivamente  $3 \times 3$ ,  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$  e  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ . A energia de corte para a expansão dos orbitais de

Kohn-Sham com base de ondas planas foi de 60 Ry (480 Ry para a densidade). Uma função de *smearing* do tipo Methfessel-Paxton (METHFESSEL, 1989) com uma extensão de 0.005 Ry com objetivo de suavizar a distribuição de Fermi foi utilizada. A amostragem de pontos k, 2x2x3, 2x2x2 e 2x3x2 para os HDL contendo  $HPO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $NO_3^-$ , respectivamente foi utilizada. Para esses HDL foram realizados cálculos, considerando camada fechada, cálculos com spin polarizado e DFT+U. O parâmetro de Hubbard (U), foi obtido de maneira *ab initio* utilizando *linear response theory* (COCOCCIONI, 2005).

As reações de troca aniônica propostas tem o objetivo de liberar os nutrientes fosfatados e nitrogenados. Foram propostas a troca direta do ânion nutriente por carbonato e a formação de carbonato a partir de  $CO_2$  atmosférico. As reações de trocas aniônica propostas para os HDL contendo  $Fe^{3+}$  foram as seguinte:



Para facilitar a visualização, as reações químicas de troca aniônica podem ser escritas no formato a seguir:







nas reações R<sub>2</sub> e R<sub>4</sub>, idealiza-se a formações de carbonato através da reação de dióxido de carbono atmosférico com uma molécula água presente na região interlamelar do HDL, formando *in situ* H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> e HNO<sub>3</sub> que serão liberados.

As análises qualitativas de transferência de densidade de carga, foram realizadas para verificar as transferência de carga entre a lamela e as espécies interlamelares e das espécies interlamelares entre elas. A seguinte equação foi utilizada para construir o mapa.

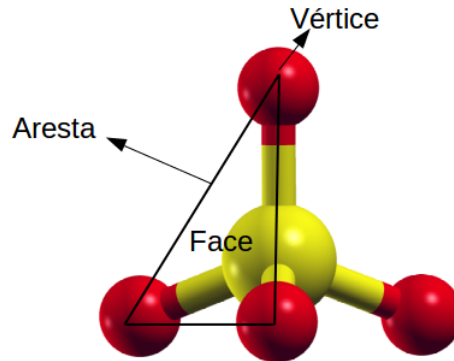
$$\Delta\rho_{lamela-interlamela}(\vec{r}) = \Delta\rho_{HDL}(\vec{r}) - \Delta\rho_{lamela}(\vec{r}) - \Delta\rho_{ânion}(\vec{r}) - \Delta\rho_{H_2O}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.1})$$

$$\Delta\rho_{lamela-interlamela}(\vec{r}) = \Delta\rho_{HDL}(\vec{r}) - \Delta\rho_{lamela}(\vec{r}) - \Delta\rho_{ânion}(\vec{r}) - \Delta\rho_{Na^+}(\vec{r}) - \Delta\rho_{H_2O}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.2})$$

$$\Delta\rho_{Na^+-H_2O}(\vec{r}) = \Delta\rho_{HDL}(\vec{r}) - \Delta\rho_{HDL \text{ sem água ao redor do } Na^+}(\vec{r}) - \Delta\rho_{H_2O \text{ ao redor do } Na^+}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.3})$$

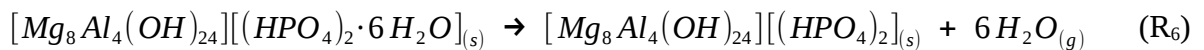
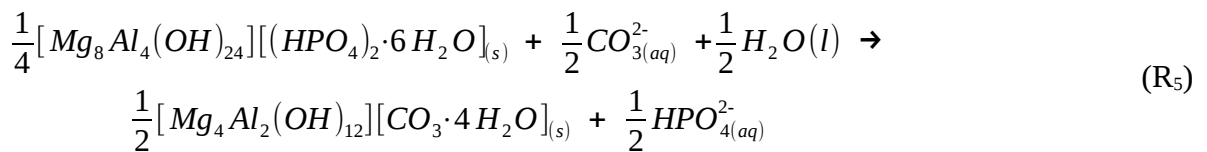
Também foi estudado a liberação de HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por um HDL com fórmula química, [Mg<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>][(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O], a supercélula utilizada foi  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30$ , com fração molar 0,33 e politipo 3R<sub>1</sub>. Foram construídos três modelos para esse HDL onde a diferença está na orientação do ânion monohidrogeno fosfato intercalado. Fazendo uma analogia da geometria tetraédrica como uma pirâmide, a primeira orientação se dá pela interação da face e do vértice do ânion interagindo com as lamelas, uma segunda com as arestas interagindo com ambas lamelas e por último um dos ânions interagindo pela face e vértice e um segundo ânion pelas arestas, a Figura 4.1 mostra a geometria tetraédrica descrita de forma geométrica.

Figura 4.1 – Orientação de uma geometria tetraédrica quanto a forma de interação com as lamelas de um HDL.

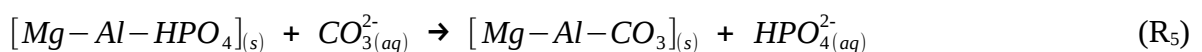


Fonte: Elaborado pelo autor.

Esses modelos descritos serão chamados respectivamente por  $[Mg-Al-HPO_4\Delta]$ ,  $[Mg-Al-HPO_4\times]$  e  $[Mg-Al-HPO_4\Delta\times]$ . As duas primeiras orientações para o ânion  $HPO_4^{2-}$  foram descritas por Everaert *et al.* (2016) em seu material suplementar. A energia de corte utilizada foi de 60 Ry (480 Ry para densidade), amostragem de pontos k,  $2\times 2\times 2$ . Um outro HDL intercalado com carbonato ( $[Mg_4Fe_2(OH)_{12}][CO_3\cdot 4H_2O]$ ) também foi construído para efetuar a troca aniônica de monohidrogeno fosfato por carbonato. As reações de troca aniônica e desidratação para o HDL com  $HPO_4^{2-}$  são mostrados a seguir pelas reações R<sub>5</sub> e R<sub>6</sub> respectivamente:



A reação de troca aniônica R<sub>5</sub> pode ser reescrita de maneira para facilitar a visualização:



A transferência de densidade carga para os três modelos, foi feita para a determinação das interações entre as moléculas de água os ânions e as lamelas, para isto foi utilizada a seguinte equação:

$$\Delta \rho_{\text{lamela-interlamela}}(\vec{r}) = \Delta \rho_{\text{HDL}}(\vec{r}) - \Delta \rho_{\text{lamela}}(\vec{r}) - \Delta \rho_{\text{ânions}}(\vec{r}) - \Delta \rho_{\text{H}_2\text{O}}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.4})$$

## 4.2 METODOLOGIA PARA O ESTUDO DOS HDL TROCA CATIÔNICA

As estruturas construídas foram baseados nos minerais Motukoreaita (RODGERS, 1977) e Nautroglaucoerenita (WITZKE, 1995) que são minerais da mesma família dos HDL, possuindo o mesmo sistema cristalino e grupo espacial. Foram construídos modelos com uma supercélula 3x3 com o politipo 3R<sub>1</sub> e 1H. As fórmulas químicas para os HDL construídos foram, [M<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>][Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] e [M<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>][K(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] onde M é Mg ou Zn. Para simplificar a escrita esses HDL serão chamados durante esta tese por M-Al-(NaSO<sub>4</sub>) e M-Al-(KSO<sub>4</sub>). A energia de corte utilizada foi de 60 Ry (480 Ry para a densidade) e a amostragem de pontos k foi de 2x2x2. A reação de troca catiônica para essas estruturas é mostrada a seguir.



O mapa para a diferença de densidade eletrônica foram montados para avaliar as interações intermoleculares entre o cátion, moléculas de água, ânions e a lamela. A equação utilizada é mostrada a seguir.

$$\Delta \rho_{\text{lamela-interlamela}}(\vec{r}) = \Delta \rho_{\text{HDL}}(\vec{r}) - \Delta \rho_{\text{lamela}}(\vec{r}) - \Delta \rho_{\text{ânion}}(\vec{r}) - \Delta \rho_{\text{cátion}}(\vec{r}) - \Delta \rho_{\text{H}_2\text{O}}(\vec{r}) - \Delta \rho_{\text{H}_2\text{O ao redor do cátion}}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.5})$$

### 4.3 METODOLOGIA PARA OS HDL INTERCALADOS COM HERBICIDAS

Os HDL intercalados com os herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) foram construídos baseados na fórmula química reportada por Lakraimi et al.  $[Zn_{1,9}Al(OH)_{5,8}][Cl_2C_6H_3OCH_2CO_2 \cdot 2,83H_2O]$  (LAKRAIMI, 2000). Todos os modelos foram construídos com a supercélula  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$ , com fração molar 0,33 e politipo  $3R_1$ . As fórmulas químicas dos HDL construídos  $[M_4Al_2(OH)_{12}][Cl_2C_6H_3OCH_2CO_2 \cdot 4H_2O]$  e  $[M_4Al_2(OH)_{12}][ClCH_3C_6H_3OCH_2CO_2 \cdot 4H_2O]$ , que são respectivamente os HDL intercalados com 2,4-D e MCPA, onde M é Mg ou Zn. Para facilitar a comunicação esses HDL serão chamados de [M-Al-2,4D] e [M-Al-MCPA]. A energia de corte utilizada foi de 60 Ry (480 Ry para a densidade) e a amostragem de pontos k utilizada foi  $2 \times 3 \times 2$ .

O cálculo de diferença de densidade eletrônica foi realizado para avaliar as interações entre a lamela moléculas de água e o herbicida intercalado. Cada célula unitária tem dois herbicidas, e eles foram analisados separadamente para verificar se existe alguma interação entre ambos. A equação utilizada para obter o mapa é mostrada a seguir.

$$\Delta(\vec{r})\rho = \Delta\rho_{HDL}(\vec{r}) - \Delta\rho_{lamela}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\hat{a}nion1}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\hat{a}nion2}(\vec{r}) - \Delta\rho_{H_2O}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.6})$$

### 4.4 METODOLOGIA PARA A ANÁLISE DA NATUREZA E ENERGIA DE GAP DE BANDA EM HDL

Os HDL construídos para o estudo do gap de banda foram  $[M_4Al_2(OH)_{12}][CO_3 \cdot 4H_2O]$  e  $[M_2Al(OH)_6][A^- \cdot 2H_2O]$  onde M é Mg ou Zn e  $A^-$  é  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ . Durante o capítulo referente a este tópico, esses HDL serão referenciados por [M-Al-ânion intercalado]. As supercélulas construídas foram  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$  e  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30$  respectivamente. A energia de corte utilizada foi de 50 Ry (400 Ry para a densidade) e a amostragem de pontos k foram  $2 \times 2 \times 2$  para maior célula unitária e  $3 \times 3 \times 3$  para as menores. A otimização de geometria foi feita utilizando pseudopotenciais *ultrasoft* e o funcional GGA/PW91. A correção dos estados de Kohn-Sham feita pelo método GW foi feita utilizando o software BerkeleyGW

(DESLIPPE, 2012) partindo dos cálculos DFT como a densidade inicial. Também foram obtidos energias de gap de banda utilizando o funcional híbrido HSE06 utilizando 25% de troca Hartree-Fock (HEYD, 2003, 2006). Para os cálculos utilizando o programa BerkeleyGW e o funcional HSE06 foram utilizados pseudopotenciais de norma conservada. Nesse caso, a energia de corte para o cálculo com funcional híbrido foi 80 Ry (320 Ry para a densidade).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados produzidos por este trabalho.

### 5.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO FERRO E SEU POTENCIAL USO COMO FERTILIZANTES

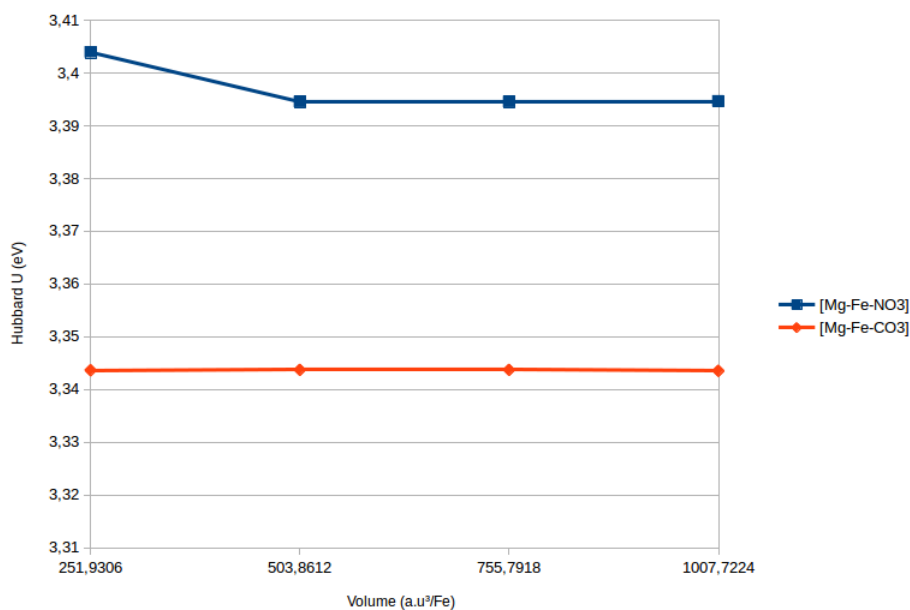
O principal objetivo desse capítulo é investigar através de cálculos *ab initio*, a termodinâmica de troca aniônica para a liberação de  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  por um HDL formado pelos cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com fração molar 0,33, para o uso como fertilizantes. As análises estrutural, termodinâmica e eletrônica foram conduzidas por cálculos de camada fechada, camada aberta e DFT+U, os resultados foram confrontados entre si devido a dificuldade e limitação de cada tipo de cálculo. Foram escolhidos os cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  por também serem nutrientes para as plantas.

#### 5.1.1 Análise estrutural

O valor para o parâmetro de Hubbard utilizado nos cálculos GGA+U foi obtido para as hidrotalcitas  $[\text{Mg-Fe-CO}_3]$  e  $[\text{Mg-Fe-NO}_3]$ . O mesmo valor encontrado para  $[\text{Mg-Fe-CO}_3]$  foi utilizado para a hidrotalcita  $[\text{Mg-Fe-HPO}_4, \text{Na}]$  com o intuito de reduzir os custos computacionais. A Figura 5.1 mostra o comportamento do valor do parâmetro de Hubbard U em relação ao aumento de volume da célula unitária até a sua convergência. Foram utilizados os valores de 3,394 eV para  $[\text{Mg-Fe-NO}_3]$  e de 3,343 eV para  $[\text{Mg-Fe-CO}_3]$  e  $[\text{Mg-Fe-HPO}_4, \text{Na}]$ . Em certos casos, especialmente para simulação de porfirinas de ferro, a correta magnetização não é previsto por vários funcionais (PANCHMATIA, 2008). Entretanto a adição do parâmetro de Hubbard é requerida para contornar esse problema. No caso dos HDL estudados a magnetização para o ferro (III) foi previsto corretamente com um valor de 5 (todos spins da camada d desemparelhados).

O parâmetro de rede simulado para as estruturas é mostrado na Tabela 5.1 os valores calculados para o HDL [Mg-Fe-CO<sub>3</sub>] estão de bom acordo com o experimental. Os erros relativos para o composto contendo carbonato, obtidos pelo cálculo com polarização de spin, foram os menores encontrados. Os parâmetros obtidos através dos cálculos GGA+U foram os com maiores erros (1,29% para os parâmetros *a* e *b* e 1.59% para o parâmetro *c*). Os três métodos apresentaram parâmetros de rede com pequenos erros relativos. Pela tabela 5.1 também notamos que não existe uma grande diferença entre os parâmetros calculados, somente o parâmetro *c* da hidrotalcita [Mg-Fe-NO<sub>3</sub>] apresentou uma variação de 2,42% entre o cálculo GGA spin polarizado e o GGA+U. Com a utilização dos cálculos de polarização de spin e a correção de Hubbard os parâmetros de rede expandiram e conseqüentemente o volume da célula unitária.

Figura 5.1 – Parâmetro de Hubbard U para o átomo de ferro em diferentes volumes de célula unitária.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede calculados para os HDL.

[Mg-Fe-CO <sub>3</sub> ]	GGA	GGA spin polarizado	GGA+U	Experimental <sup>a</sup>
<i>a</i> (Å)	3,07	3,10	3,14	3,10
<i>b</i> (Å)	3,08	3,11	3,14	3,10
<i>c</i> (Å)	22,81	22,82	22,80	23,17
Volume (Å <sup>3</sup> )	186,90	190,38	194,77	192,83
[Mg-Fe-NO <sub>3</sub> ]	GGA	GGA spin polarizado	GGA+U	
<i>a</i> (Å)	3,07	3,07	3,14	-
<i>b</i> (Å)	3,11	3,11	3,18	-
<i>c</i> (Å)	30,06	30,60	29,86	-
Volume (Å <sup>3</sup> )	246,97	251,21	256,84	-
[Mg-Fe-HPO <sub>4</sub> , Na]	GGA	GGA spin polarizado	GGA+U	
<i>a</i> (Å)	3,07	3,14	3,14	-
<i>b</i> (Å)	3,09	3,12	3,15	-
<i>c</i> (Å)	33,11	33,36	33,21	-
Volume (Å <sup>3</sup> )	272,68	284,28	285,00	-

<sup>a</sup>Dados experimentais retirados de (MANOHARA, 2011)

Fonte: Elaborado pelo autor.

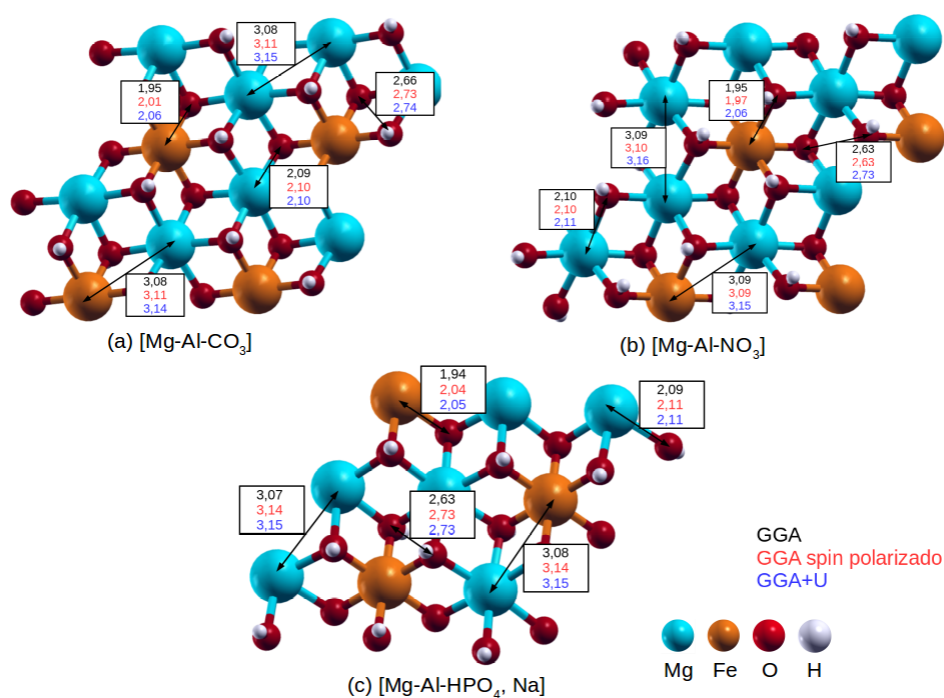
A Figura 5.2 mostra as distâncias interatômicas na lamela das hidrotalcitas. Como mostrado anteriormente os cálculos GGA+U apresentaram os maiores parâmetros de rede devido a correção na repulsão eletrostática dos elétrons fortemente correlacionados. As distâncias interatômicas do conteúdo interlamelar não são alteradas de acordo com o método utilizado. As distâncias de ligação e os ângulos dos ânions intercalados são C-O 1,30 Å e O-C-O 120° para o carbonato, o que concorda com os resultados obtidos por Costa (COSTA, 2011), N-O 1,28 Å e O-N-O 120° para o nitrato e P-O 1,54 Å, P-OH 1,63 Å e O-P-O 109° monohidrogeno fosfato. Entretanto a distância entre o hexahidratado Na<sup>+</sup> e as moléculas água coordenadas variam um pouco. (2,45Å para GGA, 2,52 Å GGA spin polarizado e GGA+U). A distância obtida entre o Na<sup>+</sup> e as moléculas de água estão de acordo com o trabalho de Hashimoto (HASHIMOTO, 1994), uma de suas estruturas otimizadas está coordenada de forma semelhante a encontrada intercalada no HDL. A distância interatômica em Na<sup>+</sup> e as moléculas de água é de 2,411 Å relatada pelos seus cálculos HF/6-31+G(d).



Podemos observar que as distâncias interatômicas apresentadas pela Figura 5.2 não são bastante alteradas de acordo com o método de cálculo. A maior variação é observada entre o oxigênio da hidroxila e entre o cátion ferro e o oxigênio da hidroxila. Esses resultados mostram que a repulsão eletrostática contabilizada pelo cálculo de spin polarizado e a correção de Hubbard acontece localmente ao redor dos átomos de ferro. A análise estrutural conclui que, mesmo com as diferenças encontradas nos cálculos o método GGA é suficiente para uma investigação estrutural devido ao seu baixo custo computacional.

Figura 5.2 – Distâncias interatômicas nas lamelas de HDL com os cálculos GGA, GGA com polarização de spin e GGA+U. (a) [Mg-Fe-CO<sub>3</sub>], (b) [Mg-Fe-NO<sub>3</sub>], (c) [Mg-Fe-HPO<sub>4</sub>, Na].

As distâncias estão mostradas em Å.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.2 Análise eletrônica

A transferência de densidade eletrônica é um interessante e qualitativo estudo para interações intermoleculares. Por exemplo ligações de hidrogênio produzem uma forte

diferença nos arranjos eletrônicos, entretanto interações eletrostáticas induzem uma pequena modificação eletrônica nas espécies carregadas. A diferença de densidade eletrônica foi feita com o intuito de estudar a interação entre ânions, lamela e moléculas de água. Não foram observadas nenhuma diferença entre as isosuperfícies 3D obtidas pelos diferentes métodos de cálculo.

Podemos observar na Figura 5.3 que as interações entre as moléculas de água e os ânions são mais fortes do que os grupamentos hidroxilas e os componentes interlamelares. Em relação aos ânions é observado uma forte interação entre o monohidrogeno fosfato e o carbonato em relação as lamelas. Sun *et al.* (SUN, 2014) e McIntyre *et al.* (MCINTYRE, 2009) relatam uma alta afinidade entre fosfato e lamelas contendo ferro. A transferência de densidade eletrônica dos HDL [Mg-Fe-CO<sub>3</sub>] e [Mg-Fe-NO<sub>3</sub>] estão de acordo com trabalhos publicados com hidrotalcitas de Mg-Al (COSTA, 2010; COSTA, 2012) e com o trabalho experimental de Triantafyllidis *et al.*, (TRIANTAFYLLIDIS, 2010) que mostra uma grande afinidade entre hidrotalcitas de Mg-Fe e carbonato. A transferência de densidade eletrônica do oxigênio das moléculas de água para o cátion sódio também pode ser observada na Figura 5.3 as quais estabilizam a estrutura. Segundo Khaldi *et al.* (KHALDI, 1997) o cátion sódio só é existente na região interlamelar com essas moléculas de água de hidratação. Nessa hidrotalcita também é observada a interação entre o monohidrogeno fosfato e o átomo de sódio hexahidratado. Dessa forma a análise de transferência de densidade eletrônica sugere uma maior dificuldade de liberar o ânion fosfato em relação ao ânion nitrato. As equações a seguir, apresentadas na seção 4.1, foram utilizadas para construir o mapa de diferença de densidade de carga.

$$\Delta\rho_{lamela-interlamela}(\vec{r}) = \Delta\rho_{HDL}(\vec{r}) - \Delta\rho_{lamela}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\hat{a}nion}(\vec{r}) - \Delta\rho_{H_2O}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.1})$$

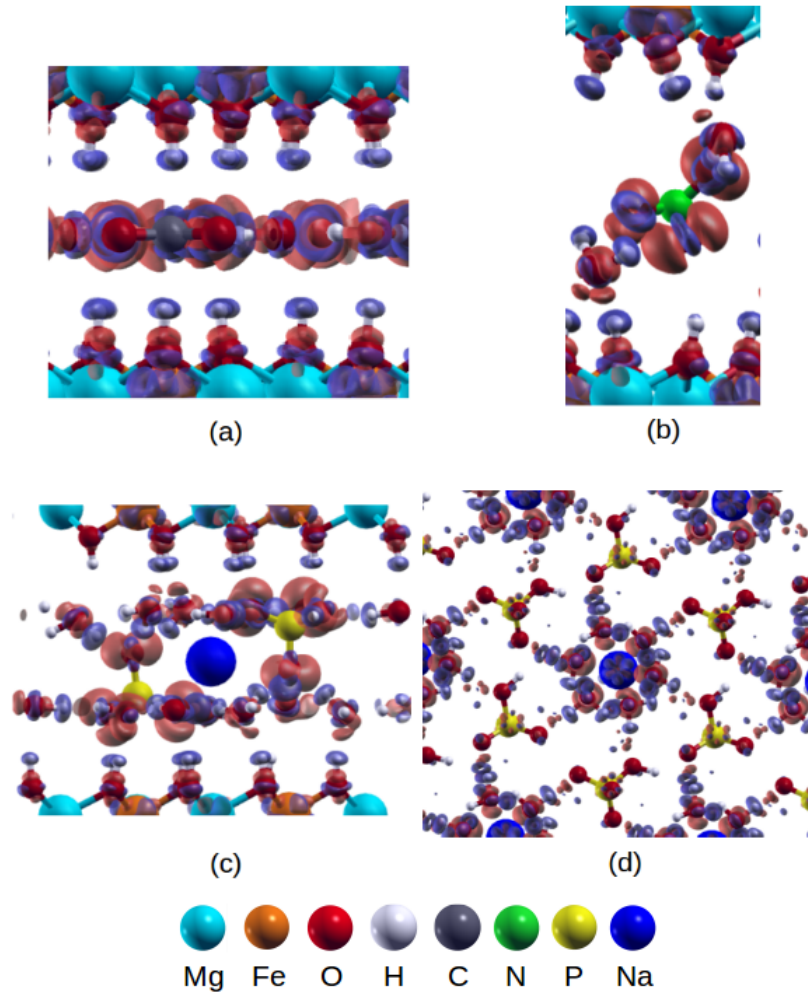
$$\Delta\rho_{lamela-interlamela}(\vec{r}) = \Delta\rho_{HDL}(\vec{r}) - \Delta\rho_{lamela}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\hat{a}nion}(\vec{r}) - \Delta\rho_{Na^+}(\vec{r}) - \Delta\rho_{H_2O}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.2})$$

$$\Delta\rho_{Na^+-H_2O}(\vec{r}) = \Delta\rho_{HDL}(\vec{r}) - \Delta\rho_{HDL \text{ sem } \hat{a}gua \text{ ao redor do } Na^+}(\vec{r}) - \Delta\rho_{H_2O \text{ ao redor do } Na^+}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.3})$$

A densidade de estados total (DOS) e a densidade de estados projetada (pDOS) foram feitas com o objetivo de observar os estados eletrônicos de acordo com cada metodologia de cálculo utilizada. Na literatura encontramos diversos trabalhos envolvendo cálculos de estrutura eletrônica envolvendo hidrotalcitas, que possuem em sua composição, átomos de camada fechada e aberta, e esses trabalhos reproduzem DOS e pDOS das hidrotalcitas como um semicondutor (COSTA, 2011; NANGOI, 2015; DONG, 2015; XU, 2015). Esse comportamento não é observado na Figura 5.4 para os cálculos com polarização de spin os quais apresentam estados metálicos (COCCOCIONE, 2005; HSU, 2010; HSU, 2011).

Os cálculos restritos apresentaram a maior densidade próxima ao nível de Fermi, referente aos átomos de Fe, e esse comportamento não é observado na literatura para os HDL. Para os HDL a maior densidade encontrada próxima ao nível de Fermi está localizada nos ânions intercalados ou nos grupos hidroxila da lamela (XU, 2015; MORAES, 2019). Nessa análise nós consideramos os cálculos GGA+U por reproduzirem o comportamento de semicondutor e reproduzir corretamente a maior densidade próxima ao nível de Fermi. Os sítios mais básicos são aqueles mais próximos do nível de Fermi presente na banda de valência e, os mais ácidos são os níveis mais próximos do nível de Fermi contidos na banda de condução. A análise de pDOS mostrou que os grupos hidroxila presentes na lamela são mais básicos do que os ânions presentes na região interlamelar o que é diferente de trabalhos anteriores (COSTA 2011; NANGOI, 2015). Consequentemente a lamela de  $Mg_2Fe$  é mais suscetível a reações devido à basicidade dos grupos hidroxila.

Figura 5.3 – Diferença de densidade eletrônica de (a) [Mg-Fe-CO<sub>3</sub>], (b) [Mg-Fe-NO<sub>3</sub>], (c) [Mg-Fe-HPO<sub>4</sub>, Na], (d) sódio hexahidratado presente na região interlamelar do HDL [Mg-Fe-HPO<sub>4</sub>, Na] com o ânion HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, usando cálculos GGA. A região azul representa um decréscimo na densidade eletrônica e o vermelho um aumento. A superfície de isodensidade é de 0,006 elétrons/Bohr<sup>3</sup>. A Equação 4.1 foi utilizada para as figuras (a) e (b), Equação 4.2 para a figura (c) e a Equação 4.3 para a figura (d).



Fonte: Elaborado pelo autor.

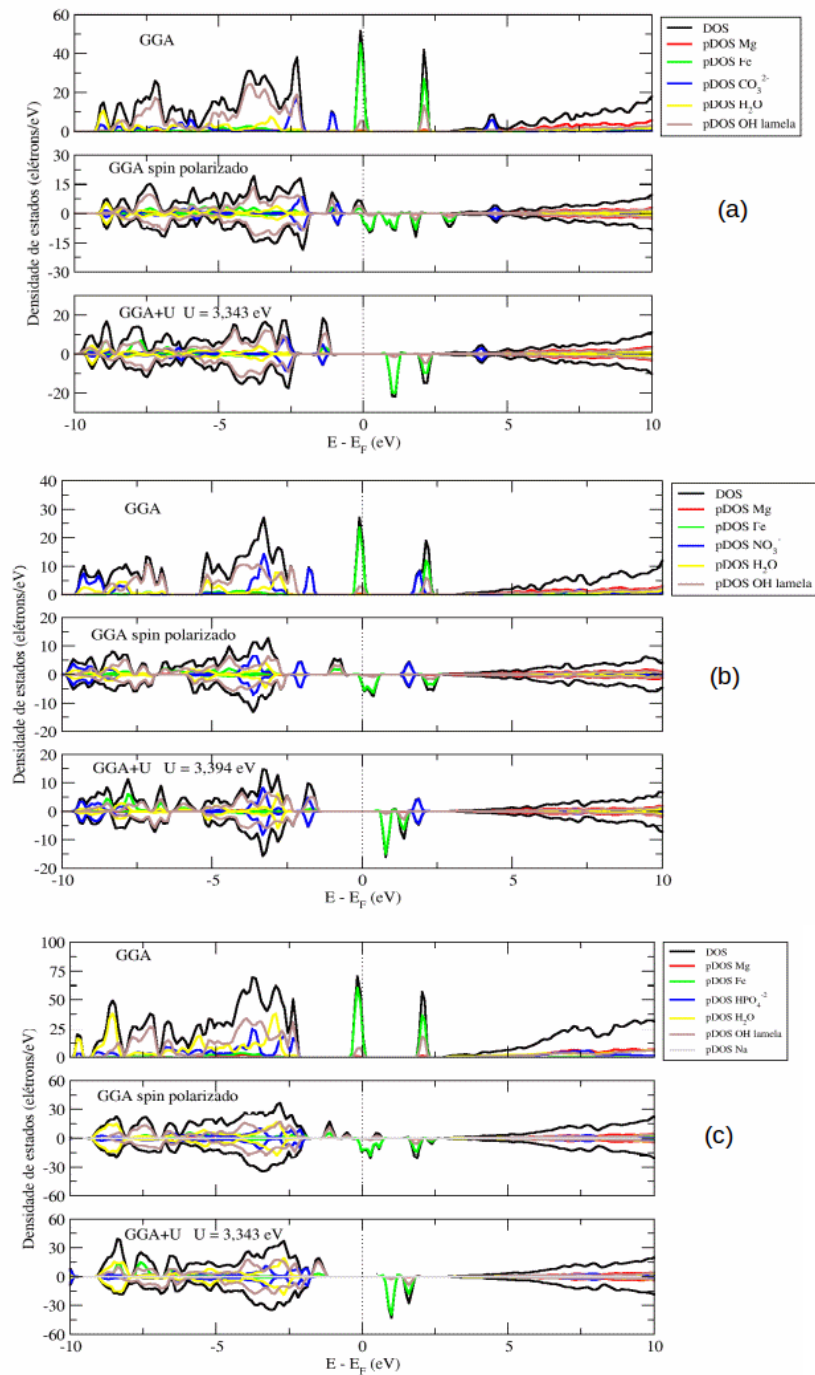
A análise das cargas de Bader foram realizadas para a distribuição de carga atômica na estrutura do HDL com os diferentes métodos. A média das cargas de Bader podem ser vistas na Figura 5.5. As cargas na região interlamelar não são alteradas com as diferentes metodologias, mas a carga da lamela é afetada pela presença dos átomos de ferro. A carga dos

átomos de ferro é aumentada com a polarização de spin e com a correção de Hubbard. Os átomos de oxigênio presente na lamela compensam esse aumento de carga, ou seja, a carga dos átomos é diminuída. A maior mudança na carga acontece com o uso da polarização de spin, inserindo a correção de Hubbard a mudança é pequena, comparando-se com o efeito da polarização de spin.

As cargas de Bader (BADER, 1990) para os ânions presentes na região interlamelar apresentam a seguinte ordem de carga  $\text{CO}_3^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{NO}_3^-$  com as seguintes cargas  $-1,51 e$ ,  $-1,34 e$ ,  $-0,84 e$  respectivamente. O ânion carbonato tem alta capacidade de doar elétrons concordando com os resultados de pDOS. Esses resultados também estão de acordo com a transferência de densidade eletrônica a qual mostra a interação dos ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  com a lamela. Essa análise indica que o ânion carbonato é mais estável na região interlamelar comparando-se com o nitrato e o monohidrogeno fosfato. Li *et al.* (LI, 2006) mostrou em seu trabalho que as energias de ligação dos HDL são altamente influenciadas por interações eletrostáticas entre os ânions e a lamela. Dessa forma a seletividade do ânion geralmente está associada ao tamanho do ânion de entrada, a orientação do intercalado, o raio iônico e a carga do ânion (BADREDDINE, 1999; DEL ARCO, 2000). Assim a análise eletrônica indica a seguinte ordem de afinidade iônica  $\text{NO}_3^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$  para esses HDL.

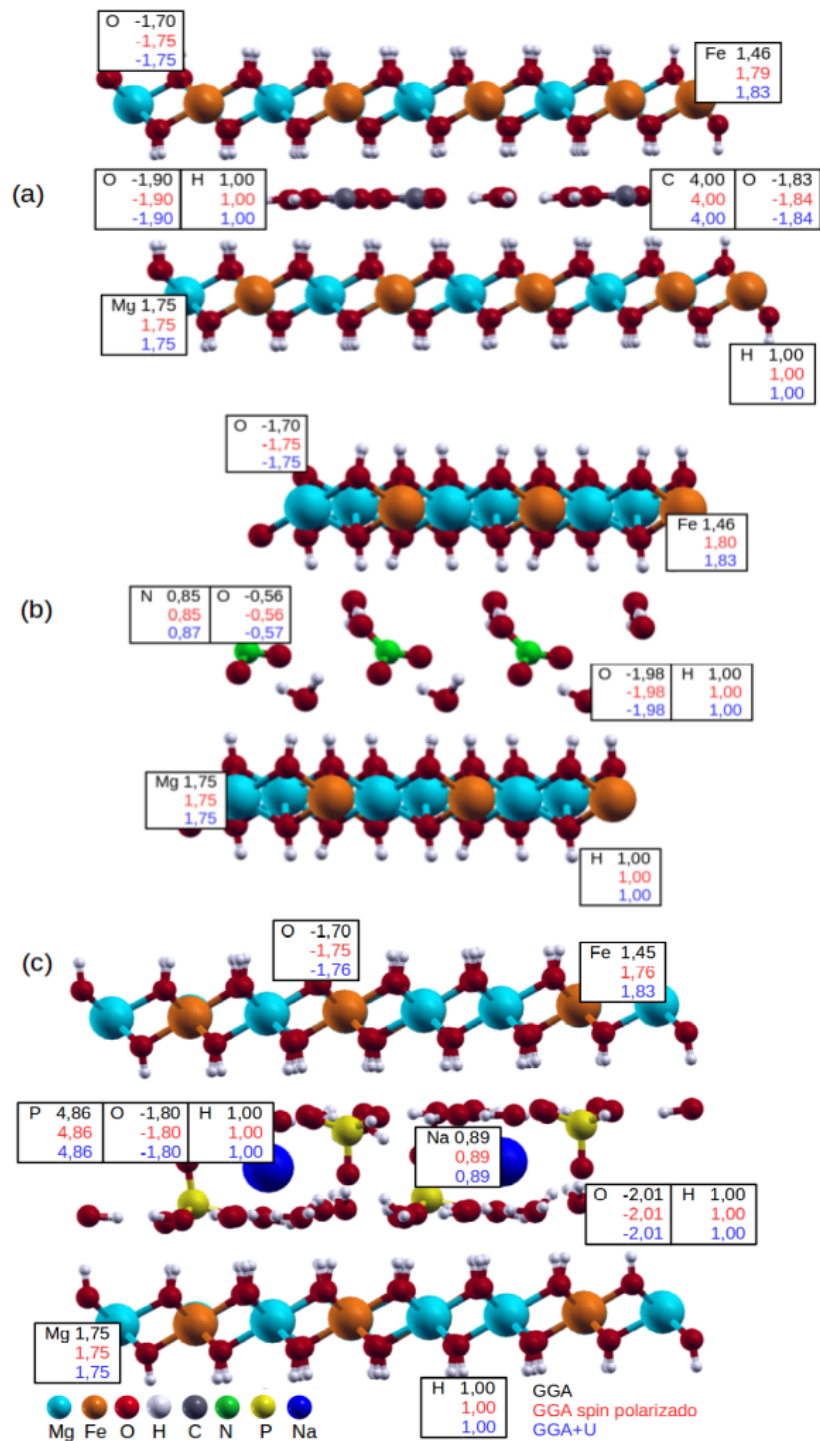
Os cálculos de diferença de densidade de carga, DOS e cargas de Bader, discutidos até o momento mostram que somente os estados eletrônicos são fortemente afetados pela correção de Hubbard, o que leva a uma diferente estrutura eletrônica. Nenhuma diferença foi observada para o mapa de diferença de densidade de carga com o uso dos diferentes métodos. No caso dos cálculos de DOS e pDOS somente com a inserção do parâmetro de Hubbard é possível reproduzir o comportamento de um semiconductor. Esses cálculos sugerem que o ânion  $\text{NO}_3^-$  tem uma maior capacidade de troca com o  $\text{CO}_3^{2-}$  do que  $\text{HPO}_4^{2-}$ , uma vez que o  $\text{CO}_3^{2-}$  é melhor estabilizado que na região interlamelar.

Figura 5.4 – Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS) para (a) [Mg-Fe-CO<sub>3</sub>], (b) [Mg-Fe-NO<sub>3</sub>], (c) [Mg-Fe-HPO<sub>4</sub>, Na] usando cálculos GGA, GGA com polarização de spin e GGA+U. O nível de energia de Fermi foi colocado em zero.



Fonte: Elaborado pelo autor.

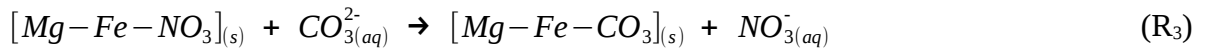
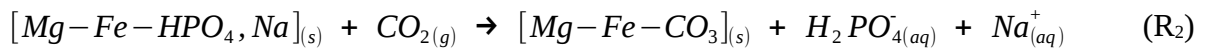
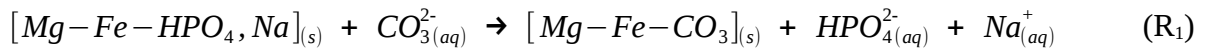
Figura 5.5 – Cargas de Bader para os HDL (a) [Mg-Fe-CO<sub>3</sub>], (b) [Mg-Fe-NO<sub>3</sub>], (c) [Mg-Fe-HPO<sub>4</sub>, Na] usando cálculos GGA, GGA com polarização de spin e GGA+U.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.3 Estudo termodinâmico das reações de troca aniônica

A variação da energia livre de Gibbs, entalpia e o termo TΔS são mostrados na Tabela 5.2. Para a termodinâmica de troca aniônica envolvendo os cálculos GGA+U, foram utilizados somente a energia eletrônica obtida por essa metodologia. Deste modo os termos TΔS,  $E_{ZPE}$  e  $E_{vib}(T)$  são os mesmos utilizados nos cálculos com polarização de spin como foi feito por Saqlain *et al.* (SAQLAIN, 2015), pois a versão do Quantum Espresso utilizada não faz cálculos de frequência utilizando DFT+U. As reações R<sub>1</sub> e R<sub>3</sub> são com troca direta por CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, enquanto as reações R<sub>2</sub> e R<sub>4</sub> acontecem a partir de CO<sub>2</sub>, essas reações são exibidas a seguir:



A espontaneidade da reação de acordo com o método de cálculo utilizado só é alterada na reação R<sub>2</sub>. Como pode ser observado na Tabela 5.2 os potenciais termodinâmicos dos cálculos GGA para as reações R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são bastante diferentes dos cálculos com polarização de spin e correção de Hubbard. O valor de ΔG para essas reações está superestimado em módulo pelo fato que as reações envolvendo HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tendem a ser menos energeticamente favoráveis do que reações com NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Não é esperado um ΔG de troca aniônica mais favorável para HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> do que NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pois o ânion HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> é um dos ânions divalentes mais competitivos para reações de troca aniônica (GOH, 2008). Entretanto os resultados envolvendo os cálculos com polarização de spin e GGA+U estão de acordo com a análise de diferença de densidade de carga na qual observamos uma forte transferência de carga entre o ânion HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e a lamela composta por Fe<sup>3+</sup> (SUN, 2014; MCINTYRE, 2009) em comparação com o ânion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Podemos observar que a energia livre de Gibbs para reações R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> aumentam cerca de 124 kJ mol<sup>-1</sup> do cálculo GGA para o cálculo com polarização de spin. A energia livre de Gibbs decresce cerca de 11 kJ mol<sup>-1</sup> do cálculo GGA com polarização de spin para o



GGA+U. No caso das reações R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> a diferença entre GGA e GGA com polarização de spin é cerca de 15 kJ mol<sup>-1</sup> e para GGA com polarização de spin e GGA+U temos um acréscimo de 20 kJ mol<sup>-1</sup>. Os valores na Tabela 5.2 sugerem que as principais diferenças entre  $\Delta\rho_{lamela-interlamela}(\vec{r})$  dos ânions HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> indica uma desigualdade na energia eletrônica devida a contribuição da polarização de spin. Leitão *et al.* (LEITÃO, 2000) mostrou que a contribuição da polarização de spin pode agir em cada camada contribuindo em longo alcance.

As reações de troca aniônica feitas diretamente com carbonato são mais espontâneas do que com o carbonato gerado *in situ* a partir do dióxido de carbono atmosférico. Li *et al.* (LI, 2006) a partir de cálculos de dinâmica molecular para uma hidrotalcita de Ni-Al contendo o ânion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> tem uma maior energia de ligação enquanto que o hidróxido duplo lamelar contendo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> tem a menor energia de ligação o qual corrobora nossos resultados. As conclusões feitas até o momento são baseadas nas propriedades termodinâmicas calculadas, entretanto os potenciais químicos envolvendo uma reação e a seletividade dos ânions têm a sua parcela de contribuição. Na literatura, é demonstrado experimentalmente uma ordem de afinidade entre os ânions e a lamela, que é dada da seguinte forma, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> < OH<sup>-</sup> < F<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (MIYATA, 1983). Thomas *et al.* (THOMAS, 2011) relata que quanto mais hidratado o ânion mais difícil é sua mobilidade. Entretanto quanto maior o raio atômico menor é a energia de hidratação e conseqüentemente é mais fácil a realização da troca.

A variação do  $\Delta ZPE$  nessas reações também pode ser observado pela Tabela 5.2. Os Valores de  $\Delta ZPE$  são particularmente relevantes para os valores de  $\Delta H$  para as reações R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> devido a sua alta contribuição. Entretanto para as reações R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> o  $\Delta ZPE$  apresentou uma menor contribuição.

Os HDL mostraram-se promissores para o uso como fertilizantes devido ao sentido termodinâmico das reações propostas, sendo que a troca direta por carbonato é energeticamente mais favorável. Os diferentes tipos de cálculos, GGA, GGA com polarização de spin e GGA+U foram feitos com o objetivo de comparação entre as metodologias. As estruturas otimizadas se mostraram um bom acordo para todas as metodologias. Os cálculos GGA+U apresentaram parâmetros de rede um pouco maiores que os demais, mas os erros podem ser negligenciados. O ânion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> é o que interage mais fortemente com a lamela. A

aproximação GGA+U pode prever corretamente tanto o comportamento de semicondutor desses HDL quanto a densidade mais próxima do nível de Fermi.

Tabela 5.2 – Potenciais termodinâmicos para as reações de troca aniônica nos HDL em 298,15 K. (kJ mol<sup>-1</sup>).

R <sub>1</sub>	ΔG	ΔH	TΔS	ΔE <sub>el</sub>	ΔZPE
GGA	-183,83	-216,89	-36,06	456,95	-38,20
GGA spin polarizado	-59,16	-96,98	-37,82	575,11	-34,32
GGA+U	-70,36	-108,18	-37,82	563,91	
R <sub>2</sub>	ΔG	ΔH	TΔS	ΔE <sub>el</sub>	ΔZPE
GGA	-68,04	-177,63	-109,59	822,65	-40,65
GGA spin polarizado	56,62	-57,47	-114,34	940,81	-36,78
GGA+U	45,42	-68,92	-114,34	929,61	
R <sub>3</sub>	ΔG	ΔH	TΔS	ΔE <sub>el</sub>	ΔZPE
GGA	-130,92	-134,29	-3,36	-240,03	-4,69
GGA spin polarizado	-145,04	-150,99	-5,95	-255,50	-6,05
GGA+U	-125,07	-131,02	-5,95	-235,53	
R <sub>4</sub>	ΔG	ΔH	TΔS	ΔE <sub>el</sub>	ΔZPE
GGA	-52,43	-153,15	-100,72	54,05	4,54
GGA spin polarizado	-66,54	-169,85	-103,31	38,58	3,18
GGA+U	-46,58	-149,89	-103,31	58,55	

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.2 INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL, ESTABILIDADE TERMODINÂMICA, DESIDRATAÇÃO E TROCA ANIÔNICA DE HDL Mg-Al-HPO<sub>4</sub>

O principal objetivo desse capítulo é investigar, utilizando a teoria do funcional da densidade, a região interlamelar de um HDL intercalado com HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e elucidar como a orientação do ânion intercalado afeta o espaçamento basal. Foi modelado um HDL com os cátions Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> com fração molar 0,33, essa sendo a fração molar onde a intercalação de fosfato é facilitada através de troca aniônica (EVERAERT, 2016). A simulação da termodinâmica da estabilidade, troca aniônica e desidratação do hidróxido duplos lamelar intercalado com fosfato também é objetivo desse capítulo.

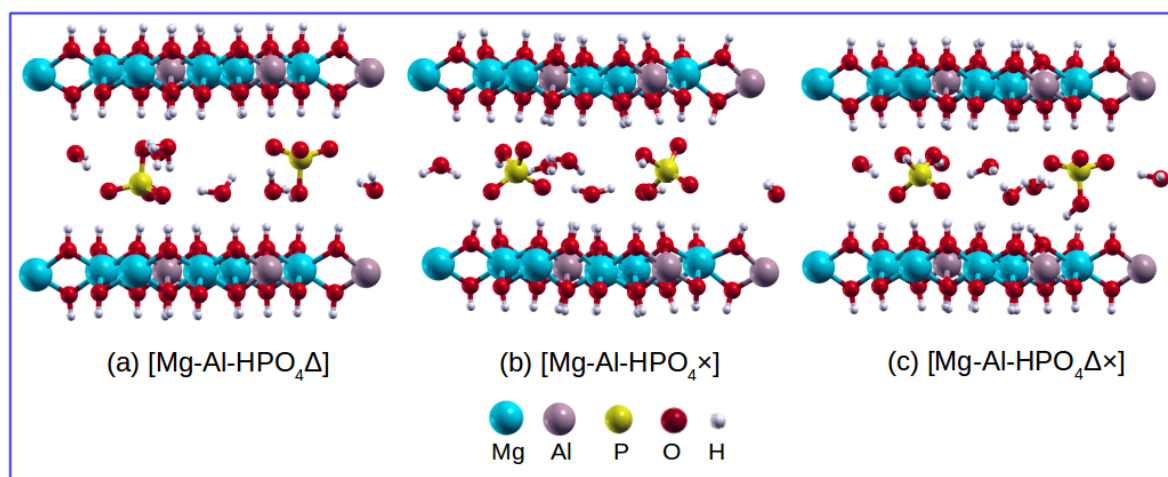
### 5.2.1 Análise estrutural

A síntese de HDL intercalado com fosfato por coprecipitação é um grande desafio (BENÍCIO, 2017). Por essa razão muitos trabalhos que utilizam a síntese por troca aniônica são encontrados na literatura. Devido a dificuldade desse método de síntese são encontrados diversos valores para o espaçamento basal desses HDL. Por exemplo, Everaert *et al.* (2016) sintetizou um HDL de Mg-Al contendo  $\text{HPO}_4^{2-}$  e obteve o espaçamento basal de 8,39 Å, enquanto Benício *et al.* (2017) encontrou um espaçamento basal de 10,11 Å. Para HDL de Zn-Al, Badredine e colaboradores (1999) sintetizaram uma série de materiais intercalados com fosfatos e encontrou um espaçamento basal de 10,63 Å. Em um outro caso foi feita adsorção de fosfato por HDL de Ni-Al preparados por diferentes rotas sintéticas, a reflexão obtida por difração de raios X mostraram espaçamento basal variando de 8,4 a 10,1 Å (KOILRAJ, 2013).

Foram construídos três modelos para o HDL intercalado com  $\text{HPO}_4^{2-}$  onde a diferença está na orientação do ânion. A primeira se dá pela face e vértice do ânion interagindo com as lamelas, uma segunda com as arestas interagindo com ambas lamelas e por último um dos ânions interagindo pela face e vértice e um segundo ânion pelos vértices como pode ser visto pela Figura 5.6. Esses modelos descritos serão chamados respectivamente por  $[\text{Mg-Al-HPO}_4\Delta]$ ,  $[\text{Mg-Al-HPO}_4\times]$  e  $[\text{Mg-Al-HPO}_4\Delta\times]$ .

O Espaçamento basal e a energia eletrônica DFT obtida para os HDL estudados estão representados na Tabela 5.3, onde a estrutura mais estável é a  $[\text{Mg-Al-HPO}_4\times]$  e sua energia eletrônica foi colocada como zero. A energia eletrônica total para as estruturas,  $[\text{Mg-Al-HPO}_4\Delta]$  e  $[\text{Mg-Al-HPO}_4\Delta\times]$  foram 18,58 e 6,59  $\text{kJ mol}^{-1}$  maiores que a energia da estrutura  $[\text{Mg-Al-HPO}_4\times]$ , respectivamente. Foi encontrado um intervalo de 8,71 a 9,22 Å para o espaçamento basal, mostrando que a mudança na forma em que o ânion está intercalado afeta notavelmente o espaçamento basal. Os espaçamentos basais calculados, estão dentro do intervalo relatado pelos experimentos mostrados anteriormente. Como podemos ver na Tabela 5.4 as distâncias de ligação e ângulos são bastante similares para todas as orientações testadas, não afetando a geometria do ânion  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Figura 5.6 – Modelos otimizados dos HDL com diferentes orientações para o ânion fosfato, a) face e vértice do ânion interagindo com as lamelas, b) arestas interagindo com ambas lamelas e c) um dos ânions interagindo pela face e vértice e um segundo ânion interagindo pelas arestas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.3 – Espaçamento basal calculado e energia eletrônica para os HDL com  $\text{HPO}_4^{2-}$  intercalado. A energia eletrônica para a estrutura mais estável foi determinada como zero e todos valores correspondem a fórmula química  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{HPO}_4)_{0,5} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .

HDL	Espaçamento Basal (Å)	Energia eletrônica ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
[Mg-Al- $\text{HPO}_4\Delta$ ]	9,22	18,58
[Mg-Al- $\text{HPO}_4\times$ ]	8,82	0,00
[Mg-Al- $\text{HPO}_4\Delta\times$ ]	8,71	6,59

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.4 – Média das distâncias e ângulos das diferentes orientações para o ânion  $\text{HPO}_4^{2-}$  intercalado.

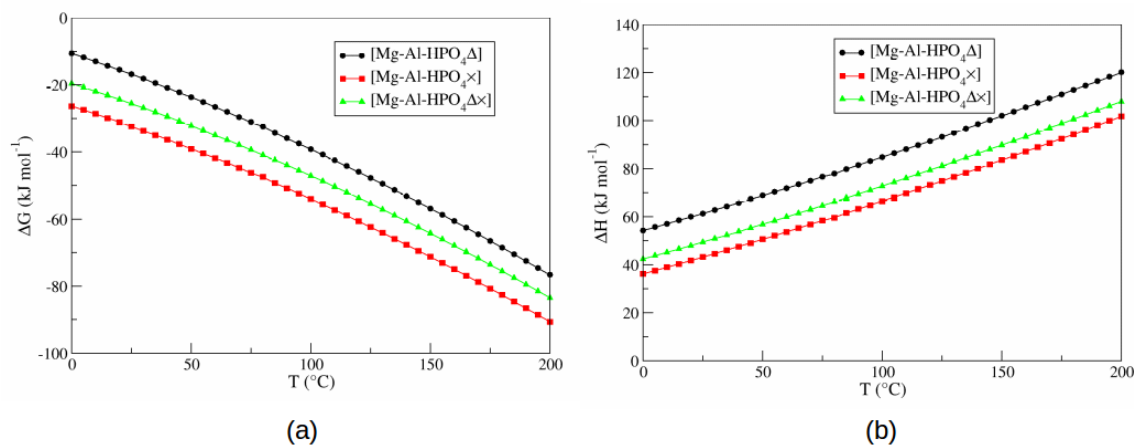
Ligação/Ângulo	[Mg-Al- $\text{HPO}_4\Delta$ ]	[Mg-Al- $\text{HPO}_4\times$ ]	[Mg-Al- $\text{HPO}_4\Delta\times$ ]
P-O (Å)	1,54	1,55	1,55, 1,54
P-OH (Å)	1,64	1,64	1,63, 1,64
O-P-O (°)	112,94	113,10	112,85, 113,14
O-P-OH (°)	105,71	105,54	105,79, 105,47

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação as interações entre a lamela e os ânions, as ligações de hidrogênio tem uma grande contribuição nesse tipo de material. As ligações de hidrogênio podem ser classificadas de acordo com as seguintes categorias: ligações de hidrogênio fortes, moderadas e fracas. O intervalo de distância para esses três tipos de classificação (O...H) é 1,2-1,5 Å, 1,5-2,2 Å e 2,2-3,2 Å respectivamente (STEED, 2007). A distância das ligações de hidrogênio entre a lamela, os ânions e as moléculas de água para as estruturas estudadas são: H(lamela)...O(P) 1,70-1,84 Å e H(lamela)...O(H<sub>2</sub>O) 1,76-2,00 Å. As ligações de hidrogênio entre a lamela de hidróxido e os ânions são classificadas como moderadas. A Figura 5.6 também mostra o efeito dessa interação moderada das ligações de hidrogênio, em que os grupos hidroxila da lamela são orientados para as moléculas de água e os ânions. As distorções nas lamelas causadas pelas diferentes orientações do ânion intercalado e as cadeias de ligações de hidrogênio, também contribuem para a diferença no espaçamento basal.

Cálculos de fônons foram feitos, para avaliar se as estruturas otimizadas estão em pontos de mínimo na superfície de energia potencial. As frequências vibracionais das estruturas foram utilizadas para a construção de um espectro de absorção na região do infravermelho simulado e obtenção da energia livre de Gibbs e entalpia das estruturas. A Figura 5.7 mostra o incremento de  $\Delta G$  e  $\Delta H$  para as estruturas. Como podemos ver [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>×] é a estrutura mais estável em toda a faixa de temperatura estudada, demonstrando que a contribuição vibracional para os potenciais termodinâmicos não alteram a estabilidade das orientações. Podemos dizer então que todas essas orientações do ânion podem ser acessadas experimentalmente, desde que a diferença da energia livre de Gibbs do mais estável para o menos estável é por volta de 18 kJ mol<sup>-1</sup>. Portanto, diferentes rotas sintéticas, poderiam levar para diferentes orientações da região interlamelar. A respeito dos valores de espaçamento basal relatados experimentalmente, a contaminação dos HDL por carbonato é muito comum, podendo ser originado por causa dos sais precursores ou dióxido de carbono atmosférico, podendo ser um dos motivos de serem encontrados diferentes valores para espaçamento basal em HDL intercalados com fosfato (ZHANG, 2004). Mesmo assim é razoável dizer, por esses dados termodinâmicos que essas diferentes orientações induzem a mudanças nos valores experimentais de espaçamento basal.

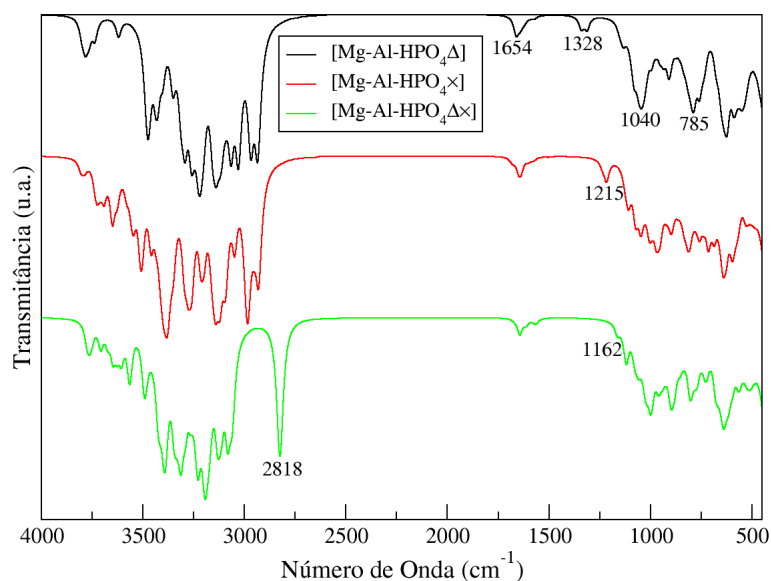
Figura 5.7 – Incrementos de temperatura para a) energia livre de Gibbs b) entalpia para as estruturas [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ], [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>×] e [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ×] com fórmula molecular



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 5.8 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho simulado. O espectro mostra bandas na região entre 2935 e 3780 cm<sup>-1</sup> assinaladas como estiramento de OH das moléculas de água e dos grupos hidroxila das lamelas. Próxima a essa região, 2818 cm<sup>-1</sup>, para o HDL [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ×] também foi verificado o estiramento OH para o ânion HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. A banda em 1654 cm<sup>-1</sup> é relacionada a deformação angular das moléculas de água intercaladas. Para os HDL [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ], [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>×] e [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ×] as bandas de absorção em 1328, 1215 e 1162 cm<sup>-1</sup> respectivamente não assinaladas como a deformação no plano do OH do ânion intercalado. A banda em 1040 cm<sup>-1</sup> relacionada ao modo ν<sub>3</sub> do estiramento antisimétrico do HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, também foi observado, e está de acordo com o valor experimental (FROST, 2013). As bandas relacionadas ao estiramento P-OH aparecem em 785 cm<sup>-1</sup> e a região em torno de 600 cm<sup>-1</sup> são assinaladas como o estiramento Al/Mg-OH da lamela do HDL estando de acordo com os dados experimentais relatados na literatura (BENÍCIO, 2017).

Figura 5.8 – Espectro de absorção na região do infravermelho simulado para as estruturas [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ], [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>×] e [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ×].



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.2 Análise eletrônica

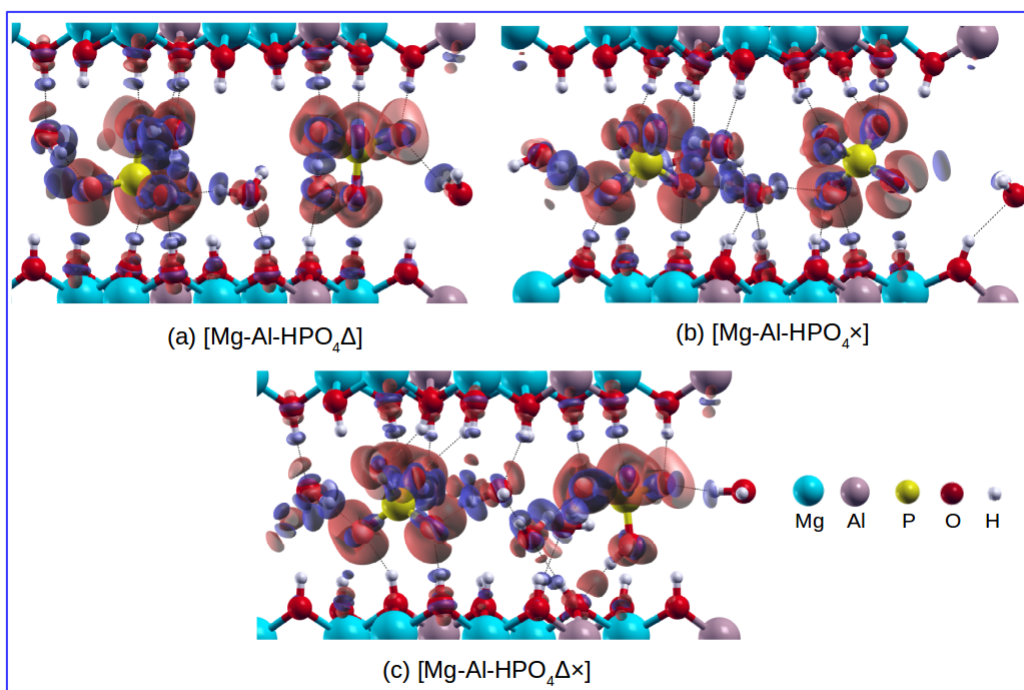
O cálculo de diferença de densidade eletrônica foi construído para os HDL de forma a estudar as interações intermoleculares entre as lamelas e a região interlamelar. Esta é um interessante e qualitativa análise, desde que as ligações de hidrogênio produzem notáveis diferenças no rearranjo eletrônico. A Figura 5.9 representa o mapa de diferença de densidade de carga que foi construído utilizando a equação 4.4.

$$\Delta\rho_{\text{lamela-interlamela}}(\vec{r}) = \Delta\rho_{\text{HDL}}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\text{lamela}}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\text{ânions}}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.4})$$

As interações entre os ânions e a lamela é mais forte que a interação das moléculas de água com a lamela. Alguns grupamentos hidroxila deformam seus ângulos de forma a interagir mais com as moléculas de água e os ânions. Esse fato pode ser evidenciado pelas linhas pontilhadas que representam visualmente as ligações de hidrogênio. As interações na região interlamelar (ânion/água e água/água) são estabilizadas pela cadeia de ligações de

hidrogênio presente na região interlamelar, como pode ser visto pela Figura 5.9. Esse tipo de interação nos HDL já foram vistos em trabalhos anteriores (COSTA, 2010; COSTA, 2012; MORAES, 2016).

Figura 5.9 – Diferença de densidade eletrônica de a) [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ], b) [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>×] e c) [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ×]. A região azul representa uma diminuição na densidade de carga enquanto que a região vermelha representa um aumento na densidade. O corte na superfície de isodensidade foi de 0,004 elétrons/Bohr<sup>3</sup>.



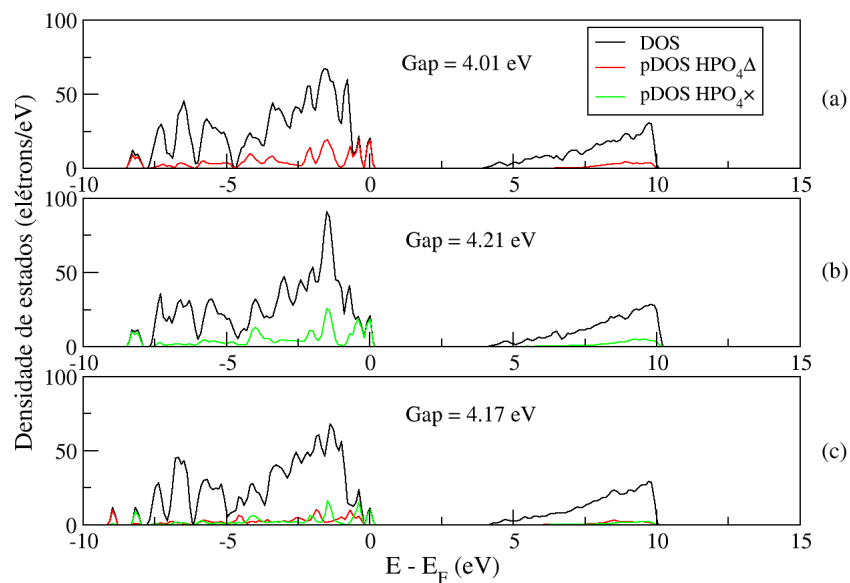
Fonte: Elaborado pelo autor.

A densidade de estados (DOS) e a densidade de estados projetada (pDOS) também foram calculadas para analisar o padrão dos estados eletrônicos com respeito as diferentes orientações do ânion intercalado. O principal objetivo dessa análise é identificar a basicidade dos ânions. A Figura 5.10 mostra o pDOS do HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> intercalado. As estruturas [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ] e [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>×] não mostraram nenhuma diferença quanto a basicidade de cada um dos ânions fosfato intercalados, dessa forma foi mostrada a soma dessas densidades. No caso de [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ×] o ânion que tem as arestas interagentes a ambas lamelas é mais básico que o outro que interage com as lamelas pela face e o vértice. A energia dos *gaps* de



banda também são mostrados pela Figura 5.10 onde que o HDL [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>×] tem o maior valor de *gap* (4.21 eV) e o menor valor encontrado foi de 4.01 eV para o HDL [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ]. O HDL com cada ânion HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em uma orientação diferente foi encontrado um *gap* intermediário (4.17 eV) em relação as outras estruturas.

Figura 5.10 – Densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS) a) [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ], b) [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>×] e c) [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ×]. O nível de Fermi foi colocado em zero.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O cálculo das cargas Bader (BADER, 1990) foram realizados para verificar a distribuição de carga nas estruturas dos HDL e comparar se existe alguma diferença na carga do ânion intercalado devido a sua orientação. As cargas de Bader são mostradas pela Tabela 5.5. A carga calculada para o ânion monohidrogeno fosfato é a mesma para ambos os ânions que estão na mesma orientação. Os ânions na estrutura [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ] apresentaram a carga de Bader no valor de -1,58 *e* e esse mesmo valor também foi observado para a estrutura [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>×]. Por outro lado para a estrutura [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>Δ×] as cargas calculadas foram diferentes para cada orientação. A carga para a orientação do ânion em que as arestas interagem com ambas as lamelas (×) foi de -1,59 *e* enquanto para a orientação onde a face e o vértice interagem com as lamelas (Δ) foi de -1,54 *e*. Contudo mesmo que essa diferença seja

pequena, corrobora com a análise de pDOS, pois o fosfato com orientação  $\times$  é mais básico e tem uma menor carga que a outra orientação ( $\Delta$ ) para esse HDL.

De acordo com os cálculos apresentados até o momento, mostram que a orientação do ânion monohidrogeno fosfato afeta a estrutura eletrônica e esse efeito é facilmente observado quando os dois tipos de orientações do ânion coexistem na mesma estrutura.

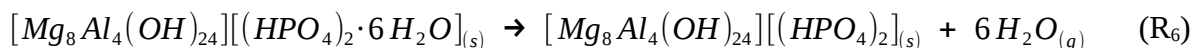
Tabela 5.5 – Cargas de Bader para os HDL intercalados com  $\text{HPO}_4^{2-}$  (e).

	[Mg-Al- $\text{HPO}_4\Delta$ ]	[Mg-Al- $\text{HPO}_4\times$ ]	[Mg-Al- $\text{HPO}_4\Delta\times$ ]
Mg	1,75	1,75	1,75
Al	3,00	3,00	3,00
$\text{HPO}_4\Delta$	-1,58, -1,58	-	-1,54
$\text{HPO}_4\times$	-	-1,58, -1,58	-1,59
O (lamela)	-1,95	-1,95	-1,95
H (lamela)	1,00	1,00	1,00
O ( $\text{H}_2\text{O}$ )	-2,00	-2,00	-2,01
H ( $\text{H}_2\text{O}$ )	1,00	1,00	1,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.2.3 Estudo termodinâmico do processo de desidratação

Os potenciais termodinâmicos para o processo de desidratação foram calculados somente para o HDL [Mg-Al- $\text{HPO}_4\times$ ], pois essa foi a estrutura mais estável encontrada. A reação química para o processo de desidratação é descrito pela reação  $R_6$ .

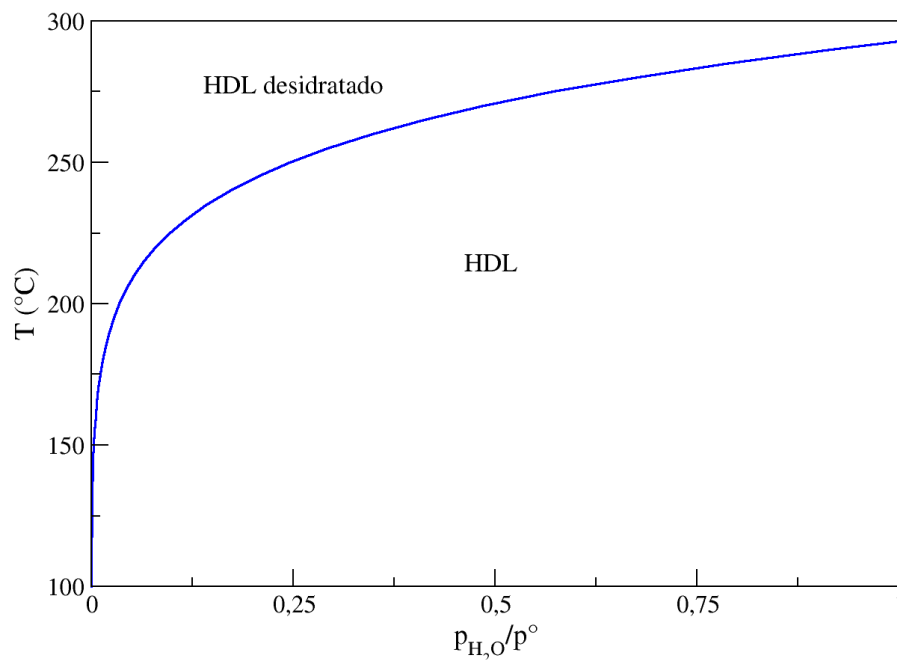


O processo de desidratação foi investigado para várias temperaturas e pressões parciais de água, assim foi construído um diagrama de fase pressão-temperatura da energia livre de Gibbs ( $\Delta G(T, p_{\text{água}}/p^\circ) = 0$ ). A linha azul na Figura 5.11 representa  $\Delta G(T, p_{\text{água}}/p^\circ) = 0$ . O diagrama de fases separa os pontos onde o HDL hidratado é mais estável, abaixo da linha

azul, e onde a desidratação é mais favorável de acontecer, acima da linha azul. O requerimento para a espontaneidade é a energia livre de Gibbs negativa.

O diagrama de fase Figura 5.11 indica que a pressão parcial de água influencia na perda de água da região interlamelar. Quanto maior é a pressão parcial de água maior é a temperatura para um processo espontâneo. Benício e colaboradores (BENÍCIO, 2017) mostraram por análise termogravimétrica que a liberação das moléculas de água intercaladas ocorrem entre 136 a 250 °C. A menor temperatura para o mínimo de pressão parcial de água calculada foi de 144 °C enquanto que a maior temperatura no máximo de pressão parcial de água foi de 292 °C. O diagrama de fase mostra que a umidade tem uma grande influência na remoção das moléculas de água da região interlamelar nesse HDL. Entretanto para montimorillonita sódica o processo de desidratação, a partir de um limite de temperatura, passa a ser constante, não tendo influência da pressão parcial de água (FONSECA, 2017). Devido a alta faixa de temperatura, é esperado que o HDL se mantenha hidratado durante o processo de liberação de fosfato. A alta temperatura pode ser atribuída devido as fortes ligações de hidrogênio presente na região interlamelar.

Figura 5.11 – Diagrama de fase  $\Delta G(T, p_{\text{água}}/p^{\circ}) = 0$  para o processo de desidratação para HDL intercalado com  $\text{HPO}_4^{2-}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.2.4 Estudo termodinâmico da reação de troca aniônica

Para a reação de troca aniônica por carbonato também foi utilizado o HDL [Mg-Al-HPO<sub>4</sub>×] por ser a estrutura mais estável. Os principais potenciais termodinâmicos para a reação de troca aniônica são -259,40, -292,60, -33,20 e 7,43 kJ mol<sup>-1</sup> para  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $T\Delta S$ ,  $\Delta ZPE$ . A reação é termodinamicamente favorável como mostrada no capítulo anterior para o HDL de MgFe. Para o HDL de MgAl a reação foi mais espontânea, mas a entropia contribui menos. A lamela contendo ferro tem uma maior interação com o ânion HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (MCINTYRE, 2009; SUN, 2014), além também da presença do cátion sódio que a liberação do ânion é dificultada por interações eletrostáticas. É importante destacar que a previsão feita só leva em consideração as contribuições termodinâmicas. Como já citado anteriormente um ânion altamente hidratado tem sua mobilidade dificultada, entretanto quando maior o raio atômico, menor é a energia de hidratação e conseqüentemente é mais fácil a realização da troca (THOMAS, 2011). A composição lamelar também é um fator que deve ser levado em conta para a liberação de fosfato.

Os cálculos DFT mostraram que o espaçamento basal dos HDL é alterado de acordo com a orientação do ânion monohidrogeno fosfato, entretanto os comprimentos de ângulos de ligação não sofrem alterações relevantes. As interações observadas para a região interlamelar são similares. Foi observada uma diferença na densidade de estados e carga de Bader, no monohidrogeno fosfato intercalado no HDL em que as duas possíveis orientações para o ânion intercalado estão presentes. O diagrama de fase para o processo de desidratação do HDL mostrou que a pressão de vapor de água influencia no processo de desidratação. A termodinâmica da reação de troca aniônica de fosfato por carbonato foi espontânea evidenciando, que a liberação do nutriente é termodinamicamente favorável.

### 5.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COM CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA

Neste capítulo procurou-se estudar a estrutura eletrônica dos compostos tipo hidrotalcita, motukoreaita e natroglaucocerinita por cálculos *ab initio*. Foram simulados modelos com os politipos 3R e 1H com as seguintes fórmulas moleculares, [M<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>]

$[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  e  $[\text{M}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  onde M é Mg ou Zn. Polítipos, são modificações estruturais que ocorrem durante sucessão do empilhamento não alterando a estequiometria do material. O número representa a periodicidade, quantas são as lamelas presentes na célula unitária, e a letra indica o sistema cristalino, hexagonal (H) e romboédrica (R). A obtenção de dados termodinâmicos para a troca catiônica desses hidróxidos duplos lamelares também é de uma importante finalidade. A troca catiônica em HDL é uma habilidade recentemente relatada experimentalmente, pelo fato dos HDL serem conhecidos como trocadores aniônicos.

### 5.3.1 Análise estrutural

Os parâmetros de rede para as estruturas dos HDL simulados, para o polítipo 3R, são mostradas na Tabela 5.6 e o padrão de difração de raios X, para a motukoreaita Mg-Al-(NaSO<sub>4</sub>), experimental e simulado, podem ser vistos na Figura 5.12. A Tabela 5.7 mostra os parâmetros de rede simulados para as estruturas com o polítipo 1H. Podemos observar tanto o bom acordo entre os valores para os parâmetros de rede experimentais e simulados quanto uma excelente correlação entre o padrão de difração de raios X. A Figura 5.13 mostra as estruturas otimizadas para o polítipo 3R Mg-Al-(NaSO<sub>4</sub>) e Mg-Al-(KSO<sub>4</sub>), na parte superior da figura e para o polítipo 1H Zn-Al-(NaSO<sub>4</sub>) e Zn-Al-(KSO<sub>4</sub>), área inferior da figura. O ânion sulfato e o cátion hexahidratado, foram posicionados na direção dos átomos de alumínio e após a otimização de estrutura, permaneceram nessas posições, como apresentado pelo arquivo contendo os dados cristalográficos (RIUS, 1986).

O padrão de difração exibido pela Figura 5.12 mostra um bom acordo entre os dados experimentais e simulados, onde o empilhamento da estrutura foi mantido. O maior espaçamento basal encontrado para os HDL com o cátion K<sup>+</sup> intercalado era esperado comparando-se com o cátion Na<sup>+</sup>, por causa do maior raio catiônico e as moléculas de água coordenadas. Entretanto experimentalmente isso só foi confirmado para o mineral nautroglaucocerinita (Zn-Al) onde o espaçamento basal foi Na<sup>+</sup> = 11,14 Å e K<sup>+</sup> = 11,40 Å, mas isso não foi observado para o mineral motukoreaita (Mg-Al) com o espaçamento basal Na<sup>+</sup> = 11,01 Å e K<sup>+</sup> = 10,87 Å, apesar das dificuldades de determinar os valores de espaçamento basal para o último caso devido ao alargamento dos picos na difração de raios X (SOTILES, 2019). As estruturas em que a lamela é composta por zinco mostraram um maior

parâmetro  $a$  e  $b$  que as estruturas com magnésio que apresentaram um maior parâmetro  $c$  para ambos politipos.

Tabela 5.6 – Parâmetros de rede simulados para os HDL com politipo 3R, M-Al-(NaSO<sub>4</sub>) e M-Al-(KSO<sub>4</sub>), onde M = Mg e Zn, com seus respectivos erros relativos.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
Mg-Al-(NaSO <sub>4</sub> ) <sup>a</sup>	9,17	9,17	33,51
Mg-Al-(NaSO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	-	-	33,03
Mg-Al-(KSO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	-	-	32,61
Zn-Al-(NaSO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	-	-	33,42
Zn-Al-(KSO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	-	-	34,20
Mg-Al-(NaSO <sub>4</sub> )	9,31/1,52%	9,29/1,31%	33,42/0,27-1,18%
Mg-Al-(KSO <sub>4</sub> )	9,29	9,31	34,11/4,60%
Zn-Al-(NaSO <sub>4</sub> )	9,33	9,36	33,27/0,45%
Zn-Al-(KSO <sub>4</sub> )	9,34	9,38	33,96/0,70%

<sup>a</sup>Parâmetros de rede para o mineral (RIUS, 1986). <sup>b</sup>Parâmetros de rede do material sintético (SOTILES, 2019).  
Fonte: Elaborado pelo autor.

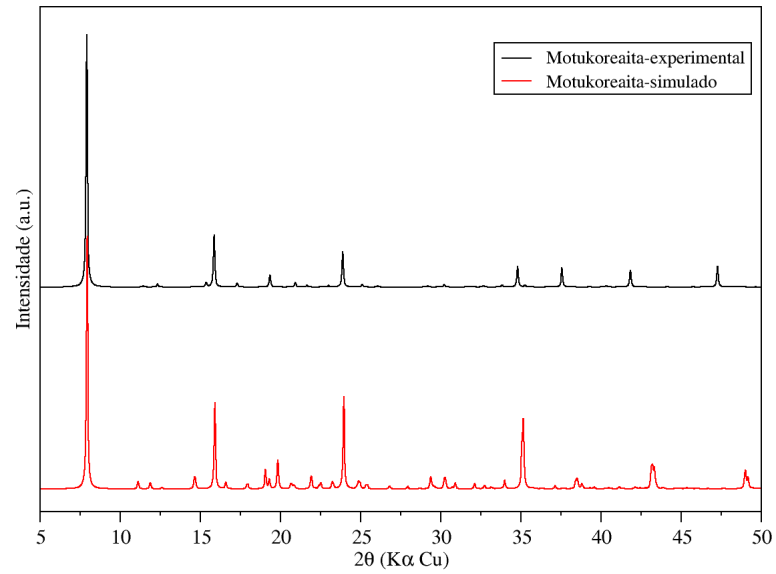
Tabela 5.7 – Parâmetros de rede simulados para os HDL com politipo 1H, M-Al-(NaSO<sub>4</sub>) e M-Al-(KSO<sub>4</sub>), onde M = Mg e Zn, com seus respectivos erros relativos.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
Mg-Al-(NaSO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	-	-	11,01
Mg-Al-(KSO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	-	-	10,87
Zn-Al-(NaSO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	-	-	11,14
Zn-Al-(NaSO <sub>4</sub> ) <sup>a</sup>	9,24	9,24	11,12
Zn-Al-(KSO <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	-	-	11,40
Mg-Al-(NaSO <sub>4</sub> )	9,30	9,30	11,20/1,72%
Mg-Al-(KSO <sub>4</sub> )	9,30	9,33	11,43/5,15%
Zn-Al-(NaSO <sub>4</sub> )	9,36/1,30%	9,36/1,30%	11,16/0,18-0,36%
Zn-Al-(KSO <sub>4</sub> )	9,36	9,39	11,39/0,09

<sup>a</sup>Parâmetros de rede para o mineral (WITZKE, 1995). <sup>b</sup>Parâmetros de rede do material sintético (SOTILES, 2019).

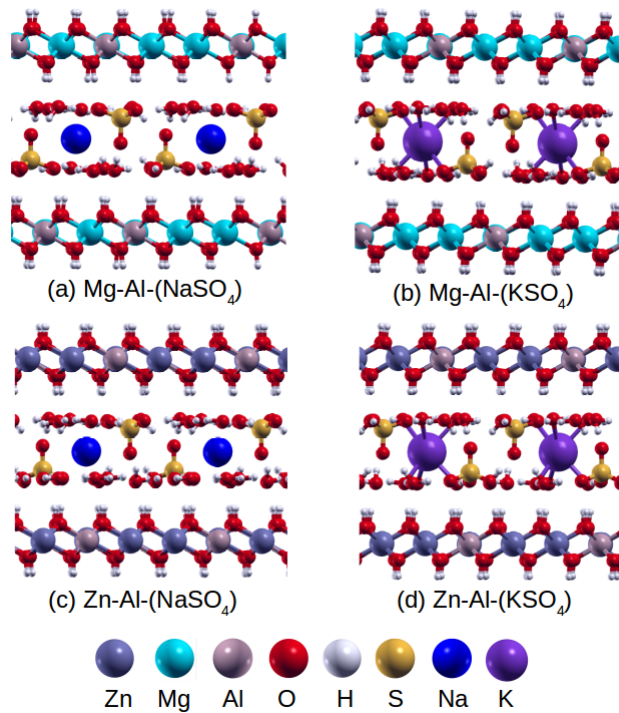
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.12 – Padrão de difração de raios X para a motukoreaita,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Os dados experimentais foram simulados através dos dados do mineral (RIUS, 1986).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.13 – Estruturas otimizadas dos HDL simulados (a) 3R Mg-Al-( $\text{NaSO}_4$ ), (b) 3R Mg-Al-( $\text{KSO}_4$ ), (c) 1H Zn-Al-( $\text{NaSO}_4$ ) e (d) 1H Zn-Al-( $\text{KSO}_4$ ).



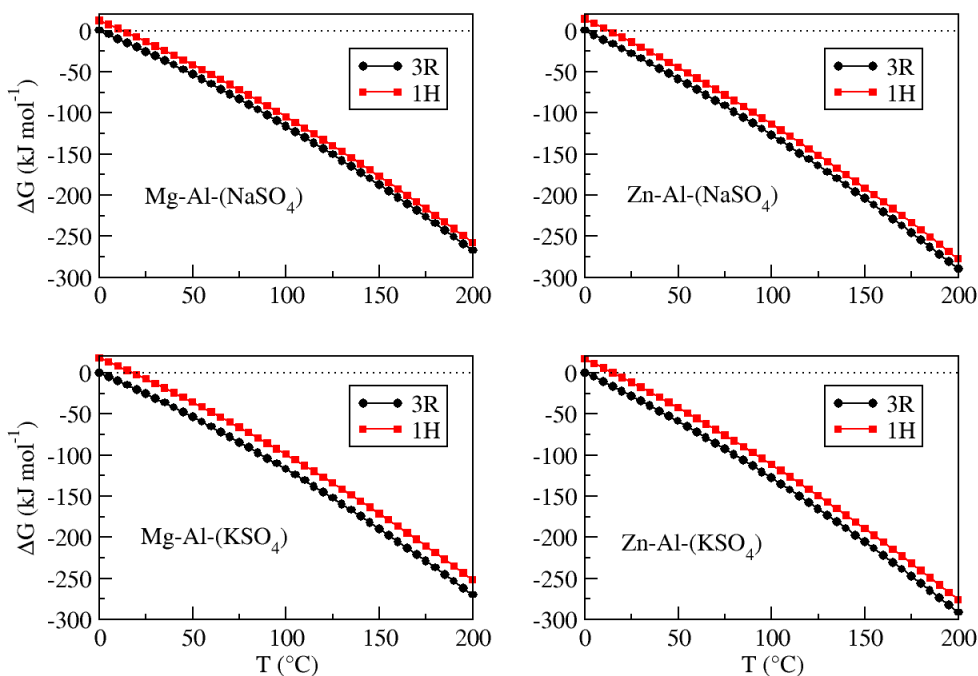
Fonte: Elaborado pelo autor.

A energia eletrônica total mostrou que o politipo 3R foi o mais estável para todos os casos. A diferença da energia total entre os politipos 3R e 1H foi de 16,08 e 17,41 kJ mol<sup>-1</sup> para Mg-Al-(NaSO<sub>4</sub>) e Mg-Al-(KSO<sub>4</sub>) respectivamente. Para as estruturas com Zn as diferenças foram de 17,55 e 18,84 kJ mol<sup>-1</sup> para Zn-Al-(NaSO<sub>4</sub>) e Zn-Al-(KSO<sub>4</sub>) respectivamente.

A Figura 5.14 mostra incrementos de temperatura e o efeito no  $\Delta G$  para as estruturas. Pode-se perceber que as estruturas com o politipo 3R são as mais estáveis durante toda a faixa de temperatura estudada, demonstrando que a contribuição vibracional para os potenciais termodinâmicos não altera a estabilidade. A energia livre de Gibbs para cada temperatura é aproximadamente constante, assim a variação da entalpia também é quase constante. Os incrementos para o  $\Delta G$  mostram que termodinamicamente ambos os politipos podem ser acessados experimentalmente, desde que as diferenças entre as curvas dos politipos 1H e 3R são 11,15, 18,22, 13,11, e 16,21 kJ mol<sup>-1</sup> para Mg-Al-(NaSO<sub>4</sub>), Mg-Al-(KSO<sub>4</sub>), Zn-Al-(NaSO<sub>4</sub>) e Zn-Al-(KSO<sub>4</sub>) respectivamente. Também podemos evidenciar que as estruturas com o politipo 1H só alcançam  $\Delta G < 0$  acima de 15 °C, enquanto para o politipo 3R a energia livre de Gibbs é menor que zero durante toda o intervalo estudado. Apesar da estrutura da nautroglaucocerenita ser indexada como politipo 1H (WITZKE, 1995), seu politipo ainda está aberto a discussões pela comunidade e precisa ser reavaliada (MILLS, 2012).



Figura 5.14 – Incrementos na energia livre de Gibbs para as estruturas M-Al-(NaSO<sub>4</sub>) e M-Al-(KSO<sub>4</sub>) onde, M = Mg e Zn.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3.2 Estudo termodinâmico para a reação de troca catiônica

Os principais potenciais termodinâmicos para a reação de troca catiônica descrita pela reação (R<sub>7</sub>) são expostos pela Tabela 5.8. A energia eletrônica total governa as reações de troca aniônica propostas, em outras palavras, a maior contribuição para as funções de partição termodinâmicas, é a energia eletrônica total.

Os resultados mostrados pela Tabela 5.8 indicam que o cátion K<sup>+</sup>, pode termodinamicamente ser trocado por Na<sup>+</sup>. Apesar da termodinâmica não ser favorável, os experimentos (SOTILES, 2019), indicam que usando um excesso de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na dispersão da fase contendo Na<sup>+</sup> e agitação por um longo período a reação de troca procede até a conclusão. O potencial químico é um fator bastante importante, e desempenha um papel importante durante uma reação química, entretanto nossos estudos levam em consideração somente os potenciais termodinâmicos, nenhuma influência dos potenciais químicos e da cinética foram investigadas para as reações. A taxa de troca catiônica é maior para as reações que são guiadas

termodinamicamente como pode ser verificado experimentalmente (SOTILES, 2019). Os potenciais termodinâmicos seguiram o mesmo comportamento para ambos os politipos. A liberação de potássio é um fator interessante para a nutrição das plantas (TIMILSENA, 2015). Esse nutriente é crucial para a integridade de cereais, fotossíntese e regulação osmótica (PETTIGREW, 2008).

Os valores de  $\Delta ZPE$  são particularmente relevantes para o cálculo de  $\Delta H$ , a magnitude dessa contribuição é pequena para essas reações. A mudança no cátion divalente presente na lamela dos hidróxidos duplos lamelares não mostrou nenhuma influência nessas reações, os potenciais termodinâmicos são bem próximos.

Tabela 5.8 – Potenciais termodinâmicos calculados para as reações de troca catiônica nos HDL (M-Al-(NaSO<sub>4</sub>) → M-Al-(KSO<sub>4</sub>)) por cátion alcalino em 298,15K (kJ mol<sup>-1</sup>).

	$\Delta G$	$\Delta H$	T $\Delta S$	$\Delta ZPE$	$\Delta E_{el}$
Politipo 3R					
Mg	103,08	95,09	-7,99	-1,87	84,60
Zn	102,74	93,71	-9,03	-1,34	82,93
Politipo 1H					
Mg	109,05	96,73	-12,32	-0,55	85,93
Zn	105,45	94,86	-10,59	-1,20	84,22

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3.3 Análise eletrônica

A análise eletrônica foi feita somente para as estruturas com o politipo 3R, considerando que a diferença entre o empilhamento, nesse caso, não iria afetar as propriedades eletrônicas devido a semelhança entre as estruturas e também pelo fato das estruturas do politipo 3R serem as mais estáveis. A diferença de densidade de carga foi construída com o objetivo de estudar as interações intermoleculares entre as lamelas e a região interlamelar, ânions, cátion, e as moléculas de água, e também entre cada um dos componentes da região interlamelar. As figuras de diferença de densidade de carga são mostradas nas Figuras 5.15 e 5.16, a região vermelha indica um aumento de densidade enquanto a região azul representa um decaimento, o corte na superfície de isodensidade foi de

0,004 elétrons/Bohr<sup>3</sup>. A equação utilizada para a construção do mapa de diferença de densidade de carga e mostrado a seguir:

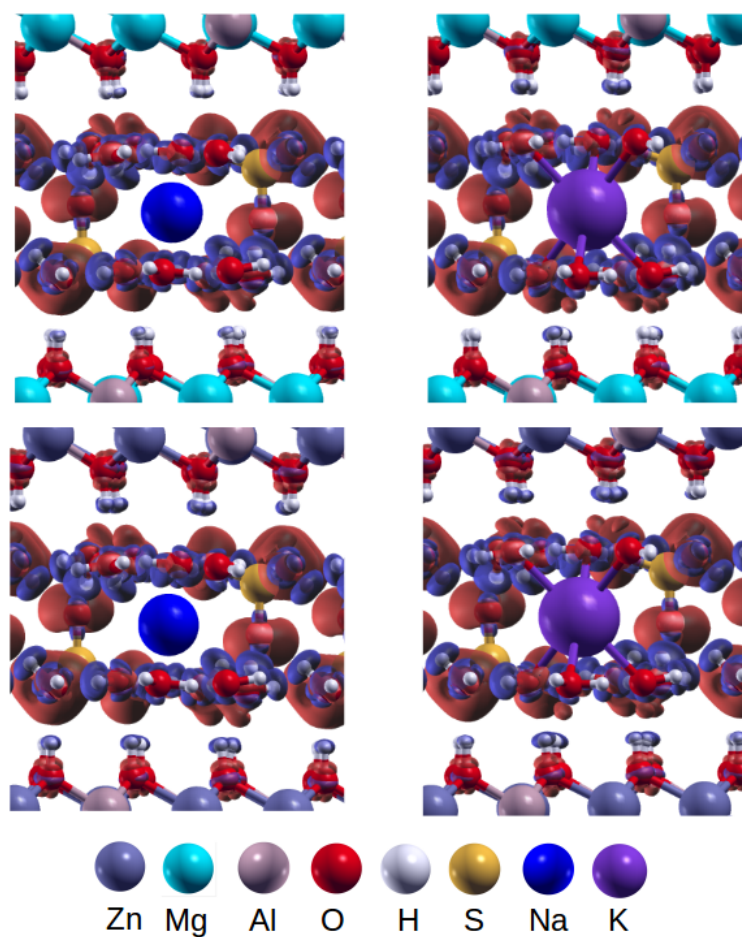
$$\begin{aligned} \Delta\rho_{\text{lamela-interlamela}}(\vec{r}) = & \Delta\rho_{\text{HDL}}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\text{lamela}}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\text{ânion}}(\vec{r}) \\ & - \Delta\rho_{\text{cátion}}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\text{H}_2\text{O ao redor do cátion}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{equação 4.5})$$

As interações entre o ânion e a lamela de hidróxido são mais fortes que as interações da lamela com as moléculas de água. A lamela composta por ZnAl interage mais fortemente com a região interlamelar que a lamela composta por MgAl. Isso pode ser visto pela Figura 5.15, comparando a densidade eletrônica nos grupos hidroxila da lamela, existe uma maior transferência de densidade eletrônica dos grupos hidroxila na lamela de ZnAl que da de MgAl. Esse efeito também pode ser observado pelo cálculo da densidade de estados.

A Figura 5.16 mostra as interações entre as moléculas de água e os ânions, a estabilização do cátion pelas suas moléculas de água de hidratação e uma grande rede de ligações de hidrogênio que estabiliza a região interlamelar e conseqüentemente a estrutura do hidróxido duplo lamelar.

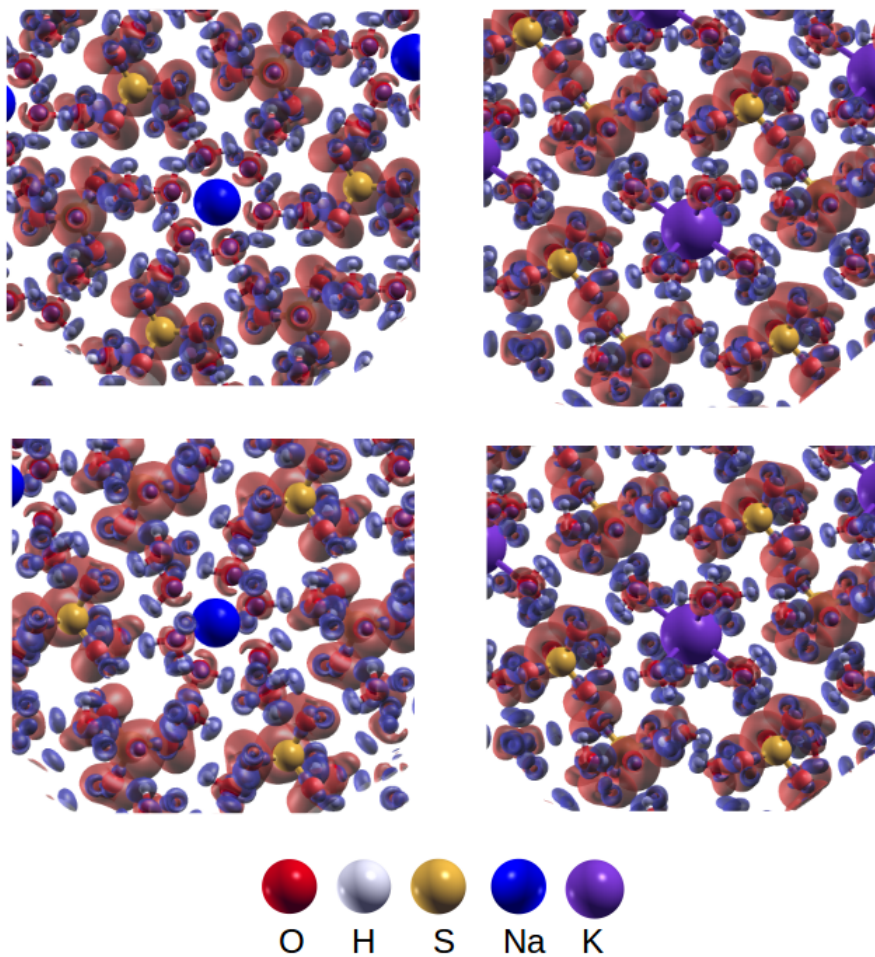
A análise de densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS) tem como objetivo, para essas estruturas, identificar a basicidade ou acidez dos sítios da estrutura. Os sítios mais básicos são aqueles que estão na banda de valência mais próximos ao nível de Fermi, e os mais ácidos são aqueles mais próximos do nível de Fermi contidos na banda de condução. A Figura 5.17 mostra a densidade de estados projetada do ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  intercalado e dos cátions hexahidratados ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ). Os ânions e cátions intercalados apresentam o mesmo comportamento em todos os HDL avaliados. Para o HDL com MgAl, a densidade eletrônica do ânion está mais próxima ao nível de Fermi do que para as estruturas com ZnAl. Entretanto para as estruturas com ZnAl o sítio mais básico são os grupos hidroxila da lamela, assim explicando a diferença entre transferência de densidade de carga observada pelos cálculos entre as diferentes composições da lamela. A lamela de ZnAl pode apresentar uma característica mais reativa do que a de MgAl, devido ao comportamento básico dos grupos hidroxila.

Figura 5.15 – Diferença de densidade de carga dos HDL Mg-Al-(NaSO<sub>4</sub>), Mg-Al-(KSO<sub>4</sub>) (linha superior) e Zn-Al-(NaSO<sub>4</sub>), Zn-Al-(KSO<sub>4</sub>) (linha inferior). Superfície de contorno 0,004 elétrons/Bohr<sup>3</sup>.



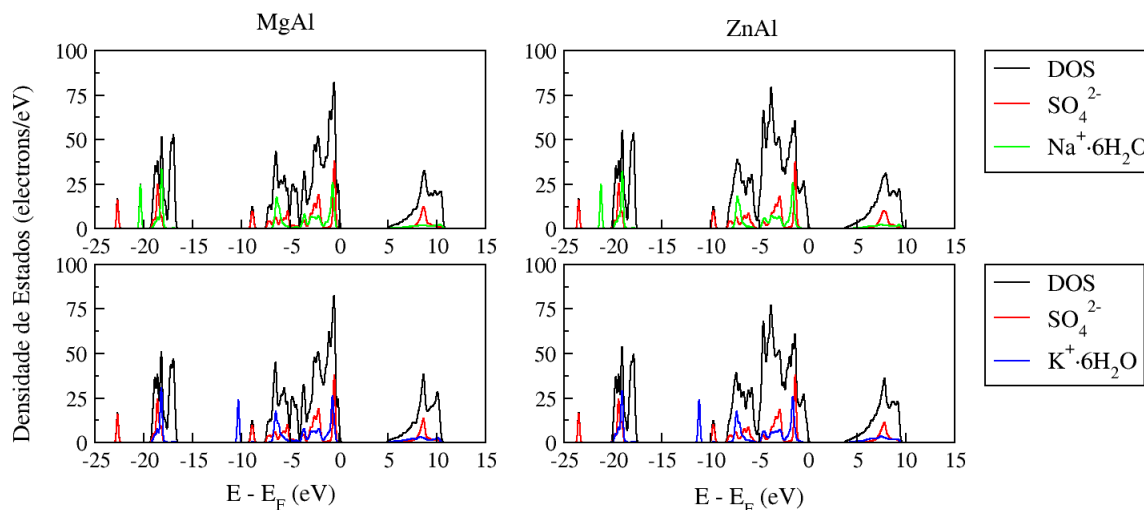
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.16 – Diferença de densidade de carga focando nas interações da região interlamelar dos HDL Mg-Al-(NaSO<sub>4</sub>), Mg-Al-(KSO<sub>4</sub>) (linha superior) e Zn-Al-(NaSO<sub>4</sub>), Zn-Al-(KSO<sub>4</sub>) (linha inferior). Superfície de contorno 0,004 elétrons/Bohr<sup>3</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.17 – Densidade de estados (DOS) e diferença de estados projetada (pDOS) dos hidróxidos duplos lamelares com politipo 3R, com diferente composição lamelar e cátions intercalados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As cargas de Bader (BADER, 1990) foram calculadas para verificar a distribuição de carga nas estruturas dos HDL. A carga calculada pelo método de Bader é uma boa aproximação para a carga eletrônica total em um átomo. As cargas de Bader são mostradas pela Tabela 5.9.

A carga do ânion encontrada foi a mesma para todas as estruturas e a carga dos cátions foi bem similar. A maior diferença nas cargas está na lamela dos HDL onde a carga para o átomo de Zn é menor que para o átomo de Mg. Essa diferença está de acordo com as análises feitas anteriormente. Os grupos hidroxila na lamela de ZnAl são os sítios mais básicos, como mostrados pela análise de pDOS e transferência de densidade de carga. Portanto a menor carga dos átomos de Zn comparados aos átomos de Mg explicam porque esses grupos hidroxila são mais básicos. As moléculas de água de hidratação dos cátions intercalados, apresentam uma carga ligeiramente negativa devido as interações eletrostáticas.

Cálculos DFT foram realizados para investigar estruturas de compostos tipo hidrotalcita que tem em sua composição um cátion monovalente hexahidratado intercalado. A simulação dos HDL de ocorrência natural motukoreaita e natroglaucocerinita mostraram um bom acordo com os parâmetros experimentais. A análise termodinâmica indicou que o politipo 3R é o mais estável para as composições testadas.

Tabela 5.9 – Cargas de Bader calculadas para os HDL com o politipo 3R (e).

	Mg-Al-(NaSO <sub>4</sub> )	Zn-Al-(NaSO <sub>4</sub> )	Mg-Al-(KSO <sub>4</sub> )	Zn-Al-(KSO <sub>4</sub> )
Mg	1,75	-	1,75	-
Zn	-	1,35	-	1,35
Al	3,00	3,00	3,00	3,00
O (lamela)	-1,95	-1,82	-1,95	-1,82
H (lamela)	1,00	1,00	1,00	1,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1,59	-1,59	-1,59	-1,59
Na	0,89	0,89	-	-
K	-	-	0,88	0,88
H <sub>2</sub> O (cátion)	-0,02	-0,01	-0,02	-0,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

A principal diferença encontrada na densidade eletrônica é observada devido a mudança da composição lamelar. Os grupos hidroxila da lamela ZnAl mostraram um comportamento mais básico e isso ficou bem evidente quando comparado as cargas dos cátions lamelares divalentes.

Esse foi o primeiro caso utilizando cálculos DFT de troca catiônica em HDL. Os potenciais termodinâmicos calculados mostraram que os cátions podem ser trocados sem alterar a composição dos ânions como indicado experimentalmente (SOTILES, 2019). A mudança na composição lamelar não altera a termodinâmica das reações de troca catiônica.

#### 5.4 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES INTERCALADOS COM HERBICIDAS

O principal objetivo desse capítulo é a obtenção de hidróxidos duplos lamelares intercalados com os herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e o ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA), em sua forma aniônica, obtendo um modelo robusto capaz de reproduzir propriedades experimentais além de, investigar a dos herbicidas intercalados, interações interlamelares e a estrutura eletrônica desses HDL.

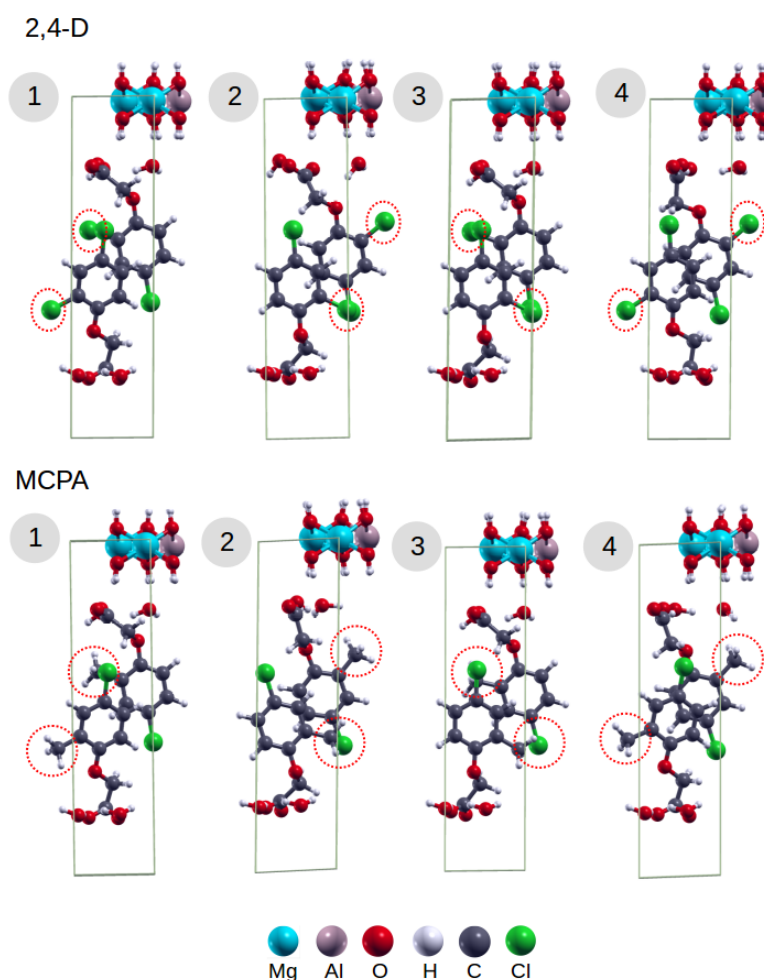
### 5.4.1 Análise estrutural

Inicialmente, foram construídos quatro modelos para os HDL intercalados com os herbicidas 2,4-D e MCPA. Cada célula unitária é composta por duas moléculas do herbicida intercalado em sua forma aniônica. A necessidade de cada célula unitária conter dois ânions, parte do princípio que os ânions estão interdigitados devido ao espaçamento basal reportado experimentalmente comparada ao comprimento da molécula isolada. Foram construídos e otimizados quatro modelos com objetivo de identificar qual a orientação dos herbicidas intercalados, diferenciando as orientações quanto a posição do substituinte meta do anel aromático em relação a outra molécula do herbicida interdigitada como pode ser visto na Figura 5.19. Desse modo, identificando qual a orientação do herbicida intercalado, é a mais estável. Esse procedimento foi realizado para ambas composições lamelares, MgAl e ZnAl, e para ambos os herbicidas, 2,4-D e MCPA. A Figura 5.19 mostra a diferença de energia entre os modelos construídos. A estrutura de número quatro foi a mais estável encontrada, sua energia foi representada como zero.

Definida a estrutura mais estável, foi verificado o espaçamento basal calculado. A Tabela 5.10 mostra o espaçamento basal para os hidróxidos duplos lamelares calculados. Um bom acordo é observado quando os dados são confrontados com os dados experimentais. Experimentalmente, dependendo da metodologia de síntese utilizada para obter HDL com os herbicidas 2,4-D e MCPA intercalados, existe uma diferença entre o espaçamento basal obtido (CARDOSO, 2006).



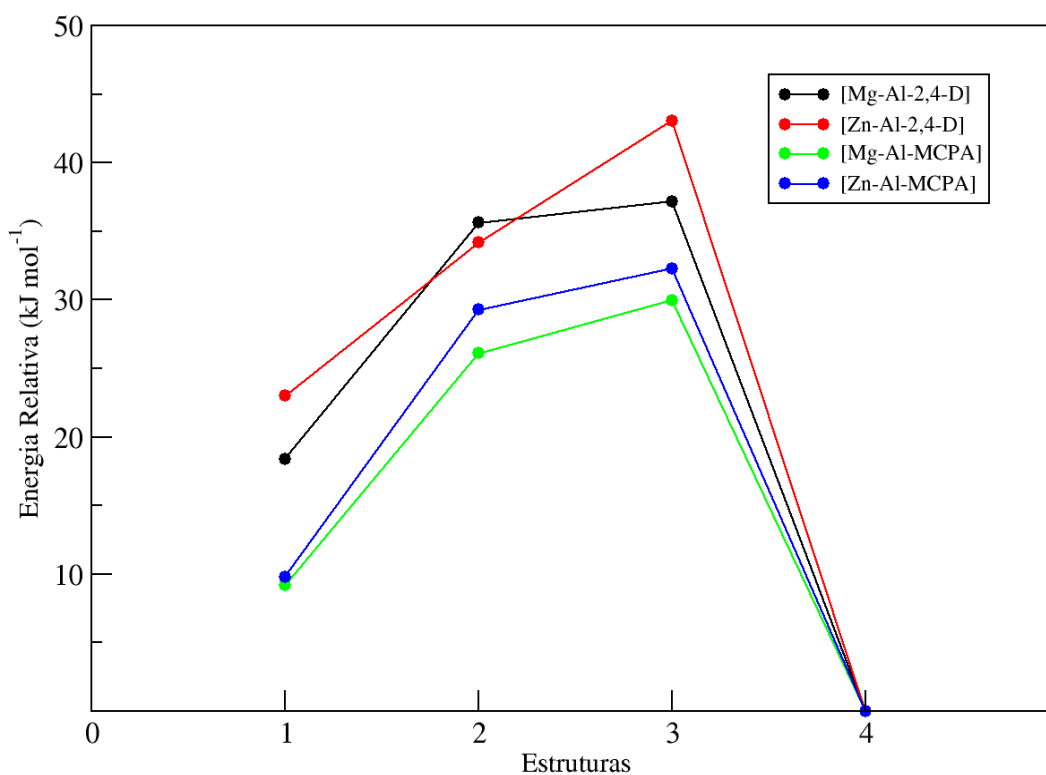
Figura 5.18 – Representação das conformações testadas para os herbicidas intercalados, 2,4-D (superior) e MCPA (inferior).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 5.10 também mostra o tipo de síntese que foi realizada para cada valor de espaçamento basal reportado. Onde, SD é síntese direta por coprecipitação, RE é a síntese indireta por reconstrução e TA é a síntese indireta por troca aniônica, todos sintetizados com a composição lamelar MgAl (CARDOSO, 2006). Já para o HDL com composição lamelar ZnAl, a síntese realizada por Lakraimi *et al.* (2000) é indireta utilizando troca aniônica. O modelo mais estável calculado mostra um bom acordo para o espaçamento basal mesmo com os diferentes valores obtidos experimentalmente.

Figura 5.19 – Energia relativa entre as estruturas construídas, para os HDL intercalados com os herbicidas 2,4-D e MCPA para cada orientação analisada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram realizados os cálculos de fônons para os HDL com os herbicidas intercalados e verificado os principais modos de absorção na região do infravermelho. Nas Tabelas 5.11 e 5.12 são mostradas os números de onda dos principais modos vibracionais e sua respectivas atribuições para os HDL intercalados com os herbicidas 2,4-D e MCPA respectivamente. Para ambos os herbicidas foi possível observar o estiramento simétrico e antissimétrico da carboxila. Experimentalmente é reportado que o estiramento simétrico em 1400 cm<sup>-1</sup> e o anti simétrico encontrado na região de 1600 cm<sup>-1</sup>. Os modelos simulados apresentaram para o herbicida 2,4-D, estiramento simétrico, 1377, 1373 cm<sup>-1</sup>, estiramento anti simétrico 1584 e 1585 cm<sup>-1</sup> com composição lamelar de MgAl e ZnAl respectivamente. O herbicida MCPA os cálculos apresentaram, para estiramento simétrico, 1400 cm<sup>-1</sup> para ambas composições lamelares e estiramento anti simétrico, 1586 e 1584 cm<sup>-1</sup> para as lamelas de MgAl e ZnAl respectivamente. Para o herbicida 2,4-D os modos C-O-C de estiramento

simétricos e anti simétricos foram observados na região de 1048 e 1255  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. O estiramento da ligação C-Cl também foi verificado em 847  $\text{cm}^{-1}$  e os modos de vibração C=C do anel assinalados experimentalmente por volta de 1490 e 1420  $\text{cm}^{-1}$  (CARDOSO, 2006), foram identificados em 1468  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 5.10 – Espaçamento basal dos HDL simulados mais estáveis. Os valores experimentais foram coletados de diferentes métodos de síntese.

HDL	Calculado (Å)	Experimental (Å)	Erro (%)
[Mg-Al-2,4-D]	19,10	19,02 (SD) <sup>a</sup>	0,42
		19,36 (RE) <sup>a</sup>	1,34
		19,42 (TA) <sup>a</sup>	1,64
[Mg-Al-MCPA]	19,20	18,43 (SD) <sup>a</sup>	4,17
		19,19 (RE) <sup>a</sup>	0,05
		19,24 (TA) <sup>a</sup>	0,20
[Zn-Al-2,4-D]	19,00	19,06 <sup>b</sup>	0,31
[Zn-Al-MCPA]	19,18	-	-

Valores experimentais reportados por <sup>a</sup>Cardoso et al. (2006) e <sup>b</sup>Lakraimi et al. (2000).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.11 – Atribuição dos principais modos de absorção para os HDL intercalados com o herbicida 2,4-D, em  $\text{cm}^{-1}$ .

Atribuição	Experimental <sup>a</sup>	Calculado [Mg-Al-2,4-D]	Calculado [Zn-Al-2,4-D]
$\nu(\text{C-Cl})$	860	847	844
$\nu_s(\text{C-O-C})$	1069	1048	1047
$\nu_{as}(\text{C-O-C})$	1285	1255	1255
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1400	1377	1373
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1600	1584	1585
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	-	1563	1580
$\nu_s(\text{C=C})$ anel aromático	1490	1468	1470
$\nu_s(\text{C-H})$ alifático	-	2928	2925

Valores experimentais reportados por <sup>a</sup>Cardoso et al. (2006).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.12 – Atribuição dos principais modos de absorção para os HDL intercalados com o herbicida MCPA, em  $\text{cm}^{-1}$ .

Atribuição	Experimental <sup>a</sup>	Calculado [Mg-Al-MCPA]	Calculado [Zn-Al-MCPA]
(fenil-alquil-éter)	1054	1028	1026
(fenil-alquil-éter)	1242	1240	1240
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1400	1400	1400
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1600	1586	1584
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	-	1551	1584
$\nu_s(\text{C}=\text{C})$ anel aromático	1490	1476	1477
$\nu_s(\text{C}-\text{H})$ alifático	2926	2916	2911
$\nu_s(\text{C}-\text{H})$ Me-Ar	-	2970	2973

Valores experimentais reportados por <sup>a</sup>Cardoso et al. (2006).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o herbicida MCPA foi possível observar o estiramento conjunto dos grupos fenil-alquil-éter na região de 1028 e 1240  $\text{cm}^{-1}$  e o estiramento C-H alifático na região de 2916  $\text{cm}^{-1}$ . Os modelos simulados mais estáveis obtidos, mostraram uma boa correlação com os dados estruturais e vibracionais obtidos pelos experimentos reportados na literatura. Dessa forma é possível prosseguir com os cálculos e verificar as propriedades eletrônicas dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com os herbicidas.

#### 5.4.2 Análise eletrônica

Os cálculos de diferença de densidade eletrônica foram simuladas para verificar as interações intermoleculares entre as lamelas e a região interlamelar, ânions e as moléculas de água e entre os componentes da região interlamelar, interação entre as moléculas de água, e entre o herbicida e as moléculas de água. É uma interessante, visual qualitativa análise. A região vermelha representa um aumento na densidade de carga e a região azul uma queda, o corte feito na superfície de conto foi de 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>. A equação utilizada para a construção do mapa de diferença de densidade de carga e mostrada a seguir:

$$\Delta(\vec{r})\rho = \Delta\rho_{HDL}(\vec{r}) - \Delta\rho_{lamela}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\hat{a}nion1}(\vec{r}) - \Delta\rho_{\hat{a}nion2}(\vec{r}) - \Delta\rho_{H_2O}(\vec{r}) \quad (\text{equação 4.6})$$

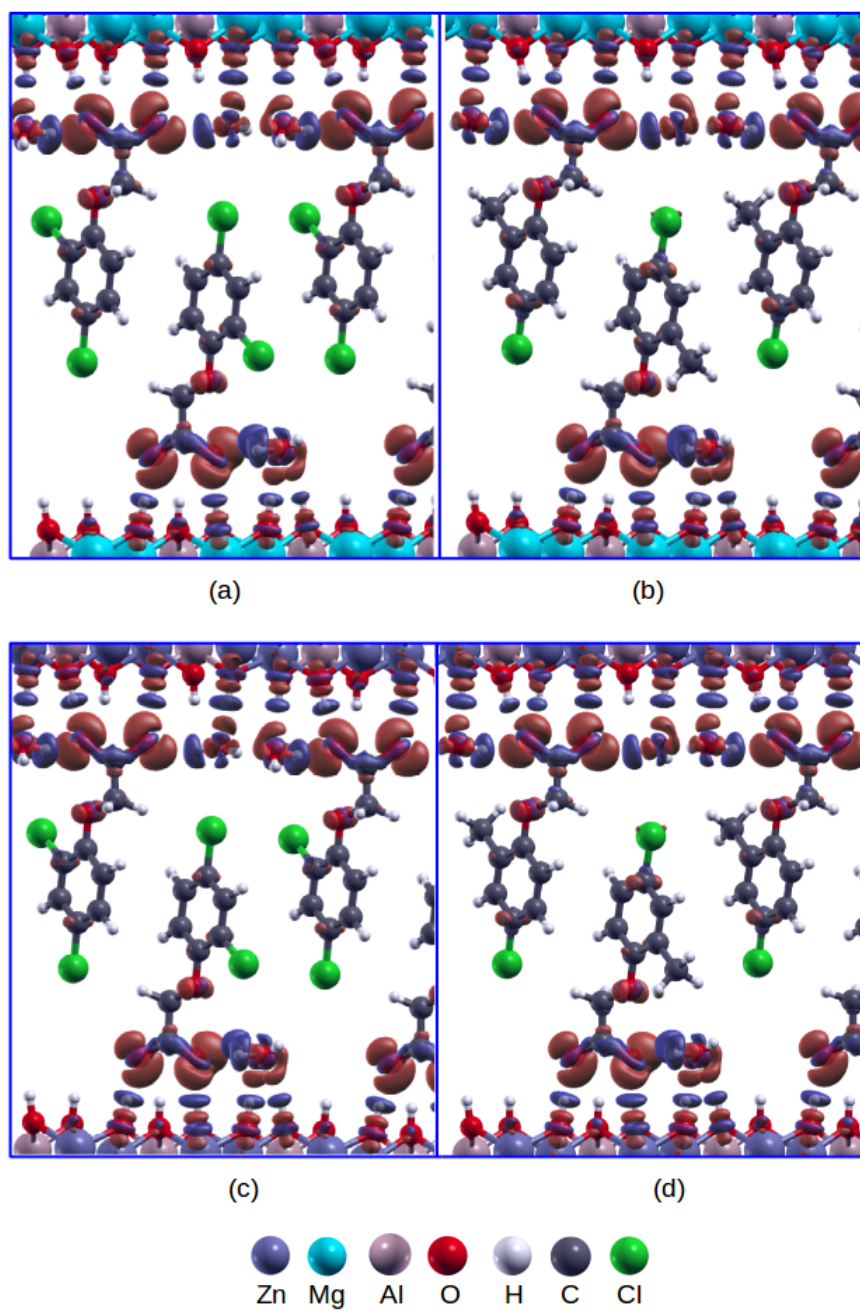
A Figura 5.20 mostra a diferença de densidade eletrônica para os HDL intercalados com os herbicidas 2,4-D (a, b) e MCPA (c, d). Existe uma forte interação entre a carboxila dos herbicidas e as lamelas, região da molécula onde existe um acúmulo de carga negativa. As moléculas de água interagem entre elas e a lamela por ligações de hidrogênio. É possível verificar também um aumento de densidade no oxigênio do grupo éter. As interação são bem similares nos dois herbicidas estudados e por essa análise não foi possível identificar nenhuma alteração quanto a mudança na composição lamelar.

Foram realizados os cálculos de densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS), com o objetivo de avaliar a projeção da densidade dos defensivos agrícolas e dos componentes das lamelas. Como os intercalados são os únicos ânions orgânicos estudados nessa tese, foi projetado cada componente do HDL como pode ser visto pela Figura 5.21. Com essa análise também é possível identificar qual é sítio básico desses HDL e se a mudança de composição causa alguma variação.

Em todos os HDL estudados a projeção mais próxima do nível de Fermi foram os herbicidas intercalados. A mudança na composição lamelar causa um diferença entre as projeções, a presença de Zn na lamela deixa os grupos hidroxila mais básico que a lamela contendo Mg, como foi mostrado pela subseção 5.3.3, mas nesse caso o ânion intercalado continua sendo o sítio mais básico. A projeção da lamela contendo Zn fica mais próxima ao nível de Fermi do que a lamela contendo Mg. O próprio cátion divalente Zn é observado mais próximo ao nível de Fermi e com uma maior intensidade que o Mg.

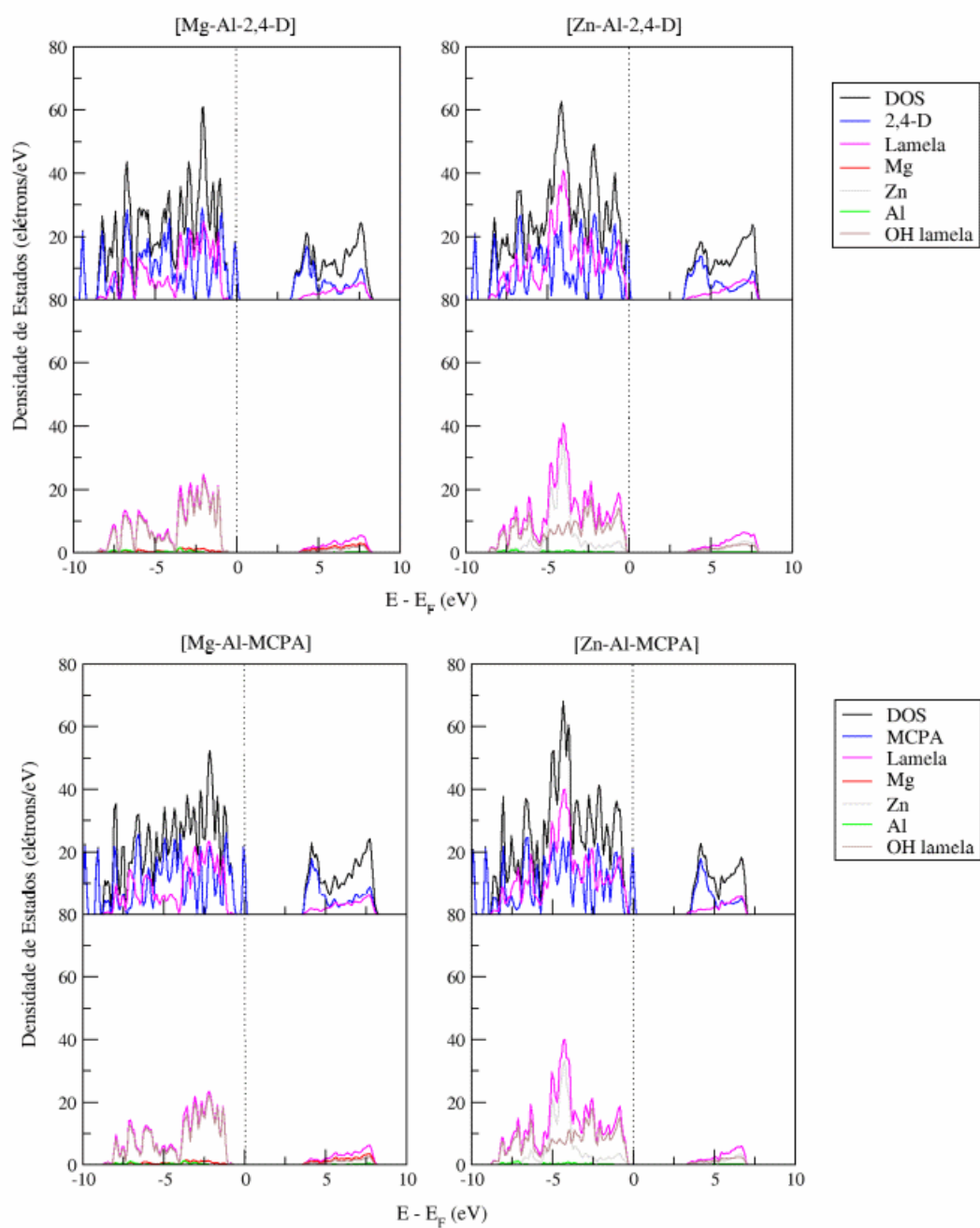
A Tabela 5.13 mostra as cargas de Bader (BADER, 1990) calculadas para os hidróxidos duplos lamelares intercalados com os defensivos agrícolas 2,4-D e MCPA. A carga para os dois herbicidas intercalados foi a mesma -0,81 *e*, para cada ânion, lembrando que a célula unitária simulada é composta por dois ânions. As cargas dos componentes da lamela mantiveram a mesma grandeza observada pela subseção 5.3.3.

Figura 5.20 – Diferença de densidade eletrônica dos HDL a) [Mg-Al-2,4-D], b) [Mg-Al-MCPA], c) [Zn-Al-2,4-D] e d) [Zn-Al-2MCPA]. Superfície de contorno 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.21 – Densidade de estados (DOS) e diferença de estados projetada (pDOS) dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com os herbicidas 2,4-D e MCPA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5.13 – Cargas de Bader calculadas para os HDL intercalados com os herbicidas 2,4-D e MCPA (e).

	[Mg-Al-2,4-D]	[Zn-Al-2,4-D]	[Mg-Al-MCPA]	[Zn-Al-MCPA]
Mg	1,75	-	1,75	-
Zn	-	1,36	-	1,36
Al	3,00	3,00	3,00	3,00
O (lamela)	-1,95	-1,82	-1,95	-1,82
H (lamela)	1,00	1,00	1,00	1,00
2,4-D	-0,81	-0,81	-	-
MCPA	-	-	-0,81	-0,81
O (H <sub>2</sub> O)	-2,00	-2,00	-2,00	-2,00
H (H <sub>2</sub> O)	1,00	1,00	1,00	1,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os HDL intercalados com herbicidas simulados apresentaram resultados estruturais em bom acordo com os dados experimentais, foi possível verificar e assinalar os principais modos vibracionais e esses dados também estão em bom acordo. O grupo carboxila dos herbicidas interagem fortemente com a lamela por ligações de hidrogênio e em todos os casos teve a projeção mais próxima ao nível de Fermi na banda de valência. São apresentados ótimos modelos de hidróxidos duplos lamelares intercalados com os defensivos agrícolas, 2,4-D e MCPA, possíveis de investigar aplicações e outras propriedades. Como por exemplo; desidratação, troca aniônica e processos de degradação dos herbicidas.

## 5.5 ESTUDO DA ENERGIA E NATUREZA DE GAP DE BANDA EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Esse capítulo tem por finalidade estudar como a composição dos HDL tanto cátions da lamela quanto o ânion intercalado afetam a estrutura eletrônica dos HDL e principalmente o gap de banda eletrônico, utilizando cálculos DFT e o método GW.



### 5.5.1 Composição e estrutura dos HDL

Os hidróxidos duplos lamelares e os óxidos mistos provenientes da calcinação dos HDL têm sido utilizados para fotodegradação catalítica de compostos orgânicos e dentre esses compostos estão os herbicidas (VALENTE, 2009; PHUONG, 2016). Xu et al. (XU, 2015) em seu trabalho teórico experimental explorando reações de evolução de oxigênio, utilizando cálculos DFT, simulou-se a estrutura de banda para algumas composições de HDL intercalados majoritariamente com Cl<sup>-</sup>. O autor obtém o *gap* de banda DFT e observa a variação do *gap* de acordo com a composição lamelar. Na literatura o *gap* de banda eletrônico não é explorado além da DFT. Dessa forma esse capítulo tem como propósito manifestar, se tanto a composição da lamela, quanto o ânion intercalado, afetam a estrutura de banda dos HDL. Utilizando uma metodologia de muitos corpos para obter a energia das bandas de condução utilizando o método GW (HEDIN, 1965).

Foram construídas e otimizados oito hidróxidos duplos lamelas com duas diferentes composições lamelares, MgAl e ZnAl. Os ânions intercalados estudados foram Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup> e OH<sup>-</sup>. A Tabela 5.14 mostra o espaçamento basal calculado e o erro relativo para os HDL. Os HDL simulados estão em bom acordo com os dados de espaçamento basal reportados experimentalmente na literatura. A Figura 5.22 mostra a estrutura otimizada dos HDL utilizados nesse estudo. Os ânions intercalados seguiram o comportamento descrito na literatura por Costa *et al.* (2012). Utilizando essas duas composições lamelares é possível dizer a diferença de energia de *gap* de banda causado pela composição lamelar e também como o ânion intercalado afeta as bandas de energia.

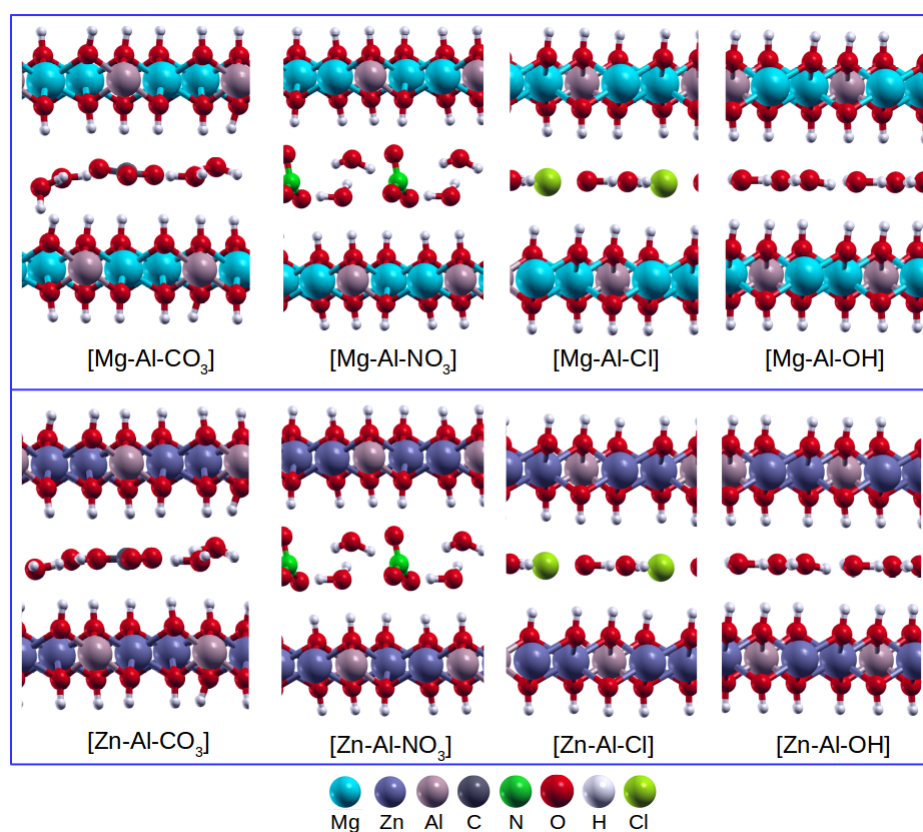
Tabela 5.14 – Espaçamento basal calculado para os hidróxidos duplos lamelares (Å).

HDL	Calculado	Experimental	Erro (%)
[Mg-Al-CO <sub>3</sub> ]	7,58	7,60 <sup>a</sup>	0,26
[Mg-Al-NO <sub>3</sub> ]	8,94	8,99 <sup>b</sup>	0,55
[Mg-Al-Cl]	7,82	7,96 <sup>c</sup>	1,75
[Mg-Al-OH]	7,51	7,67 <sup>d</sup>	2,08
[Zn-Al-CO <sub>3</sub> ]	7,67	7,79 <sup>e</sup>	1,05
[Zn-Al-NO <sub>3</sub> ]	8,92	8,89 <sup>e</sup>	0,33
[Zn-Al-Cl]	7,79	7,83 <sup>c</sup>	0,51
[Zn-Al-OH]	7,49	7,26 <sup>f</sup>	3,16

Dados experimentais reportados por <sup>a</sup>(TYAGI, 2011), <sup>b</sup>(CHAO, 2008), <sup>c</sup>(DIAS, 2011), <sup>d</sup>(PAVEL, 2015), <sup>e</sup>(RADHA, 2007), <sup>f</sup>(ISRAËLI, 2000).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5.22 – Estrutura otimizada dos HDL com diferentes composições químicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

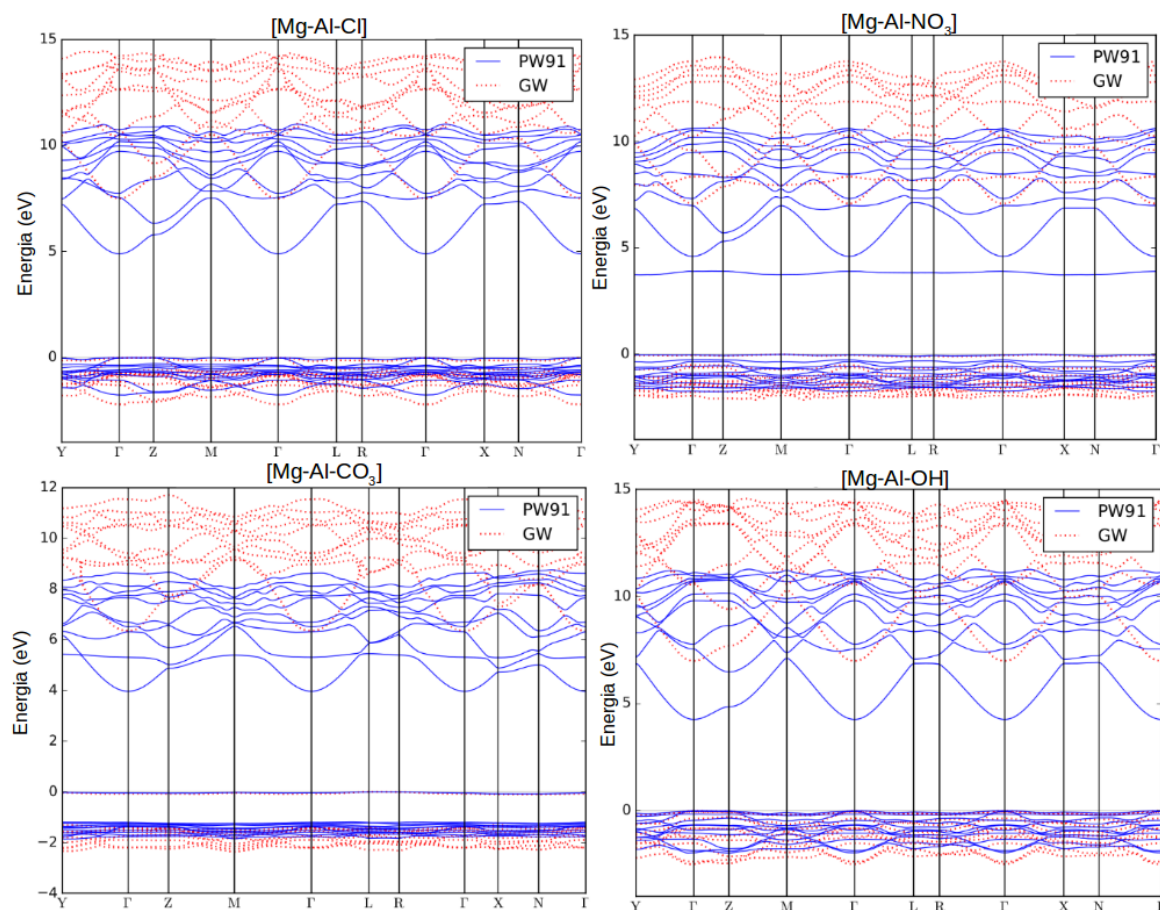
### 5.5.2 Estrutura de banda dos hidróxidos duplos lamelares

A Figura 5.23 mostra a estrutura de bandas calculada para os HDL com composição lamelar MgAl. Em azul é mostrada as bandas calculadas utilizando o funcional GGA PW91, e em vermelho tracejado as bandas corrigidas pelo método GW. Nota-se facilmente que a energia das bandas de condução é alterada. O comportamento das bandas de condução é bastante semelhante em todos os casos e as bandas corrigidas seguem o mesmo padrão pela DFT. Para a estrutura contendo nitrato é observada, na DFT, que a primeira banda desocupada não tem o seu mínimo de energia no ponto  $\Gamma$ , o que não acontece nos demais ânions intercalados. Esse banda quando é corrigida pelo método GW passa a não ser mais a primeira banda de condução, o método GW conseguiu corrigir esse erro, mostrando que esse estado localizado no ânion  $\text{NO}_3^-$  não é o primeiro estado na banda de condução preservando o comportamento observado para esses hidróxidos duplos lamelares.

O módulo ao quadrado dos estados HOMO e LUMO dos HDL foram calculados para auxiliar na discussão das estruturas de banda. As Figuras 5.24 e 5.25 mostram as densidades de estados projetadas e os níveis HOMO e LUMO para os HDL [Mg-Al-Cl], [Mg-Al- $\text{NO}_3$ ], [Mg-Al- $\text{CO}_3$ ] e [Mg-Al-OH], a isosuperfície utilizada foi igual a 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>. Podemos observar para os HDL que a última banda de valência tem um comportamento *flat* ([Mg-Al- $\text{NO}_3$ ], [Mg-Al- $\text{CO}_3$ ]), são estados localizados nos ânions intercalados. Podemos observar pela densidade de estados a projeção do orbital 2p dos átomos de oxigênio do ânion que também são visualizados no módulo ao quadrado o estado HOMO. Também existe uma contribuição dos orbitais 2p do átomo de oxigênio das moléculas de água. Os demais casos onde existe uma maior variação de energia na última banda ocupada, observamos a projeção dos orbitais tanto no ânion quanto na lamela de hidróxido. Os orbitais dos ânions 3p do  $\text{Cl}^-$  e 2p do oxigênio de  $\text{OH}^-$  e os orbitais 2p do oxigênio da lamela contribuem para o estado HOMO dos HDL [Mg-Al-Cl] e [Mg-Al-OH]. Para o nível LUMO são observados estados tanto na lamela quanto na região interlamelar. Como esses cálculos foram realizados a partir das simulações DFT, no caso do HDL intercalado com nitrato também foi calculado o módulo ao quadrado do estado LUMO +1. O nível LUMO previsto pela DFT é uma banda *flat*, um estado localizado no ânion  $\text{NO}_3^-$ , (orbitais 2p para os átomos de oxigênio e nitrogênio), enquanto o LUMO+1 segue o comportamento dos demais HDL onde existem as contribuições dos orbitais do ânion, oxigênio da lamela hidroxilada e

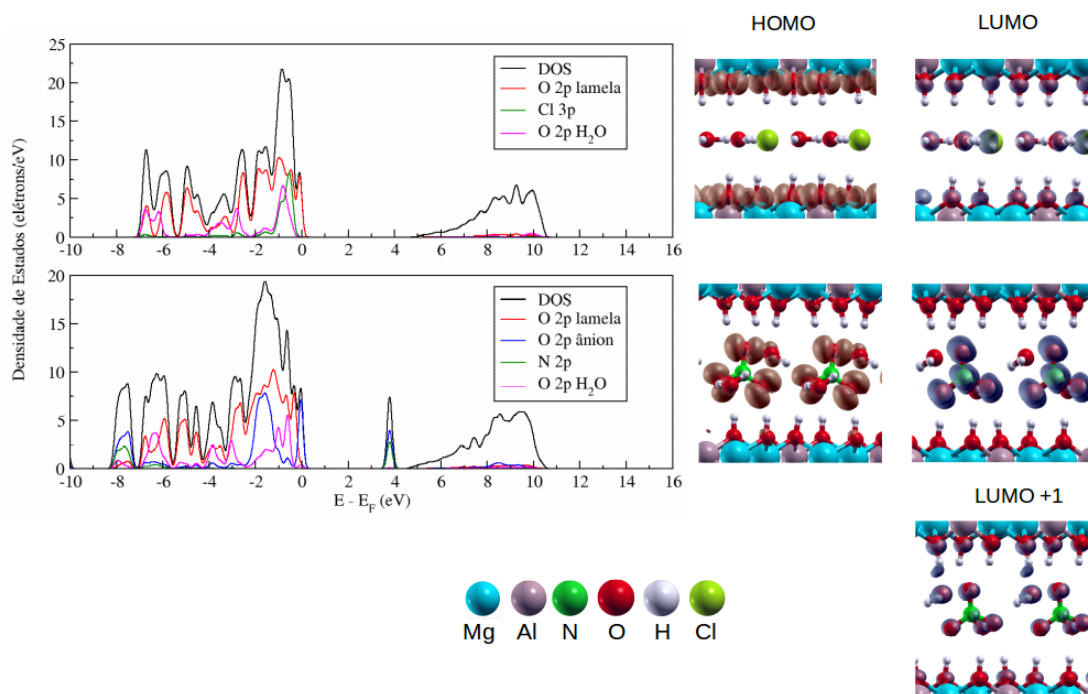
moléculas de água. De maneira geral os HDL com a lamela composta por MgAl a última banda ocupada pode possuir estados localizados ( $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ ) ou deslocalizados, entretanto para a primeira banda desocupada só são observados estados deslocalizados.

Figura 5.23 – Estrutura de bandas DFT e com correção GW para os HDL [Mg-Al-Cl], [Mg-Al- $\text{NO}_3$ ], [Mg-Al- $\text{CO}_3$ ], [Mg-Al-OH].



Fonte: Elaborado pelo autor.

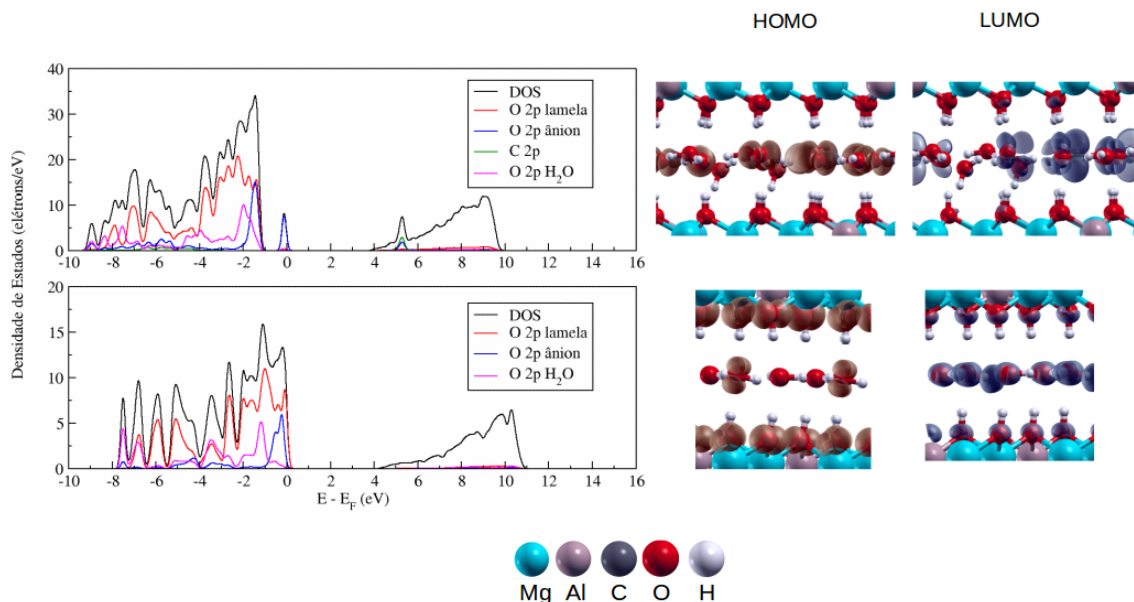
Figura 5.24 – Densidade de estados projetada e módulo ao quadrado dos níveis HOMO e LUMO para os HDL [Mg-Al-Cl] e [Mg-Al-NO<sub>3</sub>] na DFT. Superfície de contorno 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 5.26 mostra a estrutura de banda calculada para os HDL com a composição da lamela ZnAl, onde que em azul temos as bandas calculadas com o funcional GGA/PW91 e em vermelho tracejado a correção feita pelo método GW. O mesmo comportamento verificado anteriormente é observado para o HDL de lamela composta por ZnAl contendo nitrato, a DFT prevê de forma equivocada a primeira banda desocupada. As Figuras 5.27 e 5.28 mostram as densidade de estados projetadas e os níveis HOMO e LUMO para os HDL [Zn-Al-Cl], [Zn-Al-NO<sub>3</sub>], [Zn-Al-CO<sub>3</sub>] e [Zn-Al-OH], a isosuperfície utilizada foi igual a 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>. Diferentemente do HDL de MgAl somente o HDL [Zn-Al-CO<sub>3</sub>] apresentou a última banda ocupada *flat*, estados localizados no ânion carbonato, orbitais O 2p do ânion.

Figura 5.25 – Densidade de estados projetada e módulo ao quadrado dos níveis HOMO e LUMO para os HDL [Mg-Al-CO<sub>3</sub>] e [Mg-Al-OH] na DFT. Superfície de contorno 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>.



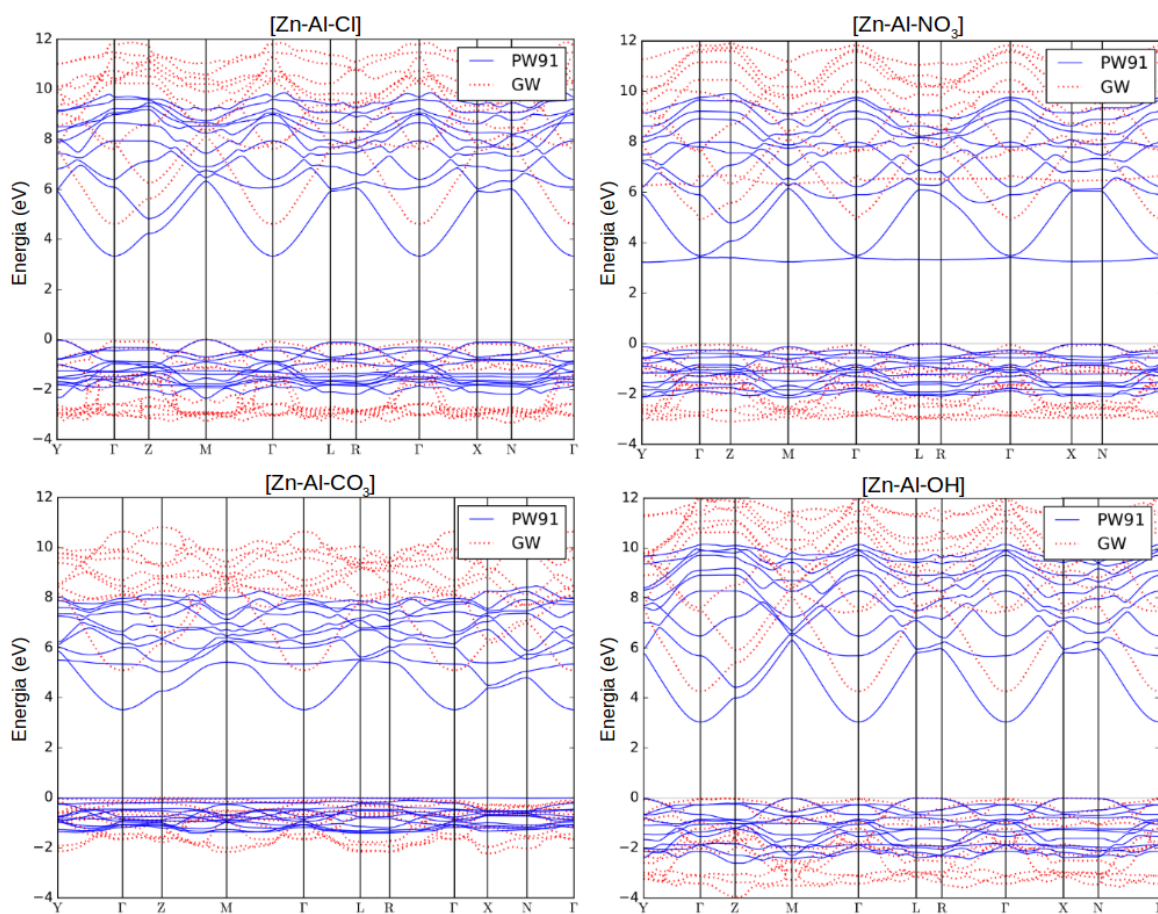
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os demais HDL com a lamela de ZnAl, o nível HOMO são dos estados 2p do oxigênio da lamela. Esse mesmo comportamento foi observado para os HDL com composição lamelar ZnAl intercalados com os herbicidas e os HDL com sulfato e cátion intercalados. O nível LUMO para os HDL de ZnAl foi semelhante ao de MgAl onde temos estados deslocalizados nos orbitais 2p oxigênio da lamela, ânion e moléculas de água. No caso do íon cloreto temos o orbital 3p do ânion. Lembrando que para o HDL intercalado com nitrato consideramos o nível LUMO+1 que seria a banda corrigida pelo método GW.

A energia de gap de banda eletrônico calculado é mostrado pela Tabela 5.15 apresentando todos os métodos utilizados. Existe uma grande discrepância entre os valores calculados pela DFT utilizando o funcional PW91 e seus estados de Kohn-Sham corrigidos pelo método GW, onde é possível encontrar uma diferença de até 3,33 eV para o HDL [Mg-Al-CO<sub>3</sub>] (diferença entre o gap de banda PW91 e GW). O funcional híbrido HSE06 apresenta um melhor desempenho que o funcional PW91 considerando a diferença de gap. O cálculo com o funcional HSE06 chega a ter uma discrepância de aproximadamente 26% no valor de gap, para o HDL [Zn-Al-OH], enquanto o funcional PW91 a discrepância é de

aproximadamente 47%, para o HDL [Mg-Al-CO<sub>3</sub>]. Para os HDL de ZnAl o funcional híbrido chega a ter um valor superestimado de gap de banda comparado ao GW. Os HDL intercalados com NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a primeira banda de condução prevista continua não tendo o mínimo de energia no ponto  $\Gamma$  como foi mostrado pelo método GW.

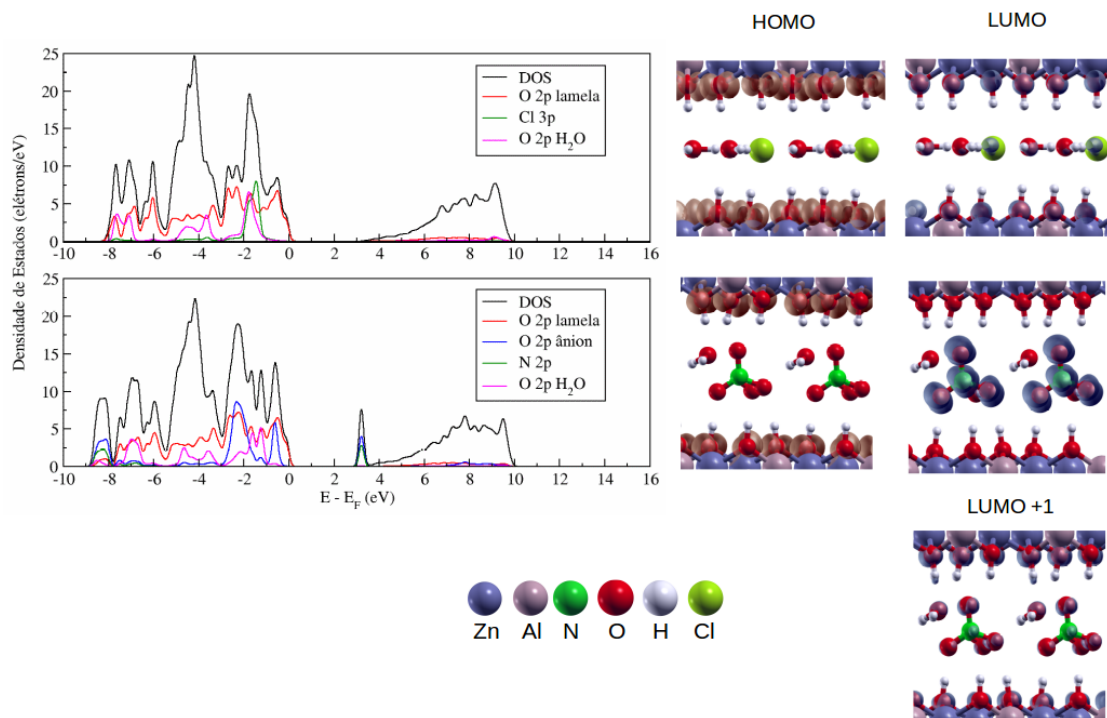
Figura 5.26 – Estrutura de bandas DFT e com correção GW para os HDL [Zn-Al-Cl], [Zn-Al-NO<sub>3</sub>], [Zn-Al-CO<sub>3</sub>], [Zn-Al-OH].



Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 5.27 – Densidade de estados projetada e módulo ao quadrado dos níveis HOMO e LUMO para os HDL [Zn-Al-Cl] e [Zn-Al-NO<sub>3</sub>] na DFT. Superfície de contorno 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

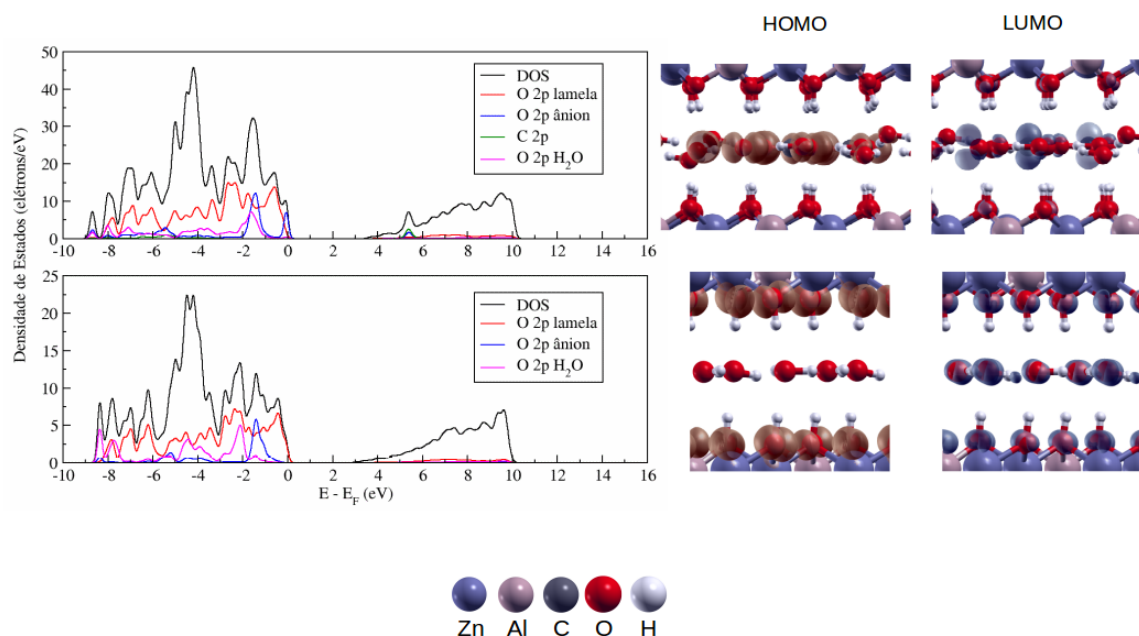
Tabela 5.15 – Gap de banda calculado para os HDL (eV).

HDL	PW91	GW	HSE06
[Mg-Al-CO <sub>3</sub> ]	3,75	7,08	5,96
[Mg-Al-NO <sub>3</sub> ]	3,97	6,35	5,55
[Mg-Al-Cl]	4,83	7,47	7,11
[Mg-Al-OH]	4,25	6,99	6,56
[Zn-Al-CO <sub>3</sub> ]	3,16	4,71	5,41
[Zn-Al-NO <sub>3</sub> ]	3,53	5,10	4,84
[Zn-Al-Cl]	3,28	4,71	5,42
[Zn-Al-OH]	2,91	4,03	5,08

Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 5.28 – Densidade de estados projetada e módulo ao quadrado dos níveis HOMO e LUMO para os HDL [Zn-Al-CO<sub>3</sub>] e [Zn-Al-OH] na DFT. Superfície de contorno 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentro de ambos grupos de HDL, lamela composta por MgAl e ZnAl, a variação no gap de banda de diferentes ânions intercalados é de aproximadamente 1,1 eV considerando a diferença entre o maior e menor gap de banda dentro de cada família. A mudança na composição lamelar pode levar a uma variação de gap de banda de até 2,96 eV (diferença entre os HDL [Mg-Al-OH] e [Zn-Al-OH]). Quanto a natureza do gap de banda somente o HDL [Mg-Al-OH] apresentou gap direto.

Resumindo tanto a composição lamelar quanto o ânion intercalado afetam o gap de banda eletrônico dos HDL. As bandas com comportamento *flat* são de estados localizados no ânion intercalado. O nível LUMO apresentou os orbitais 2p dos átomos de oxigênio tanto da lamela quanto do ânion e as moléculas de água da região interlamelar. A composição lamelar ZnAl apresentou menores gap de banda que os hidróxidos duplos lamelares de MgAl.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese foi possível apresentar, por meio de cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade, utilizando condições de contorno periódicas e bases de ondas planas, hidróxidos duplos lamelares que podem ser utilizados no agronegócio. Os cálculos DFT são uma ferramenta para a contribuição na caracterização de experimentos e predição de propriedades eletrônicas de materiais e moléculas.

Os HDL de MgFe intercalados com os ânions  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  mostraram ser termodinamicamente favoráveis à troca direta por  $\text{CO}_3^{2-}$ , enquanto que para a troca na qual o  $\text{CO}_3^{2-}$  é gerado a partir de  $\text{CO}_2$ , somente o HDL intercalado com  $\text{NO}_3^-$  apresentou um processo termodinamicamente favorecido. Desse modo foi possível mostrar termodinamicamente a possibilidade de liberação dos nutrientes e o uso como fertilizantes. Os cálculos restritos, não restritos e DFT+U foram realizados para comparar as metodologias. As estruturas otimizadas mostraram um bom acordo com os dados experimentais independente da metodologia utilizada. Os cálculos DFT+U apresentaram os parâmetros de rede superiores aos demais, mas essas diferenças estruturais podem ser negligenciadas. Com os cálculos de diferença de densidade de carga, densidades de estados projetada e carga de Bader foi possível mostrar que o ânion carbonato interage mais fortemente com a lamela e é o ânion que melhor estabiliza a estrutura entre os estudados.

A inclusão da polarização de spin se mostrou suficiente para o cálculo da energia total, estrutura vibracional e propriedade termodinâmica para os HDL quem continham átomos de camada aberta, entretanto somente a DFT+U foi capaz de reproduzir corretamente o comportamento de um semicondutor e densidade próxima ao nível de Fermi. A energia livre de Gibbs envolvendo os cálculos restritos estava superestimada, mostrando de forma inconsistente que seria mais fácil liberar  $\text{HPO}_4^{2-}$  do que  $\text{NO}_3^-$  o que é incoerente segundo dados experimentais.

Devido a dificuldade de síntese de hidróxidos duplos lamelares intercalados com fosfato, baixa cristalinidade, contaminação por carbonato, foram construídos modelos com ânion  $\text{HPO}_4^{2-}$  em diferentes orientações. O espaçamento basal encontrado para os HDL estão dentro da faixa experimental. A estrutura mais estável encontrada, foi a que a orientação de ambos os ânions, as arestas interagem com as lamelas hidroxiladas ( $[\text{Mg-Al-HPO}_4 \times]$ ). Os comprimentos e ângulos de ligação dos ânions intercalados não demonstram uma relevante

diferença quanto as diferentes orientações. As ligações de hidrogênio foram identificadas como, de força moderada, de acordo com suas distâncias segundo a referência utilizada.

Os HDL em que os ânions intercalado apresentavam a mesma orientação resultaram na mesma carga de Bader, e projeções na densidade de estados semelhante. Enquanto que a estrutura em que cada ânion estava em uma orientação diferente, apresentou uma diferente carga de Bader e o ânion que interage com as lamelas hidroxiladas por suas arestas ( $\times$ ) apresentou uma menor carga e uma característica mais básica, projeção na banda de valência mais próxima ao nível de Fermi.

O diagrama de fase teórico que representa o processo de desidratação, mostrou que a pressão parcial de vapor de água influencia na temperatura em que ocorre a desidratação desse HDL. O cálculo da energia livre de Gibbs, para o processo de troca aniônica de  $\text{HPO}_4^{2-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$ , mostrou que a reação é termodinamicamente favorável e que o HDL tem potencial uso como fertilizante.

Os cálculos DFT também tiveram um bom desempenho na simulação dos compostos tipo hidrotalcita, capazes de trocar o cátion hexahidratado intercalado. A simulação dos minerais de ocorrência natural motukoreaita e nautroglaucoerinita tiveram um bom acordo com os dados experimentais. A termodinâmica mostrou que o politipo 3R é o mais estável para as composições testadas. A mudança na composição da lamela não afetou a termodinâmica de troca catiônica, entretanto os grupos hidroxila mostraram um comportamento mais básico. A troca de potássio por sódio foi termodinamicamente favorável. Esse foi o primeiro trabalho onde foi realizado cálculos DFT para HDL como trocadores catiônicos. A troca dos cátions ocorre sem a alteração nos ânions como indicado experimentalmente.

Os modelos para hidróxidos duplos lamelares intercalados com os herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e o ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) foram construídos e a geometria obtida mostrou um bom acordo com os dados experimentais independente da metodologia de síntese. Também foi possível identificar os principais modos vibracionais dos herbicidas intercalados nos HDL relatados na literatura. A interação entre esses herbicidas e o HDL se dá por ligações de hidrogênio da lamela hidroxilada e o grupo carboxila. A densidade de estados projetada mostrou que independente da composição lamelar  $\text{MgAl}$  ou  $\text{ZnAl}$ , os herbicidas são os sítios básicos desses HDL. A carga de Bader encontrada para ambos os herbicidas foi a mesma.

O estudo da energia e natureza do gap de banda para os hidróxidos duplos lamelas mostrou que tanto a composição lamelar quanto o ânion intercalado afetam a energia de gap eletrônico. Somente o HDL [Mg-Al-OH] teve gap direto. Os HDL com a lamela composta por ZnAl mostraram menores gap de banda que a lamela de MgAl. Os cálculos DFT com o funcional GGA/PW91 mostraram valores de gap de banda bem discrepantes comparados aos cálculos GW. O funcional híbrido HSE06 para alguns HDL apresentou um gap de banda próximo ao GW, entretanto não consegue contornar certos erros da DFT, como a previsão da primeira banda desocupada para os HDL intercalados com nitrato.

O módulo ao quadrado do nível HOMO para os HDL são majoritariamente compostos pelo orbital 2p dos átomos de oxigênio da lamela, quando é observada uma banda *flat*, temos um estado localizado, orbitais 2p do oxigênio presente no ânion ou 3p quando o ânion é Cl<sup>-</sup>. Para o nível LUMO foram identificados os orbitais 2p para oxigênio, ânion, lamela e moléculas de água e 3p para o HDL intercalado com o ânion cloreto.

O custo computacional para os cálculos GW é bastante elevado, onde que a correção de somente 21 bandas para cada HDL em um computador com 20 núcleos de processamento de 128 GB de memória RAM levou cerca de uma semana. O custo para o cálculo com funcional híbrido também é elevado comparando-o com o funcional GGA, mas ainda é bem menor que a correção feita pelo cálculo GW.

As simulações efetuadas neste trabalho foram bem sucedidas, a qualidade do modelo para a simulação dos HDL, a cada nova proposição e propriedade que se deseja simular deixa claro o quão robusto e eficiente é o modelo proposto por Costa *et al.* (2010). Os cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade utilizando base de ondas planas e pseudopotenciais, se mostra uma ferramenta eficaz para o estudo dos hidróxidos duplos lamelares.

Como próximas etapas desse trabalho seria interessante incluir a termodinâmica de troca aniônica para os herbicidas estudados, realizando tanto a liberação quanto a intercalação dos herbicidas. Para isso seria necessário a simulação utilizando efeito do solvente pois até onde o autor conhece não existem dados experimentais termodinâmicos para realizar a aproximação para o ciclo termodinâmico como mostrado nesse trabalho para os ânions inorgânicos. Também seria interessante estudar a dinâmica de reações de troca aniônica utilizando dinâmica molecular, na qual um modelo de HDL seria introduzido em uma solução contendo os ânions que se deseja realizar a troca e o solvente seria água. Assim

podendo avaliar a difusão dos ânions no processo de troca aniônica, variação do espaçamento basal e cinética de troca aniônica. O estudo de gap de banda pode ser expandido para HDL com diferentes frações molares para avaliar o efeito do gap em relação a fração molar dos HDL. Outras combinações para a composição dos cátions da lamela também podem ser realizadas, inserção de defeitos e dopagem na lamela. Os hidróxidos duplos lamelares podem ter efeitos interessantes para engenharia de gap devido a quantidade de modificações que podem ser feitas em sua estrutura.

## REFERÊNCIAS

- ABELSON, P. H. A potential phosphate crisis. **Science**, v. 283, p. 5410, 1999.
- ALCARDE, J. C. Fertilizantes. *In*: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (eds). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 737-768.
- ARYASETIAWAN, F.; GUNNARSSON, O. The GW Method. **Rep. Prog. Phys.**, v. 61, p. 237-312, 1998.
- ASCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Níveis eletrônicos em um potencial periódico: propriedades gerais. *In*: ASCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do Estado Sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011. p. 141-163.
- ASIF, M.; AZIZ, A.; AZEEM, M.; WANG, Z.; ASHRAF, G.; XIAO, F.; CHEN, X.; LIU, H.; A review on electrochemical biosensing platform based on layered double hydroxides for small molecule biomarkers determination. **Adv. Colloid Interfac.** v. 262, p. 21-38, 2018.
- AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. Review on materials & methods to produce controlled coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11-21, 2014.
- ANISIMOV, V. I.; GUNNARSSON, O. Density-functional calculation of effective Coulomb interaction in metals. **Phys. Rev. B**, v. 43, p. 7570-7574, 1991.
- ANISIMOV, V. I.; ARYASETIAWAN, F.; LICHTENSTEIN, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 9, p. 767-808, 1997.
- BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: a Quantum Theory**. Oxford University Press, USA, 1990.
- BADREDDINE, M.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; ROY, A. D.; BESSE, J. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. **Mater. Lett.** v. 38, p. 391-395, 1999.
- BARONI, S.; GIANNOZZI, P.; TESTA, A. Green's-functional approach to linear response in solids. **Phys. Rev. Lett.** v. 58, p. 1861-1864, 1987.
- BARONI, S.; GIRONCOLI, S.; CORSO, A.; GIANNOZZI, P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Rev. Mod. Phys.** v. 73, p. 515-562, 2001.
- BEDOS, C.; CELIER, P.; CALVET, R.; BARRIUSO, E. Occurrence of pesticides in the atmosphere in France. **Agronomie**, v. 22, p. 35-49, 2002.

BENÍCIO, L. P. F.; CONSTANTINO, V. R. L.; PINTO, F. G.; VERGÜTZ, L.; TRONTO, J.; COSTA, L. M. Layered Double Hydroxides: New Technology in Phosphate Fertilizers Based on Nanostructured Materials. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 5, p. 399-409, 2017.

BENÍCIO, L. P. F.; EULÁLIO, D.; GUIMARÃES, L. M.; PINTO, F. G.; COSTA, L. M.; TRONTO, J. Layered Double Hydroxides as Hosting Matrices for Storage and Slow Release of Phosphate Analyzed by Stirred-Flow Method. **Materials Research**, v. 21, p. 1-13, 2018.

BERG, F. V. D.; KUBIAK, R.; BENJEY, W. G.; MAJEWSKI, M. S.; YATES, S. R.; REEVES, G. L.; SMELT, J. H.; LINDEN, A. M. A. V. D. Emission of pesticides into the air. **Water, Air, Soil Pollut.** v. 115, p. 195-218, 1999.

BERNARDO, M. P.; MOREIRA, F. K. V.; COLNAGO, L. A.; RIBEIRO, C. Physico-chemical assessment of [Mg-Al-PO<sub>4</sub>]-LDHs obtained by structural reconstruction in high concentration of phosphate. **Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects**, v. 497, p. 53-62, 2016.

BONHOMME, C.; GERVAIS, C.; BABONNEAU, F.; COELHO, C.; POURPINT, F.; AZAÏS, T.; ASBROOK, S. E.; GRIFFIN, J. M.; YATES, J. R.; MAURI, F.; PICKARD, C. J. First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View. **Chem. Rev.** v. 112, p. 5733-5779, 2012.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur Quantentheorie der Moleküle, **Annalen der Physik. Leipzig**, v. 84, p. 457-484, 1927.

BRUNA, F.; CELIS, R.; PAVLOVIC, I.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M. A. Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid (MCPA): Systems Mg-Al, Mg-Fe and Mg-Al-Fe. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1476-1481, 2009.

BURKE, K.; PERDEW, J. P.; WANG, Y. Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional. In: DOBSON, J. F.; VIGNALE, G.; DAS, P. M. (eds) **Electronic Density Functional Theory Recent Progress and New Directions**. New York: Springer Science, 1998, p. 81-111.

CAMPOS, E. V. R.; OLIVEIRA, J. L.; FRACETO, L. F.; SINGH, B. Polysaccharides as safer release systems for agrochemicals. **Agron. Sustain. Develop.** v. 35 p. 47-66, 2015.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (eds). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 376-470.

CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, p.1318-1343, 2006.

CARDOSO, L. P.; CELIS, R.; CORNEJO, J.; VALIM, J. B. Layered Double Hydroxides as Supports for the Slow Release of Acid Herbicides. **J. Agric. Food Chem.** v. 54, p. 5968-5975, 2006.

- CARMO, W. R.; HADDAD, J. F.; CHAGAS, L. H.; BELTRÃO, M. S. S.; CARVALHO, G. S. G.; OLIVEIRA, L. C. A.; SOUZA, T. E.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R. Effect of precursor synthesis on the physicochemical properties of Zn-Mg-Al mixed oxides. **Appl. Clay Sci.** v. 116, p. 31-38, 2015.
- CASTRO, G. F.; FERREIRA, J. A.; EULÁLIO, D.; SOUZA, S. J.; NOVAIS, S. V.; NOVAIS, R. F.; PINTO, F. G.; TRONTO, J. Layered double hydroxides: matrices for storage and source of boron for plant growth. **Clay Minerals**, v. 53, p. 79-89, 2018.
- CAVANI, G.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catal. Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.
- CHAGAS, L. H.; CARVALHO, G. S. G.; CARMO, W. R.; SAN GIL, R. A. S.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; DINIZ, R.; SENA, L. A.; ACHETE, C. A. MgCoAl and NiCoAl LDHs synthesized by the hydrothermal urea hydrolysis method: Structural characterization and thermal decomposition. **Mater. Res. Bull.** v. 64, p. 207-215, 2015.
- CHAO, Y.; CHEN, P.; WANG, S. Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides with varying layer charge density. **Appl. Clay Sci.** v. 40, p. 193-200, 2008.
- CHEN, D.; SUTER, H.; ISLAM, A.; EDIS, R.; FRENEY, J. R.; WALKER, C. N. Prospects of improving efficiency of fertiliser nitrogen in Australian agriculture: a review of enhanced efficiency fertilisers. **Aust. J. Soil Res.** v. 46, p. 289-301, 2008.
- CHILDERS, D. L.; CORMAN, J.; EDARDS, M.; ELSER, J. J. Sustainability Challenges of Phosphorus and Food: Solutions from Closing the Human Phosphorus. **BioScience**, v. 61, p. 117-124, 2011.
- COCOCCIONI, M.; GIRANCOLI, S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. **Physical Review B**, v. 71, p. 035105, 2005.
- COHEN, M. L.; SCHLÜTER, M.; CHELIKOWSKY, J. R.; LOUIE, S. G. Self-consistent pseudopotential method foà esquerda e com espaçamento simplesr localized configurations: Molecules. **Phys. Rev. B**, v. 12, p. 5575-5579, 1975.
- CONSTANTINO, V. R. L.; PINNAVAIA, T. J. Structure-reactivity relationships for basic catalysts derived from a Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> layered double hydroxide. **Catalysis Letters**, v. 23, p. 361-367, 1994.
- COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; DINIZ, R.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Structural Model Proposition and Thermodynamic Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, p. 14133-14140, 2010.
- COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Ab Initio Simulation of Changes in Geometry, Electronic Structure, and Gibbs Free Energy Caused by Dehydration of Hydrotalcites Containing Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> Counteranions. **J. Phys. Chem. B**, v. 115, p. 3531-3537, 2011.



- COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Comparative Structural, thermodynamic and electronic analyses of Zn-A-A<sup>n</sup> hydrotalcite-loke compounds (A<sup>n</sup> = Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>): An ab initio study. **Appl. Clay Sci.** v. 56, p. 16-22, 2012.
- COOPER, M. A.; HAWTHORNE, F. C. The Crystal Structure of Shigaite, [AlMn<sup>+2</sup>(OH)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>, a Hydrotalcite-group Mineral. **Can. Mineral.** v. 34, p. 91-97, 1996.
- CREPALDI, L. E.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.
- DEL ARCO, M.; GUTIÉRREZ, S.; MARTÍN, C.; RIVES, V.; ROCHA, J. Effect of the Mg:Al Ratio on Borate or Silicate/Nitrate Exchange in Hydrotalcite. **J. Solid State Chem.** v. 151, p. 272-280, 2000.
- DESLIPPE, J.; SAMSONIDZE, G.; STRUBBE, D. A.; JAIN, M.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. BerkeleyGW: A massively parallel computer package for the calculation of the quasiparticle and optical properties of materials and nanostructures. **Computer Physics Communications**, v. 183, p. 1269-1289, 2012.
- DIAS, A.; CUNHA, L.; VIEIRA, A. C. Synthesis and properties of A<sub>6</sub>B<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (A = Mg, Ni, Zn, Co, Mn and B = Al, Fe) materials for environmental applications. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 1346, 2011.
- DONG, Y.; ZHANG, P.; KOU, Y.; YANG, Z.; LI, Y.; SUN, X. A First-Principles Study of Oxygen Formation Over NiFe-Layered Double Hydroxides Surface. **Catal. Lett.** v. 145, p. 1541-1548, 2015.
- EPA. **United States Environment Protection Agency**, 2019. What is a Pesticide. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients>> Acesso em: 07 de ago. 2019.
- ERNANI, P. G.; ALMEIDA, J. A.; SANTOS, F. C. Potássio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (eds). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 551-594.
- EVERAERT, M.; WARRINNIER, R.; BAKEN, S.; GUSTAFSSON, J.; VOS, D.; SMOLDERS, E. Phosphate-Exchanged Mg-Al Layered Double Hydroxides: A New Slow Release Phosphate Fertilizer. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 4, p. 4280-4287, 2016.
- FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**, 2019. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RFN/visualize>> Acesso em: 28 de ago. 2019.
- FONSECA, C. G.; VAISS, V. S.; WYPYCH, F.; DINIZ, R.; LEITÃO, A. A. Structural and thermodynamic investigation of the hydration-dehydration process of Na<sup>+</sup>-montmorillonite using DFT calculations. **Appl. Clay Sci.** v. 143, p. 212-219, 2017.

- FROST, R. L.; XI, Y.; SCHOLZ, R.; LÓPEZ, A.; BELOTTI, F. M. Vibrational spectroscopic characterization of the phosphate mineral hureaulite -  $(\text{Mn,Fe})_5(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ . **Vib. Spectrosc.** v. 66, p. 69-75, 2013.
- GARRIDO, E. M.; SANTOS, M.; SILVA, P.; CAGIDE, F.; GARRIDO, J.; BORGES, F. (2012) Host-guest complexes of phenoxy alkyl acid herbicides and cyclodextrins. MCPA and  $\beta$ -cyclodextrin. **J. Environ. Sci. Health Part B**, v. 47, p. 869-875, 2012.
- GHOLAMI, P.; KHATAEE, A.; SOLTANI, R. D. C.; DINPAZHOH, L.; BHATNAGAR, A. Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@biochar nanocomposite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 382, p. 121070, 2020.
- GHORMADE, V.; DESHPANDE, M. V.; PAKNIKAR, K. M. Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants. **Biotechnol. Adv.** v. 29, p. 792-803, 2011.
- GIANNOZZI, P. *et al.*; QUANTUM ESPRESSO: a modular and open source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, p. 395502, 2009.
- GOH, K.; LIM, T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Res.** v. 42, p. 1343-1368, 2008.
- GRANT, C. A.; FLATEN, D. N.; TOMASIEWICZ, D. J.; SHEPPARD, S. C. A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta. **Informações Agronômicas**. n. 95, p. 1-5, 2001.
- GROFFMAN, P. M. Nitrogen in the environment. *In*: SUMNER, M. E. (ed). **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. C190-C200.
- GUALANDI, I.; VLAMIDIS, Y.; MAZZEI, L.; MUSELLA, E.; GIORGETTI, M.; CHRISTIAN, M.; MORANDI, V.; SCAVETTA, E.; TONELLI, D. Ni/Al Layered Double Hydroxide and Carbon Nanomaterial Composites for Glucose Sensing. **ACS Appl. Nano Mater.** v. 2, p. 143-155, 2019.
- HALMA, M.; MOUSTY, C.; FORANO, C.; SANCELME, M.; BESSE-HOGGAN, P.; PREVOT, V. Bacteria encapsulated in layered double hydroxides: Towards an efficient bionanohybrid for pollutant degradation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 126, p. 344-350, 2015.
- HASHIMOTO, K.; MOROKUMA, K. Ab Initio Molecular Orbital Study of  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-6$ ) Clusters and Their Ions. Comparison of Electronic Structure of the "Surface" and "Interior" Complexes. **J. Am. Chem. Soc.** v. 116, p. 11436-11443, 2011.
- HAUCK, R. D. Slow release and bio-inhibitor-amended nitrogen fertilizers. *In*: ENGELSTAD, O. P. (ed). **Fertilizer technology and use**. 3 ed. Madison, WI: Soil Science Society of America, Inc., 1985, p. 293-322.

- HE, J.; WEI, M.; LI, B.; KANG, Y.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Preparation of Layered Double Hydroxides. In: DUAN, X.; EVANS, D. G. **Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding**. Vol 119, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 89-119, 2006.
- HEDIN, L. New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem, **Phys. Rev.** v. 139, p. A796-A823, 1965.
- HEDIN, L.; LUNDQVIST, S. Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids, In: SEIZ, F.; TURNBULL, D.; EHRENREICH, H. (eds.). **Advances in Research and Applications, in: Solid State Physics**, vol. 23, Academic Press, 1970, p. 1-181.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **J. Chem. Phys.** v. 118, p. 8207-8215, 2003.
- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]". **J. Chem. Phys.** v. 124, p. 219906, 2006.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 136, p. B864, 1964.
- HSU, H.; UMEMOTO, K.; BLAHA, P.; WENTZCOVITCH, R. M. Spin states and hyperfine interactions of iron in (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite under pressure. **Earth Planet. Sci. Lett.** v. 294, p. 19-26, 2010.
- HSU, H.; UMEMOTO, K.; COCOCCIONI, M.; WENTZCOVITCH, R. M. The Hubbard U correction for iron-bearing minerals: A discussion based on (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite. **Phys. Earth Planet. Inter.** v. 185, p. 13-19, 2011.
- HUANG, S.; DENG, C.; WANG, S.; WEI, W.; CHEN, H.; WANG, Y. Electrostatic action induced interfacial accumulation of layered double hydroxides towards highly efficient flame retardance and mechanical enhancement of thermoplastic polyurethane/ammonium polyphosphate. **Polym. Degrad. Stab.** v. 165, p. 126-136, 2019.
- HUMINICKI, D. M. C.; HAWTHORNES, F. C. The Crystal Structure of Nikischerite, NaFe<sup>2+</sup><sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>, a Mineral of the Shigaite Group. **Can. Mineral.** v. 41, p. 79-82, 2003.
- HUSSEIN, M. Z.; YAHAYA, A. H.; ZAINAL, Z.; KIAN, L. H. Nanocomposite-based controlled release formulation of an herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetate encapsulated in zinc-aluminium-layered double hydroxide. **Sci. Technol. Adv. Mat.** v. 6, p. 956-962, 2005.
- HYBERTSEN, M. S.; LOUIE, S. G. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. **Phys. Rev. B**, v. 34, p. 5390, 1986.
- INACIO, J.; TAVIOT-GUÉHO, C.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. **Appl. Clay Sci.** v. 18, p. 255-264, 2001.

ISRAËLI, Y.; TAVIOT-GUÉHO, C.; BESSE, J.; MOREL, J.; MOREL-DESROSIERS, N. Thermodynamics of anion exchange on a chloride-intercalated zinc–aluminum layered double hydroxide: a microcalorimetric study. **J. Chem. Soc., Dalton Trans**, p. 791-796, 2000.

JOHNSTON, E. A.; POULTON, P. R.; FIXEN, P. E.; CURTIN, D. Phosphorus: Its Efficient Use in Agriculture. SPARKS, L. P. (ed) *In: Advances in Agronomy*. San Diego: Elsevier Press, 2014. p. 177-228.

KHALDI, M.; ROY, A. D.; CHAOUCH, M.; BESSE, J. New Varieties of Zinc-Chromium-Sulfate Lamellar Double Hydroxides. **J. Solid State Chem.** v. 130, p. 66-73, 1997.

KHENIFI, A.; DERRICHE, Z.; MOUSTY, C.; PRÉVOT, V.; FORANA, C. Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by Ni<sub>2</sub>AlNO<sub>3</sub> layered double hydroxide. **Appl. Clay Sci.** v. 47, p. 362-371, 2010.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. Hoboken, John Wiley & sons, LTD, 2001.

KOILRAJ, P.; ANTONYRAJ, C. A.; GUPTA, V.; REDDY, C. R. K.; KANNAN, S. Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer. **Appl. Clay Sci.** v. 86, p. 111-118, 2013.

KOKALJ, A. Computer Graphics and Graphical User Interfaces as Tools in Simulations of Matter at the Atomic Scale. **Comput. Mater. Sci.** v. 28, p. 155-168, 2003.

KOMARNENI, S.; NEWALKAR, B. L.; LI, D.; GHEYI, T.; LOPANO, C. L.; HEANEY, P. J.; POST, J. E. Anionic Clays as Potential Slow-Release Fertilizers: Nitrate Ion Exchange. **Journal of Porous Materials**, v. 10, p. 243-248, 2003.

KOHN, W.; SHAM, J. L.. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. B**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.

LAKRAIMI, M. LEGROURI, A.; BARROUG, A.; ROY, A.; BESSE, J. P. Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. **J. Mater. Chem.** v. 10, p. 1007-1011, 2000.

LEGROURI, A.; LAKRAIMI, M.; BARROUG, A.; ROY, A.; BESSE, J. P. Removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetate from water to zinc-aluminium-chloride layered double hydroxides. **Water Research**, v. 39, p. 3441-3448, 2005.

LEITÃO, A. A.; VUGMAN, N. V.; BIELSCHOWSKY, C. E. On the origin of <sup>13</sup>C and <sup>14</sup>N hyperfine interactions in [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> and [Rh(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> complexes in KCl host lattice. **Chem. Phys. Lett.** v. 321, p. 269-274, 2000.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do Solo e Produtividade Agrícola. *In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (eds). Fertilidade do Solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 2-64.

LI, J.; YAO J., LI, Y.; SHAO, Y.; Controlled release and retarded leaching of pesticides by encapsulating in carboxymethyl chitosan/bentonite composite gel. **J. Environ. Sci. Health B**, v. 47, p. 795-803, 2012.

LI, H.; MA, J.; EVANS, D. G.; ZHOU, T.; LI, F.; DUAN, X. Molecular Dynamics Modeling of the Structures and Binding Energies of  $\alpha$ -Nickel Hydroxides and Nickel-Aluminum Layered Double Hydroxides Containing Various Interlayer Guest Anions. **Chem. Mater.** v. 18, p. 4405-4414, 2006.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84<sup>th</sup> ed. CRC Press, 2003.

LIU, Y.; LANG, J.; WANG, T.; JAWAD, A.; WANG, H.; KHAN, A.; CHEN, Z.; CHEN, Z. Enhanced degradation of isoproturon in soil through persulfate activation by Fe-based layered double hydroxide: different reactive species comparing with activation by homogenous Fe (II). **Environ. Sci. Pollut. R.** v. 25, p. 26394-26404, 2018.

MALHI, S. S.; HADERLEIN, L. K.; PAULY, D. G.; JHONSTON, A. M. Improving Fertilizers Phosphorus Use Efficiency. **Better Crops**, v. 86, p. 8-9, 2002.

MANOHARA, G. V.; PRASANA, S. V.; KAMATH, P. V. Structure and Composition of the Layered Double Hydroxides of Mg and Fe: Implications for Anions-Exchange Reactions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 16, p. 2624-2630, 2011.

MAKOV, G.; PAYNE, M. C; Periodic boundary conditions in *ab initio* calculations. **J. Phys. Chem. B**, v. 51, p. 4014-4022, 1995.

MCINTYRE, C. W.; PAI, P.; WARWICK, G.; WILKIE, M.; TOFT, A. J.; HUTCHISON, A. J. Iron-Magnesium Hydroxycarbonate (Fermagate): A Novel Non-Calcium-Containing Phosphate Binder for the Treatment of Hyperphosphatemia in Chronic Hemodialysis Patients. **Clin. J. Am. Soc. Nephrol.** v. 4, p. 401-409, 2009.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. The Boltzmann Factor and Partition Functions. *In*: MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. (eds). **Physical Chemistry A Molecular Approach**. Sausalito, California: University Science Books, 1997. p. 693-722.

METHFESSEL, M.; PAXTON, A. T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.** v. 40, p. 3616-3621, 1989.

MILLS, S. J.; CHRISTY, A. G.; GÉNIN, J. R.; KAMEDA, T.; COLOMBO, F. Nomenclature of the Hydrotalcite Supergroup: Natural Layered Double Hydroxides. **Mineral. Mag.** v. 76, p. 1289-1336, 2012.

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

MOGUL, M. G.; AKIN, H.; HASIRCI, N.; TRANTOLO, D. J.; GRESSER, J. D.; WISE, D. L. Controlled release of biologically active agents for purposes of agricultural crop management. **Resour. Conserv. Recy.** v. 16, p. 289-320, 1996.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5188-5192, 1976.

MORAES, P. I. R.; TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; LEITÃO, A. A. Ab Initio Study of Layered Double Hydroxides Containing Iron and Its Potential Use as Fertilizer. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, p. 9965-9974, 2016.

MORAES, P. I. R.; TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; LEITÃO, A. A. Investigation on sustainable phosphate release in agriculture: Structural and thermodynamic study of stability, dehydration and anionic exchange of Mg-Al-HPO<sub>4</sub> layered double hydroxides by DFT calculations. **Appl. Clay Sci.** v. 162, p. 428-434, 2018.

MORAES, P. I. R.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. DFT Study of Layered Double Hydroxides with Cation Exchange Capacity: (A<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>[Mg<sup>2+</sup><sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O (M<sup>2+</sup> = Mg, Zn and A<sup>+</sup> = Na, K). **J. Phys. Chem. C**, v. 123, p. 9838-9845, 2019.

MOUJAHID, E. M.; LAHKALE, R.; OUASSIF, H.; BOURAGBA, F. Z.; ELHATIMI, W. New organic dye/anionic clay hybrid pigments: Preparation, optical properties and structural stability. **Dyes and Pigments**, v. 162, p. 998-1004, 2019.

NADIMINTI, P. P.; SHARMA, H.; KADA, S. R.; PFEFFER, F. M.; O'DELL, L. A.; CAHILL, D. M. Use of Mg-Al Nanoclay as an Efficient Vehicle for the Delivery of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 7, p. 10962-10970, 2019.

NANGOI, I. M.; VAISS, V. S.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Theroretical studies of the interaction of therephthalate anion in MgAl-layered double hydroxides. **Appl. Clay Sci.** v. 107, p. 131-137, 2015.

NEJATI, K.; DAVARY, S.; SAATI, M. Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution. **Appl. Surf. Sci.** v. 280, p. 67-73, 2013.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New J. Chem.** v. 22, p. 105-115, 1998.

NURUZZAMAN, M.; RAHMAN, M. M.; LIU, Y.; NAIDU, R. Nanoencapsulation, Nano-guard for Pesticides: A New Window for Safe Application. **J. Agric. Food Chem.** v. 64, p. 1447-1483, 2016.

PANCHMATIA, P. M.; SANYAL, B.; OPPENEER, P. M. GGA + U modeling of structural, electronic, and magnetic properties of iron porphyrin-type molecules. **Chem. Phys.** v. 343 p. 47-60, 2008.

PAVEL, O. D.; ZĂVOIANU, R.; BÎRJEGA, R.; ANGELESCU, E.; COSTENTIN, G.; CHE, M. Exploring an alternative route for meixnerite synthesis. The impact of the gaseous environment on the reconstruction of the lamellar structure and the catalytic performances. **Appl. Clay Sci.** v. 104, p. 59-65, 2015.

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

PERDEW, J. P.; WANG, Y.. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B.**, v. 45, p. 13244-13249, 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letter**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PERLATTI, B.; BERGO, P. L. S.; SILVA, M. F. G. F.; FERNANDES, J. B.; FORIM, M. R. Polymeric nanoparticle-based insecticides: a controlled release purpose for agrochemicals. *In*: TRDAN, S. (ed). **Insecticides-Development of Safer and More Effective Technologies**. INTECH Open Access Publisher, 2013, p. 523-550, Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/insecticides-development-of-safer-and-more-effective-technologies/polymeric-nanoparticle-based-insecticides-a-controlled-release-purpose-for-agrochemicals>> Acesso em: 8 de ago 2019.

PETTIGREW, W. T. Potassium Influences on Yield and Quality Production for Maize, Wheat, Soybean and Cotton. *Physiol. Plant.* v. 133, p. 670-681, 2008.

PHUONG, N. T. K.; BEAK, M.; HUY, B. T.; LEE, Y. Adsorption and photodegradation kinetics of herbicide 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid with MgFeTi layered double hydroxides. **Chemosphere**, v. 146, p. 51-59, 2016.

PUOCI, F.; IEMMA, F.; SPIZZIRRI, U. G.; CIRILLO, G.; CURCIO, M.; PICCI, G. Polymer in agriculture: a Review. **Am. J. Agric. Biol. Sci.** v. 3, p. 299-314, 2008.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V.; SHIVAKUMARA, C. Conservation of Order, Disorder, and “Crystallinity” during Anion-Exchange Reactions among Layered Double Hydroxides (LDHs) of Zn with Al. **J. Phys. Chem. B**, v. 111, p. 3411-3418, 2007.

RASUL, G.; THAPA, G. B. Sustainability of ecological and conventional agricultural systems in bangladesh: an assessment based on environmental, economic and social perspectives. **Agric. Syst.** v. 79, p. 327-351, 2004.

RODGERS, K. A.; CHISHOLM, J. E.; DAVIS, R. J.; NELSON, C. S. Motukoreaite, a New Hydrated Carbonate, Sulfate, and Hydroxide of Magnesium and Aluminum from Auckland, New Zealand. **Mineral. Mag.** v. 41, p. 389-390, 1977.

ROY, A.; SINGH, S. K.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A. K. Controlled pesticide release from biodegradable polymers. **Cent. Eur. J. Chem.** v. 12, p. 453-469, 2014.

ROY, E. D.; RICHARDS, P. D.; MARTINELLI, L. A.; COLETTA, L. D.; LINS, S. R. M.; VAZQUEZ, F. F.; WILLIG, E.; SPERA, S. A.; VANWEY, L. K.; PORDER, S. The phosphorus cost of agricultural intensification in the tropics. **Nat. Plants**, v. 2, p. 16043, 2016.

RIUS, J.; PLANA, F. Contribution to the Superstructure Resolution of the Double Layer Mineral Motukoreaite. **Neues Jb. Miner. Monat.** v. 6, p. 263-273, 1986.

RIVES V. **Layered Double Hydroxides: Present and Future**, New York. Nova Science Publisher, Inc. 2006.

SANCHEZ, P. A.; SALINAS, J. G. Low input technology for managing oxisol and utisols in tropical America. **Adv. Agron.** v. 34, p. 279-406 1981.

SAQLAIN, M. A.; HUSSAIN, A.; SIDDIQ, M.; FERREIRA, A. R.; LEITÃO, A. A. Thermally activated surface oxygen defects at the perimeter of Au/TiO<sub>2</sub> a DFT+U study. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 17, p. 25403-25410, 2015.

SASAI, R.; KUBOTA, M.; NII, E.; HOASHI, H.; MORIYOSHI, C.; KUROIWA, Y. Thermodynamic features of anion-exchange and anion-selectivity of aluminum/lithium-layered double hydroxide. **Clay Science**, v. 19, p. 67-71, 2015.

SATTARI, S. Z.; BOUWMAN, A. F.; GILLER, K. E.; VAN ITTERSUM, M. K. Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle. **Proc. Natl. Acad. Sci.** v. 109, p. 6348-6353, 2012.

SHAVIV, A. Advances in controlled release fertilizers. **Advances in Agronomy**, v. 71, p. 1-49, 2000.

SHIRVANI, M.; FARAJOLLAHI, E.; BAKHTIARI, S.; OGUNSEITAN, O. A. Mobility and efficacy of 2,4-D herbicide from slow-release delivery systems based on organo-zeolite and organo-bentonite complexes. **J. Environ. Sci. Health B**, v. 49, p. 255-262, 2014.

SHU-LI, T.; YAN-HUA, W.; YAN-MEI, X.; XIAO-BING, L.; ZHAO-HAI, Q.; YU-MEI, X. Study on the molecular recognition of herbicide quizalofop-p-ethyl with  $\beta$ -cyclodextrin. **J. Chem. Soc. Pak.** v. 36, p. 1169-1174, 2014.

SILVA, V.; KAMOGAWA, M. Y.; MARANGONI, R.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Hidróxidos duplos lamelares como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, v. 38, p. 272-277, 2014a.

SILVA, V.; MANGRICH, A. S.; WYPYCH, F. Liberação de nitrato de hidróxidos duplos lamelares como potenciais fertilizantes de liberação lenta. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, v. 38, p. 821-830, 2014b.

SILVA, E. S.; PREVOT, V.; FORANO, C.; WONG-WAH-CHUNG, P.; BURROWS, H. D.; SARAKHA, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides using decatungstate intercalated macroporous layered double hydroxides. **Environ Sci. Pollut. Res.** v. 21, p. 11218-11227, 2014.

SOTILES, A. R.; BAIKA, L. M.; GRASSI, M. T.; WYPYCH, F. Cation Exchange Reactions in Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfate and Alkaline Cations (A(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>)



$[M_6^{2+}Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  ( $M^{2+} = Mn, Mg, Zn$ ;  $A^+ = Li, Na, K$ ). **J. Am. Chem. Soc.** v. 141, p. 531-540, 2019.

STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J. **Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry**. England: John Wiley & Sons Ltd 2007.

STEWART, W. M.; DIBB, D. W.; JOHNSTON, A. E.; SMYTH, T. J. The Contribution of Commercial Fertilizer Nutrients to Food Production. **Agron. J.** v. 97, p. 1-6, 2005.

SUN, X.; IMAI, T.; SEKINE, M.; HIGUCHI, T.; YAMAMOTO, K.; KANNO, A.; NAKAZONO, S. Adsorption of phosphate using calcined  $Mg_3$ -Fe layered double hydroxides in a fixed-bed column study. **J. Ind. Eng. Chem.** v. 20, p. 3623-3630, 2014.

THOMAS, N.; RAJAMATHI, M. Near 100% selectivity in anion exchange reactions of layered zinc hydroxy nitrate. **J. Colloid Interface Sci.** v. 362, p. 493-496, 2011.

TIAN, W.; HAN, S.; HUANG, X.; HAN, M.; CAO, J.; LIANG, Y.; SUN, Y. LDH hybrid thermosensitive hydrogel for intravaginal delivery of anti-HIV drugs. **Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.** v. 47, p. 1234-1240, 2019.

TILMAN, D.; CASSMAN, K. G.; MATSON, P. A.; NAYLOR, R.; POLASKY, S. Agricultural sustainability and intensive production practices. **Nature**, v. 418, p. 671-677, 2002.

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; CASEY, P.; MUSTER, T.; GILL, H.; ADHIKARI, B. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. **J. Sci. Food Agric.** v. 95, p. 1131-1142, 2015.

TORRES-DORANT, L. O.; LAMMEL, J.; KUHLMANN, H.; WITZKE, T.; OLFS, H. Capacity, selectivity, and reversibility for nitrate exchange of a layered double-hydroxide (LDH) mineral in simulated soil solutions and in soil. **J. Plant Nutr. Soil Sci.** v. 171, p. 777-784, 2008.

TORRES-DORANT, L. O.; LAMMEL, J.; KUHLMANN, H. Use of a layered double hydroxide (LDH) to buffer nitrate in soil: long-term nitrate exchange properties under cropping and fallow conditions. **Plant Soil**, v. 315, p. 257-272, 2009.

TOULOUPAKIS, E.; MARGELOU, A.; GHANOTAKIS, D. Intercalation of the herbicide atrazine in layered double hydroxides for controlled-release applications. **Pest. Manag. Sci.** v. 67, p. 837-841, 2010.

TRENKEL M. L. **Slow- and Controlled-release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture**. 2 ed. Paris: Internacional Fertilizer Industry Association (IFA) 2010, p. 160.

TRIANAFYLLIDIS, K. S.; PELEKA, E. N.; KOMVOKIS, V. G.; MAVROS, P. P. Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents. **J. Colloid Interface Sci.** v. 342, p. 427-436, 2010.

TYAGI, B.; SHARMA, U.; JASRA, R. V. Epoxidation of styrene with molecular oxygen over binary layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 408, p. 171-177, 2011.

UREÑÁ-AMATE, M. D.; BOUTARBOUCH, N. D.; SOCIAS-VICIANA, M. M.; GONZÁLEZ-PRADAS, E. Controlled release of nitrate from hydrotalcite formulations. **Appl. Clay Sci.** v. 52, p. 368-373, 2011.

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

VALENTE, J. S.; TZOMPANTZI, F.; PRINCE, J.; CORTEZ, J. G. H.; GOMEZ, R. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 330-338, 2009.

WANG, Q.; TANG, S. V. Y.; LESTER, E.; O'HARE, D. Synthesis of ultrafine layered double hydroxide (LDHs) nanoplates using a continuous-flow hydrothermal reactor. **Nanoscale**, v. 5, p. 114-117, 2013.

WANG, L.; GAO, X.; SU, J.; ZHANG, Q.; ZHENG, K.; ZHANG, Z. Synthesis of Ag/AgCl-modified TiO<sub>2</sub>/MgAl-layered double hydroxide nanocomposite with enhanced photocatalytic activity. **J. Photoch. Photobio. A**. v. 383, p. 111973, 2019.

WITZKE, T.; PÖLLMANN, H.; VOGEL, A. Struktur und synthese von [Zn<sub>8x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>16</sub>][(SO<sub>4</sub>)<sub>x/2+y/2</sub>.Na<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]. **Z. Kristallogr.** v. 9, p. 252, 1995.

WISSUAWA, M. How do plants achieve tolerance to phosphorus deficiency? Small causes with big effects. **Plant Physiol.** v. 133, p. 1947-1958, 2003.

XIE, J.; YANG, Y.; GAO, B.; WAN, Y.; LI, Y. C.; CHENG, D.; XIAO, T.; LI, K.; FU, Y.; XU, J.; ZHAO, Q.; ZHANG, Y.; TANG, Y.; YAO, Y.; WANG, Z.; LIU, L. Magnetic-Sensitive Nanoparticle Self-Assembled Superhydrophobic Biopolymer-Coated Slow-Release Fertilizer: Fabrication, Enhanced Performance, and Mechanism. **ACS Nano**, v. 13, p. 3320-3333.

XU, S.; PAN, T.; DOU, Y.; YAN, H.; ZHANG, S.; NING, F.; SHI, W.; WEI, M. Theoretical and Experimental Study on MIIMIII-Layered Double Hydroxides as Efficient Photocatalysts toward Oxygen Evolution from Water. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, p. 118823-118834, 2015.

XU, M.; WEI, M. Layered Double Hydroxide-Based Catalysts: Recent Advances in Preparation, Structure, and Applications. **Adv. Funct. Mater.** v. 28, p. 1802943, 2018.

YAMAMOTO, C. F.; PEREIRA, E. I.; MATTOSO, L. H. C.; MATSUNAKA, T.; RIBEIRO, C. Slow release fertilizers based on urea/urea-formaldehyde polymer nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 390-397, 2016.

YUSOFF, S. N. M.; KAMARI, A.; ALJAFREE, N. F. A.; A review of materials used as carrier agents in pesticide formulations. **Int. J. Environ. Sci. Technol.** v. 13, p. 2977-2994, 2016.

ZHANG, J.; ZHANG, F.; REN, L.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Synthesis of layered double hydroxide anionic clays intercalated by carboxylate anions. **Mater. Chem. Phys.** v. 85, p. 207-214, 2004.

ZHENG, G.; WU, C.; WANG, J.; MO, S.; WANG, Y.; ZOU, Z.; ZHOU, B.; LONG, F. Facile synthesis of few MoS<sub>2</sub> in MgAl-LDH layers for enhanced visible-light photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 9, p. 24280-24290, 2019.

## ANEXO A – Produção científica durante o doutoramento.

Nesse anexo são mostrados todos os artigos científicos publicados pelo autor da tese durante o seu período de doutoramento. São exibidos, os artigos cujo os resultados estão contidos nessa tese e também outros trabalhos desenvolvidos.

**MORAES, P. I. R.**; TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; LEITÃO, A. A. Ab Initio Study of Layered Double Hydroxides Containing Iron and Its Potential Use as Fertilizer. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, p. 9965-9974, 2016.

TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; ANTUNES, F. P. N.; FONSECA, C. G.; NAGOI, I. M.; **MORAES, P. I. R.**; SOARES, C. V.; HADDAD, J. F. S.; LIMA, L. L.; SILVA, B. N. N.; LEITÃO, A. A. DFT calculations for structural prediction and applications of intercalated lamellar compounds. **Dalton Transactions**, v. 47, p. 2852-2866, 2018.

**MORAES, P. I. R.**; TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; LEITÃO, A. A. Investigation on sustainable phosphate release in agriculture: Structural and thermodynamic study of stability, dehydration and anionic exchange of Mg-Al-HPO<sub>4</sub> layered double hydroxides by DFT calculations. **Appl. Clay Sci.** v. 162, p. 428-434, 2018.

**MORAES, P. I. R.**; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. DFT Study of Layered Double Hydroxides with Cation Exchange Capacity: (A<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>[Mg<sup>2+</sup><sub>6</sub>Al<sub>3</sub>(OH)<sub>18</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O (M<sup>2+</sup> = Mg, Zn and A<sup>+</sup> = Na, K). **J. Phys. Chem. C**, v. 123, p. 9838-9845, 2019.

TAVARES, R. S.; **MORAES, P. I. R.**; CAPAZ, R. B.; LEITÃO, A. A.; Novel 2D materials from exfoliation of layered hydroxide salts: A theoretical study. **Applied Surface Science**, v. 483, p. 762-771, 2019.

FONSECA, C. G.; SILVA, B. N. N.; HADDAD, J. F. S.; LIMA, L. L.; **MORAES, P. I. R.**; VAISS, V. S.; ANTUNES, F. P. N.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. DFT

simulations of dissociative chemisorption of sulfur-, nitrogen- and oxygen-containing molecules on oxides with Mg, Al and Zn. **Applied Surface Science**, v. 484, p. 524-533, 2019.

TAVARES, R. S.; HADDAD, J. F. S.; MORAES, P. I. R.; LEITÃO, A. A.; Computational exploration of the anion exchange on the basal surface of layered double hydroxides by molecular dynamics. **Applied Surface Science**, v. 513, p. 145743, 2020.