

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em Química

Mestrado em Química

Sérgio Rodrigues Tavares Filho

**Simulação de estrutura e cálculo de propriedades de  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
e  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  utilizando métodos *ab initio***

Juiz de Fora

2013

Sérgio Rodrigues Tavares Filho

**Simulação de estrutura e cálculo de propriedades de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$   
e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  utilizando métodos *ab initio***

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

Dissertação apresentada ao programa de Pós - graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em química.

Juiz de Fora

2013

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

Rodrigues Tavares Filho, Sérgio.

Simulação de estrutura e cálculo de propriedades de  $Zn_5(OH)_8Cl_{12} \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  utilizando métodos ab initio / Sérgio Rodrigues Tavares Filho. -- 2013.  
116 f. : il.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Hidroxissais. 2. DFT. I. Amaral Leitão, Alexandre, orient. II. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

UFJF  
Pós-Graduação  
em Química

A presente dissertação, intitulada “**Simulação de estrutura e cálculo de propriedades de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  utilizando métodos *ab initio***” de autoria de Sérgio Rodrigues Tavares Filho, submetida à Comissão Examinadora abaixo assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM QUÍMICA** em 25 de julho de 2013.

Juiz de Fora, 25 de julho de 2013.

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

Prof. Dr. Adriano Souza Martins  
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Hélio Ferreira dos Santos  
Universidade Federal de Juiz de Fora

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por toda a energia positiva a qual vem sido depositada ao longo da minha vida.

Ao Prof. Alexandre Amaral Leitão pelo convite feito para trabalhar em seu grupo de pesquisa. Pelo seu trabalho como orientador, por todo o seu conhecimento transferido e por toda a sua preocupação com a minha formação profissional.

Aos meus colegas do Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces: Anna Carolina, Ary, Carla Grijó, Carla Vieira, Elena, Florence, Gustavo, Inna, Lucas, Mateus, Pedro, Raphael e, especialmente, a Viviane devido a sua colaboração nesse trabalho.

A todos os funcionários do ICE, onde estudei durante esses anos.

À Universidade Federal de Juiz de Fora e ao Departamento de Química pelo espaço e oportunidade da realização desse trabalho.

Ao Cenapad-SP pela ajuda com a disponibilização dos núcleos de processamento na realização dos cálculos desse trabalho.

À Fapemig pelo apoio financeiro.

Aos meus pais Sérgio e Naira pelo imenso amor e carinho. Sem eles, eu não seria nada.

A Tamires pela sua preocupação, paciência nos momentos difíceis e pelo companheirismo durante esses anos.

Ao meu pequeno amigo Jizu por sempre me trazer alegria e pelo seu amor.

## RESUMO

Muitos compostos lamelares, como os hidróxidos duplos lamelares e os hidroxissais lamelares, vem ganhando cada vez mais atenção devido às suas inúmeras aplicabilidades no ramo de catálise, troca iônica e precursores para óxidos.

Os dois compostos estudados aqui possuem sítios octaédricos e tetraédricos de zinco, sendo classificados por Louër et al. como hidroxissais do tipo II. O hidroxicloreto de zinco ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) é romboédrico e possui ocorrência natural sendo designado como simonkolleite. Enquanto que o hidroxinitrato de zinco diidratado ( $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) é monoclinico e não possui ocorrência natural. Seus nitratos não se encontram coordenados aos zínco tetraédricos, como é o caso do composto  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ . Ao invés disso, suas moléculas de água se encontram coordenadas nos tetraedros e, para balancear a carga positiva das lamelas, esses nitratos se encontram na região interlamelar.

Esses dois hidroxissais e uma modificação do hidroxinitrato de zinco com moléculas de amônia coordenadas aos tetraedros (BENARD, 1995) foram estudados por simulação computacional. O pacote *Quantum ESPRESSO*, baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory) com funções de onda planas e condições periódicas de contorno foi utilizado para a condução dos cálculos. As moléculas de água foram retiradas das estruturas hidratadas otimizadas e essas foram reotimizadas.

Todos os dados experimentais foram comparados com os dados retirados das estruturas simuladas e um bom acordo foi obtido. A estrutura simulada do composto desidratado de  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  não correspondeu à estrutura obtida pelo processo de calcinação, como foi visto pela análise termodinâmica do processo de desidratação. Porém, pôde ser concluído que essa estrutura corresponde ao mínimo local, pela ausência de frequências imaginárias.

Cálculos de pós-processamento puderam ser conduzidos para uma análise das interações existentes nos compostos e das espécies químicas presentes neles. Os cloretos e os nitratos de ambos os compostos se mostraram equivalentes quimicamente, como foi visto pelo cálculo de pDOS (projected Density of States). As hidroxilas das células unitárias puderam também ser classificadas em dois grupos a partir de suas semelhanças químicas.

Pôde-se concluir também com esse trabalho que o modelo de diminuição da célula unitária (DEYSE, 2012) foi capaz de diminuir os custos computacionais e prever certas propriedades dos compostos estudados.

Palavras-chaves: Hidroxissais lamelares, hidróxidos duplos lamelares, DFT, simulação computacional, troca aniônica, energia livre de Gibbs, estruturas desidratadas

## ABSTRACT

Many layered compounds, like the double hydroxides and the hydroxide salts, have been gaining attention lately due to their various applicabilities in catalysis, anionic exchange and oxide precursors.

The studied compounds here have octahedral and tetrahedral sites, which have been classified as type-2 hydroxide salts by Louër et al. Zinc hydroxide chloride monohydrate ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) is rhombohedral and is found in the nature as a mineral so-called simonkolleite. Whereas zinc hydroxide nitrate dihydrate ( $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) is monoclinic and does not have natural occurrence. Their nitrates are not coordinated to the tetrahedral zincs, whereas the chlorides of  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  are grafted to the tetrahedral zincs. Their water molecules are grafted to the tetrahedrons and, in order to balance the charges, the nitrates are located in the interlayer region.

Those hydroxide salts and a modification of the zinc hydroxide nitrate with ammonia molecules grafted to the tetrahedron (BENARD, 1995) have been studied by computational simulation. The *Quantum ESPRESSO* package based in the Density Functional Theory (DFT) with waveplanes and periodic boundary conditions was used for the calculations. The water molecules were removed from the optimized hydrate structures and, later on, those were re-optimized.

All the experimental data were compared with the ones obtained by simulated structures and a good agreement was shown. The simulated dehydrate structure of  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  did not correspond to the structure obtained by calcination, as it was shown by the thermodynamical analysis of the calcination process. However, it was concluded that this structure corresponds to a local minimum due to the lack of imaginary frequencies.

Post-processing calculations were conducted in order to analyze the compounds' interactions and the chemical species. The chlorides and nitrates of both compounds were chemically equivalents, as it was shown by the pDOS calculations (projected Density of States). The hydroxyls of the unit cells could be classified in two groups based on their chemical equivalence.

It could also be concluded with this work that the unit cell reduction method (DEYSE, 2012) was able to reduce the computational costs and to predict certain properties of the studied compounds.

Keywords: Layered hydroxysalts, layered double hydroxides, DFT, computational simulation, troca aniônica, Gibbs free energy, dehydrated structures

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$ (a) vista do plano xz (b) vista do plano xy (adaptado de ARIZAGA, 2007).....	1
Figura 2: Comparação entre os hidroxissais do tipo I e os compostos tipo hidrotalcita (A) $Co_2(OH)_3(NO_3)$ (B) $Mg_2Al(OH)_5(CO_3).4H_2O$ .....	2
Figura 3: Classificação proposta por Louër et al. para os hidroxissais: (I) hidroxissais do Tipo I, (IIa e IIb) hidroxissais do Tipo II (adaptado de LOUËR, 1973).....	3
Figura 4: Estrutura do Simonkolleite, $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ (célula unitária convencional).....	30
Figura 5: Estrutura do $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$ (célula unitária convencional).....	30
Figura 6: Representação dos cloretos do composto $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ de três lamelas distintas.....	32
Figura 7: Ligações de hidrogênio no composto ZHC (linhas pontilhadas escuras).....	35
Figura 8: Ligações de hidrogênio no composto ZHN (linhas pontilhadas escuras).....	36
Figura 9: Difratogramas por policristais das estruturas simulada e experimental (HAWTHORNE, 2002) do composto ZHC ( $K\alpha$ Cu).....	37
Figura 10: Difratogramas por policristais das estruturas simulada e experimental (STÄHLIN, 1970) do composto ZHN ( $K\alpha$ Cu).....	37
Figura 11: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado do composto ZHC.....	39
Figura 12: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado do composto ZHN.....	41
Figura 13: Curvas dos incrementos de entalpia ( $H(T) - H(0)$ ) simulados e experimentais (AUFFREDIC, 1978) do composto ZHN em função da temperatura...43	



Figura 14: Curvas das entropias $S(T)$ simuladas e experimentais (AUFFREDIC, 1978) do composto ZHN em função da temperatura.....	44
Figura 15: Curvas de $-(G(T) - G(0))/T$ simuladas e experimentais (AUFFREDIC, 1978) do composto ZHN em função da temperatura.....	45
Figura 16: Diferença de densidade de carga para o composto ZHC: (A) $\rho(\text{ZHC}) - \rho(\text{ZHC-água}) - \rho(\text{água})$ (B) $\rho(\text{propagada-ZHC}) - \rho(1\text{-ZHC}) - \rho(2\text{-ZHC})$ . Corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/ Bohr <sup>3</sup> . Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.....	46
Figura 17: Diferença de densidade de carga para o composto ZHN: $\rho(\text{ZHN}) - \rho(\text{ZHN-nitrato}) - \rho(\text{nitrato})$ . Corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/ Bohr <sup>3</sup> . Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.....	47
Figura 18: Densidade de estados (DOS) do composto ZHC. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) dos dois cloretos de lados opostos das lamelas da estrutura reduzida do ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	49
Figura 19: Densidade de estados (DOS) do composto ZHC. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das duas hidroxilas octaédricas interagentes com a molécula de água (representadas na Figura 20 (A)) de lados opostos das lamelas da estrutura reduzida do ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	50
Figura 20: Ilustração dos grupos de hidroxilas estudadas na Figura 18: (A) hidroxilas octaédricas (bolas coloridas) interagentes com a molécula de água (B) hidroxilas tetraédricas interagentes com os cloretos.....	51
Figura 21: Densidade de estados (DOS) do composto ZHC. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das três hidroxilas tetraédricas (representadas na Figura 20 (B)) de lados opostos das lamelas da estrutura reduzida do ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	51

Figura 22: Densidade de estados (DOS) do composto ZHC. A linha azul corresponde à projeção das densidades de estados (pDOS) da molécula de água da estrutura reduzida do ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	52
Figura 23: Densidade de estados (DOS) do composto ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das duas moléculas de água da estrutura reduzida do ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	53
Figura 24: Densidade de estados (DOS) do composto ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) dos nitratos da estrutura reduzida do ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	54
Figura 25: Densidade de estados (DOS) do composto ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das hidroxilas tetraédricas de ambos os lados das lamelas da estrutura reduzida do ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	55
Figura 26: Densidade de estados (DOS) do composto ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das hidroxilas octaédricas de ambos os lados das lamelas da estrutura reduzida do ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	56
Figura 27: Estruturas desidratadas (A) d-ZHC e (B) d-ZHN.....	57
Figura 28: Comparação dos difratogramas por policristais simulados de ZHC e d-ZHC ( $K\alpha$ Cu).....	58
Figura 29: Comparação dos difratogramas por policristais simulados de ZHN e d-ZHN ( $K\alpha$ Cu).....	59
Figura 30: Difratograma por policristais com variação de temperatura (BENARD, 1994).....	60
Figura 31: Diferença de densidade de carga para os compostos (A) d-ZHC: $\rho(\text{propagada d-ZHC}) - \rho(1\text{-d-ZHC}) - \rho(2\text{-d-ZHC})$ (B) d-ZHN: $\rho(\text{propagada d-ZHN}) - \rho(1\text{-d-ZHN}) - \rho(2\text{-d-ZHN})$ Corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/Bohr <sup>3</sup> . Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.....	61

Figura 32: Densidade de estados (DOS) do composto d-ZHC. As linhas verde e vermelha correspondem ao pDOS de d-ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	62
Figura 33: Densidade de estados (DOS) do composto d-ZHC. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) dos dois grupos de hidroxilas da estrutura reduzida do d-ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	63
Figura 34: Densidade de estados (DOS) do composto d-ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) dos nitratos da estrutura reduzida do d-ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	64
Figura 35: Densidade de estados (DOS) do composto d-ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das hidroxilas tetraédricas direcionadas aos nitratos e das hidroxilas octaédricas não-direcionadas da estrutura reduzida do d-ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.....	65
Figura 36: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto d-ZHC.....	66
Figura 37: Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto d-ZHN.....	68
Figura 38: Gráfico de variação de energia livre de Gibbs do processo de desidratação de ZHC em relação a temperatura em graus celsius a 1 atm.....	69
Figura 39: Gráfico da diferença da variação da energia livre de Gibbs da desidratação de ZHC em relação a temperatura (variações de $\Delta T = 10$ ).....	70
Figura 40: Gráfico de variação de energia livre de Gibbs do processo de desidratação de ZHN em relação a temperatura em graus celsius a 1 atm.....	71
Figura 41: Gráfico da diferença da variação da energia livre de Gibbs da desidratação de ZHN em relação a temperatura ( $\Delta T = 10$ ).....	72
Figura 42: Orientação da molécula de água nos compostos (A) ZHF (B) ZHI (ambas vistas pelo mesmo plano).....	74

Figura 43: Expansão dos picos (003) dos difratogramas de raio X por policristais simulados de ZHF, ZHC, ZHB e ZHI ( $K\alpha$ Cu).....	75
Figura 44: Expansão dos picos (110) dos difratogramas de raio X por policristais simulados de ZHF, ZHC, ZHB e ZHI ( $K\alpha$ Cu).....	76
Figura 45: Ilustração do plano (110) do composto ZHC (moléculas de água não representadas).....	77
Figura 46: Diferença de densidade de carga para os compostos (A) ZHF (B) ZHC (C) ZHB (D) ZHI. $\rho(\text{ZHA}) - \rho(\text{ZHA-água}) - \rho(\text{água})$ . Corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/ Bohr <sup>3</sup> . Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.....	78
Figura 47: Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos ZHF, ZHC, ZHB e ZHI.....	79
Figura 48: Ligações de hidrogênio do composto ZHN-N (linhas pontilhadas escuras).....	84
Figura 49: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto ZHN-N....	86
Figura 50: Diferença de densidade de carga do composto ZHN-N: $\rho(\text{ZHN-N}) - \rho(\text{ZHN-N sem nitrato}) - \rho(\text{nitrato})$ . Corte de isosuperfície de 0,00175 elétrons/ Bohr <sup>3</sup> . Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.....	87
Figura 51: Diferenças de densidade de carga de (A) ZHN: $\rho(\text{ZHN}) - \rho(\text{ZHN sem nitrato}) - \rho(\text{nitrato})$ e de (B) ZHN-N: $\rho(\text{ZHN-N}) - \rho(\text{ZHN-N sem nitrato}) - \rho(\text{nitrato})$ . O corte de isosuperfície de ambas as figuras é de 0,003 elétrons/ Bohr <sup>3</sup> . Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.....	88
Figura 52: Gráfico de variação de energia livre de Gibbs do processo da saída de amônia de ZHN-N em relação a temperatura em graus celsius a 1 atm.....	90
Figura 53: Gráfico da diferença da variação de energia livre de Gibbs da saída de amônia do composto ZHN-N em relação à temperatura ( $\Delta T = 10$ ).....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros geométricos da célula unitária dos compostos ZHC e ZHN.....	34
Tabela 2: Principais distâncias inter-atômicas de ZHC e ZHN.....	35
Tabela 3: Valores dos ângulos $2\theta$ das estruturas simuladas e experimentais dos compostos ZHC (HAWTHORNE, 2002) e ZHN (STÄHLIN, 1970).....	38
Tabela 4: Números de ondas das principais bandas de absorção na região do infravermelho de ZHC (Valores experimentais de SRIVASTAVA, 1967).....	40
Tabela 5: Números de ondas das principais bandas de absorção na região do infravermelho de ZHN (Valores experimentais de STÄHLIN, 1971).....	41
Tabela 6: Parâmetros geométricos da célula unitária dos compostos d-ZHC e d-ZHN.....	57
Tabela 7: Números de ondas das principais bandas de absorção na região do infravermelho de d-ZHC (Valores experimentais de SRIVASTAVA, 1967).....	67
Tabela 8: Parâmetros das células unitárias dos compostos ZHF, ZHC, ZHB e ZHI....	73
Tabela 9: Estudo termodinâmico do processo de troca aniônica para o composto ZHC a 298,15 K e a 1 atm.....	81
Tabela 10: Estudo termodinâmico do processo de troca aniônica para o composto ZHN a 298,15 K e a 1 atm.....	82
Tabela 11: Valores simulados e experimentais dos parâmetros de rede de ZHN-N.....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

LDH – Layered Double Hydroxide (Hidróxidos Duplos Lamelares)

LHS – Layered Hydroxide Salts (Hidroxissais Lamelares)

DFT – Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade)

GGA – Generalized Gradient Approximation (Aproximação do Gradiente Generalizado)

LDA – Local Density Approximation (Aproximação da Densidade Local)

DOS – Density of States (Densidade de Estados)

pDOS – projected Density of States (Densidade de Estados projetada)

BFGS – Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

ZPE – Zero Point Energy (Energia de Ponto Zero)

GFQSI – Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces

ZHC –  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$

ZHN –  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

d-ZHC –  $Zn_5(OH)_8Cl_2$

d-ZHN –  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$

ZHA –  $Zn_5(OH)_8A_2 \cdot H_2O$  sendo  $A = F^-$ ,  $Br^-$  ou  $I^-$

ZHF –  $Zn_5(OH)_8F_2 \cdot H_2O$

ZHB –  $Zn_5(OH)_8Br_2 \cdot H_2O$

ZHI –  $Zn_5(OH)_8I_2 \cdot H_2O$

ZHN-N –  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. ESTRUTURAS DOS HIDROXISSAIS.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE <math>Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O</math> E <math>Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O</math>.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2.1. Tratamento hidrotérmico.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2.2. Hidrólise de sais e óxidos.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2.3. Síntese a partir da uréia.....</b>	<b>7</b>
<b>1.2.4. Precipitação controlada com solução alcalina.....</b>	<b>8</b>
<b>1.3. PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS COMPOSTOS <math>Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O</math> E <math>Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O</math>.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3.1. Intercalação de moléculas e espécies carregadas.....</b>	<b>9</b>
<b>1.3.2. Obtenção de óxidos.....</b>	<b>11</b>
<b>1.3.3. Aplicações na área da catálise.....</b>	<b>13</b>
<b>1.3.4. Revestimento de superfícies.....</b>	<b>15</b>
<b>1.3.5. Retenção seletiva de ânions.....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS DO TRABALHO.....</b>	<b>17</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....</b>	<b>19</b>
<b>3.3. APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO (GGA).....</b>	<b>22</b>
<b>3.4. TEOREMA DE BLOCH E FUNÇÕES DE BASE.....</b>	<b>23</b>
<b>3.5. APROXIMAÇÃO DO PSEUDOPOTENCIAL.....</b>	<b>24</b>
<b>3.6. DENSIDADE DE ESTADOS.....</b>	<b>24</b>
<b>3.7. CÁLCULOS DE DIFERENÇA DE DENSIDADE DE CARGA.....</b>	<b>25</b>
<b>3.8. OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA PELO MÉTODO BFGS.....</b>	<b>26</b>

<b>3.9. ANÁLISE TERMODINÂMICA.....</b>	<b>27</b>
<b>3.10. CORREÇÃO DE MAKOV-PAYNE.....</b>	<b>28</b>
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>29</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>5.1. ESTRUTURAS HIDRATADAS ZHC E ZHN.....</b>	<b>34</b>
<b>5.2. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X POR POLICRISTAIS DE ZHC E ZHN.....</b>	<b>36</b>
<b>5.3. ANÁLISE VIBRACIONAL DE ZHC E ZHN.....</b>	<b>39</b>
<b>5.4. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ZHN.....</b>	<b>42</b>
<b>5.5. CÁLCULOS DE TRANSFERÊNCIA DE DENSIDADE DE CARGA DE ZHC E ZHN.....</b>	<b>45</b>
<b>5.6. CÁLCULOS DE DOS E PDOS DE ZHC E ZHN.....</b>	<b>48</b>
<b>5.7. ESTRUTURAS DESIDRATADAS d-ZHC E d-ZHN.....</b>	<b>56</b>
<b>5.8. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X POR POLICRISTAIS DE d-ZHC E d-ZHN.....</b>	<b>58</b>
<b>5.9. CÁLCULOS DE TRANSFERÊNCIA DE DENSIDADE DE CARGA DE d-ZHC E d-ZHN.....</b>	<b>60</b>
<b>5.10. CÁLCULOS DE DOS E PDOS DE d-ZHC E d-ZHN.....</b>	<b>61</b>
<b>5.11. ANÁLISE VIBRACIONAL DE d-ZHC E d-ZHN.....</b>	<b>66</b>
<b>5.12. ESTUDO TERMODINÂMICO DE DESIDRATAÇÃO DOS COMPOSTOS ZHC E ZHN.....</b>	<b>68</b>
<b>5.13. ESTRUTURAS RESULTANTES DAS TROCAS ANIÔNICAS (ZHA).....</b>	<b>73</b>
<b>5.14. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X POR POLICRISTAIS SIMULADOS DE ZHA.....</b>	<b>74</b>
<b>5.15. CÁLCULOS DE TRANSFERÊNCIA DE DENSIDADE DE CARGA DE ZHA.....</b>	<b>77</b>
<b>5.16. ANÁLISE VIBRACIONAL DE ZHA.....</b>	<b>79</b>
<b>5.17. ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS TROCAS ANIÔNICAS.....</b>	<b>80</b>
<b>5.18. ESTRUTURA DE <math>Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3</math> (ZHN-N).....</b>	<b>83</b>



<b>5.19. ANÁLISE VIBRACIONAL DE ZHN-N.....</b>	<b>85</b>
<b>5.20. CÁLCULOS DE TRANSFERÊNCIA DE DENSIDADE DE CARGA DO COMPOSTO ZHN-N.....</b>	<b>86</b>
<b>5.21. ESTUDO TERMODINÂMICO DA SAÍDA DE MOLÉCULA DE AMÔNIA DO COMPOSTO ZHN-N.....</b>	<b>89</b>
<b>6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>91</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>

## 1 – Introdução

### 1.1 – Estruturas dos hidroxissais

Muitos compostos lamelares são estudados devido às suas inúmeras aplicabilidades no ramo de catálise, troca iônica e precursores para óxidos. Os hidróxidos duplos lamelares (LDH – Layered Double Hydroxide) e os hidroxissais (LHS – Layered Hydroxide Salts) são exemplos desses materiais com uma estrutura similar à brucita,  $Mg(OH)_2$  (Figura 1).

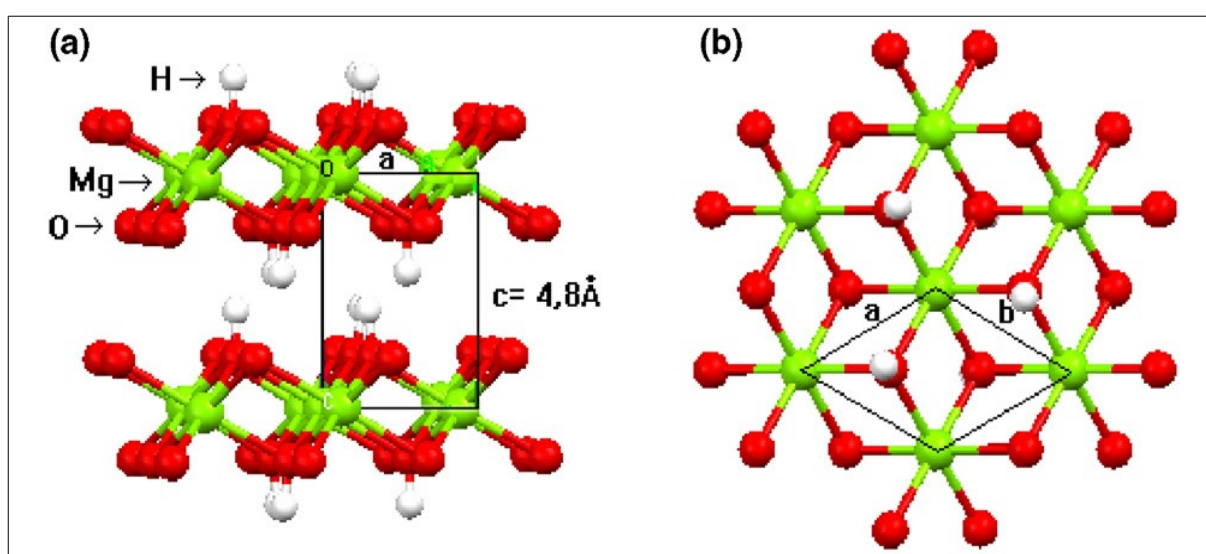


Figura 1: Estrutura da brucita,  $Mg(OH)_2$  (a) vista do plano xz (b) vista do plano xy (adaptado de ARIZAGA, 2007)

A brucita é composta por sítios octaédricos sendo o magnésio o átomo central e os ligantes as hidroxilas. Devido à divalência do cátion de magnésio, as lamelas formadas são neutras e as regiões interlamelares são vazias. Partindo da estrutura da brucita para a obtenção dos LDH, pode ser feita a substituição de alguns cátions divalentes por trivalentes gerando uma carga líquida positiva na lamela e, conseqüentemente para balancear, uma ocupação por ânions na região interlamelar. Para o caso da obtenção da estrutura dos LHS a partir da brucita, há três modificações possíveis: substituição dos cátions divalentes por outros de mesma valência e de algumas hidroxilas por ânions monovalentes ou divalentes (tipo I) e substituição de alguns octaedros por tetraedros ligados a moléculas neutras ou a ânions (tipo II) (LOUËR, 1973).

Os hidroxissais do tipo I possuem a região interlamelar livre de ânions, pois as modificações não geram carga líquida positiva na lamela. Pela Figura 2, percebe-se facilmente a similaridade das estruturas dos hidroxissais do tipo I e dos compostos tipo hidrotalcita, pois ambos apresentam lamelas contendo sítios octaédricos.

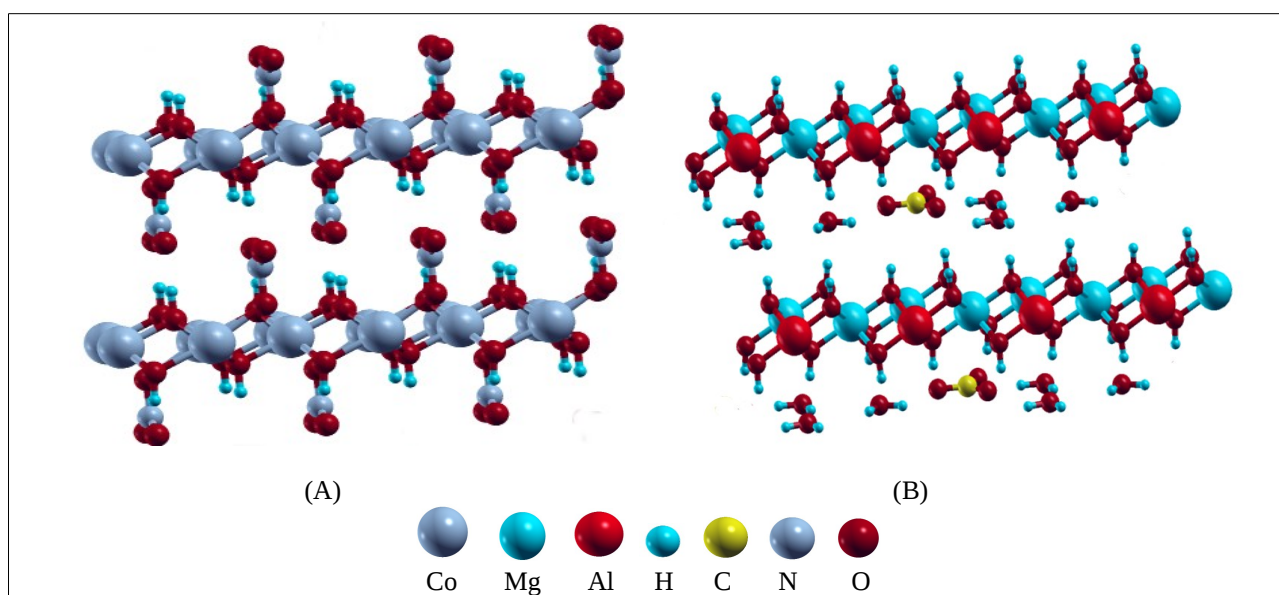


Figura 2: Comparação entre os hidroxissais do tipo I e os compostos tipo hidrotalcita

(A)  $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  (B)  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_5(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Entretanto, os compostos do tipo II podem apresentar ânions em sua região interlamelar, caso um ligante do sítio tetraédrico seja neutro, para balancear a carga positiva da lamela. A Figura 3 ilustra resumidamente a proposta de classificação de Louër et al., mostrando as grandes diferenças entre os hidroxissais do Tipo I e do Tipo II

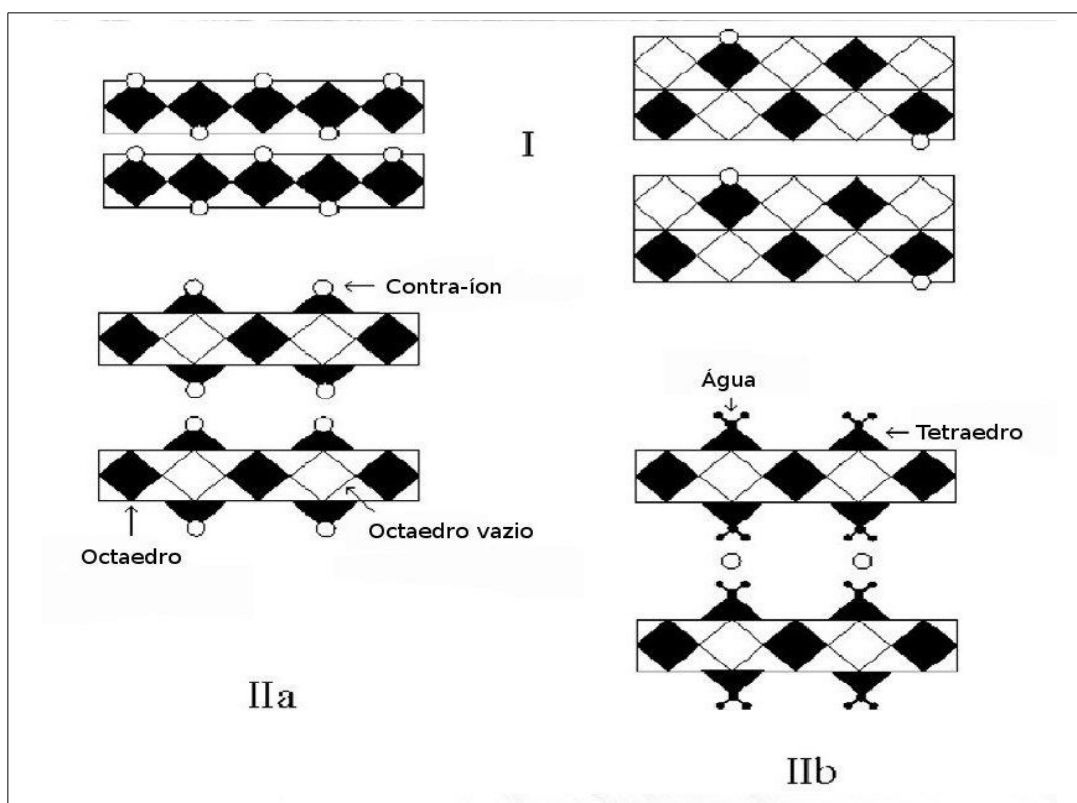


Figura 3: Classificação proposta por Louër et al. para os hidroxissais:  
 (I) hidroxissais do Tipo I, (IIa e IIb) hidroxissais do Tipo II (adaptado de LOUËR, 1973)

Vale lembrar também que os hidroxissais podem ser duplos ou, até mesmo, triplos (ROJAS, 1999) para diferentes cátions divalentes, apresentar moléculas de água na região interlamelar e diferentes politipos (RAMESH, 2009). Há uma grande variedade de compostos caracterizados e sintetizados, reportados na literatura, para diversas finalidades, reafirmando o grande potencial desses materiais.

Ambos os compostos estudados nesse trabalho possuem sítios octaédricos e tetraédricos, sendo classificados como hidroxissais do tipo II. O hidroxicloreto de zinco ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) é romboédrico e possui ocorrência natural sendo designado como simonkolleite. Seu grupo espacial é  $R3m$  e os seus cloretos estão coordenados aos sítios tetraédricos (hidroxissal do tipo IIa). Sua estrutura foi primeiramente resolvida em 1961 por cristais sintetizados (NOWACKI, 1961). Porém, Hawthorne et al. reconduziu, em 2002, o refinamento estrutural do Simonkolleite por policristais (HAWTHORNE, 2002).

O hidroxinitrato de zinco diidratado ( $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ) é monoclinico e não possui ocorrência natural. Seu grupo espacial é  $C2/m$  e os seus ânions nitratos não se encontram coordenados aos zínco tetraédricos (hidroxissal do tipo IIb). Suas moléculas de água se

encontram coordenadas nos tetraedros e, para balancear a carga positiva das lamelas, os ânions se encontram na região interlamelar. Sua estrutura foi primeiramente resolvida em 1970 por Stählin et al. por difração de raio X por monocristal. O cristal analisado nesse experimento foi obtido através da síntese pela hidrólise da ureia (STÄHLIN, 1970).

Muitas intercalações também são feitas nas regiões interlamelares dos LHS e LDH com ânions moleculares e complexos carregados negativamente para diversos interesses, devido ao fato desses compostos oferecem proteção para espécies químicas e diminuição de suas toxicidades (CURSINO, 2010, MARANGONI, 2011). Outra propriedade bastante interessante é a seletividade das trocas aniônicas, oferecendo grande potencial para remoção de poluentes e separação analítica (THOMAS, 2011). No ramo da catálise, também são observados uma melhora no rendimento e um aumento na quantidade de reutilizações possíveis do catalisador (WYPYCH, 2012). Esses materiais lamelares também se apresentam como um excelente ponto de partida, através do tratamento térmico, para a obtenção de óxidos (KOZAWA, 2011), os quais são de suma importância para fins catalíticos industriais.

Porém, diferentemente dos LDH (COSTA, 2010, 2011), não existe nenhum trabalho teórico sobre os hidroxissais. Os estudos teóricos auxiliam bastante o entendimento de certos fenômenos, pois, muitas das vezes, algumas análises ou experimentos são impossíveis de serem feitos e, ocasionalmente, os experimentalistas só conseguem fazer medições de um experimento no seu ponto inicial e no seu ponto final. Por exemplo, alguns cálculos termodinâmicos podem prever a espontaneidade das trocas aniônicas desses compostos e, até mesmo, fazer uma avaliação desses materiais para a obtenção de espécies químicas de interesse intercaladas nos LHS e LDH. Outro exemplo é o estudo das estruturas desidratadas que são pouco conhecidas.

## **1.2 – Métodos de síntese de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ e $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$**

Diversas sínteses são reportadas na literatura para a obtenção dos compostos LHS as quais resultam materiais com diferentes propriedades como: morfologia dos microcristais, cristalinidade, pureza e área superficial. Os principais métodos de síntese reportados na literatura são: o tratamento hidrotérmico, hidrólise de sais e óxidos, hidrólise da ureia, precipitação controlada em meio básico, reações no estado sólido, tratamento térmico e hidrólise em presença de polióis. Os quatro primeiros métodos supracitados são citados com grande frequência na literatura para a obtenção dos compostos  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e

$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  e, por esse motivo, esses serão abordados com maior destaque nesse trabalho.

### **1.2.1 – Tratamento hidrotérmico**

A síntese hidrotérmica consiste na dissolução de um sal com os cátions e os ânions desejados em água destilada. O pH da solução resultante pode ser regulado com uma base forte (NaOH) a fim de deixá-la básica. Essa solução é então aquecida em um sistema fechado a uma temperatura acima do ponto de ebulição da água por um determinado tempo e então resfriada lentamente. Logo após a regulagem do pH do meio reacional, já se pode observar a formação de um precipitado de cor branca correspondente ao hidroxissal de interesse. Caso esse precipitado seja removido da solução que será aquecida acima da temperatura de ebulição, não haverá formação de produto. A temperatura do meio reacional também deve ser bem controlada, pois a conversão do hidroxissal desejado para o seu respectivo óxido pode ocorrer (LI, 2011).

Logo, o método de síntese hidrotérmica corresponde a um processo de reprecipitação ou recristalização. Por esse motivo, existe a possibilidade de se melhorar a qualidade de cristais de hidroxissais a partir de precipitados já sintetizados. Pequenas quantidades de cristais de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  (0,39 g) se mostraram excelentes para o crescimento dos cristalitos com dimensões laterais grandes (ZHANG, 2007).

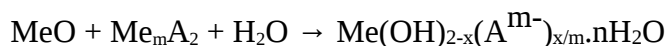
A taxa de resfriamento da solução influencia bastante o tamanho dos cristais de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  (ZHANG, 2007). Quanto mais lento for o resfriamento, maior são os cristais obtidos na síntese e mais homogênea é a superfície dos mesmos. Zhang et al. também reportou a dependência entre o pH da solução e a largura dos cristais obtidos, mostrando que quanto maior a basicidade da solução de síntese, maior é a espessura dos cristais obtidos.

Esse método de síntese também foi reproduzido em outros trabalhos (KOZAWA, 2011) e as mesmas propriedades dos cristalitos foram alcançadas, mostrando a boa reprodutibilidade desse método.

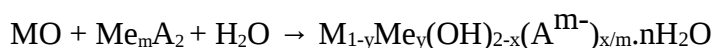
## 1.2.2 – Hidrólise de sais e óxidos

Esse método de síntese consiste na dissolução em meio aquoso de um sal e de um óxido do cátion desejado. O ânion do sal também é o desejado para o produto. A solução obtida é envelhecida sem agitação e os precipitados são lavados e filtrados.

Síntese de um sal simples



Síntese de um sal duplo



Para a produção de um hidroxissal simples contendo um cátion, o óxido utilizado na síntese deve conter o mesmo cátion  $\text{Me}^{2+}$  do sal utilizado. Para a síntese de hidroxissais duplos, os cátions  $\text{Me}^{2+}$  devem ser diferentes. Deve se lembrar também que os hidroxissais são formados sempre por cátions divalentes, logo não há alterações estequiométricas para LHS de dois cátions diferentes. O índice n indica a quantidade de moléculas de água presentes nos compostos e esse valor não pode ser regulado pelo método de síntese. Igualmente aos compostos LDH, a quantidade de moléculas de água depende somente do composto sintetizado.

Os efeitos da temperatura de envelhecimento e da concentração do sal utilizado na síntese de  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foram avaliados em termos de composição e morfologia (TANAKA, 2007). As intensidades dos picos de difração do plano (003) são bastante dependentes da temperatura, mostrando que o espaçamento basal não é tão sensível a temperatura. Porém, a orientação preferencial do plano (003) é sensível a temperatura, ou seja, a morfologia dos cristalitos é altamente influenciável. Tanaka et al. também reportou que o pico correspondente ao plano (110) é independente ao aumento da temperatura de envelhecimento, evidenciando o aumento da cristalinidade dos cristalitos hexagonais formados.

A composição de zinco e cloreto se mostra independente da temperatura de envelhecimento e da concentração de sal utilizado na síntese. Os hidroxissais obtidos também apresentam deficiência de cloretos na estrutura e esse fenômeno é inerente ao método de hidrólise de sais e óxidos, pois o uso de um excesso de sal de cloreto não contorna esse problema. Tanaka et al. reportou no mesmo trabalho que todos os produtos obtidos pelas diferentes condições experimentais apresentaram bandas de absorção correspondentes ao ânion carbonato, ou seja, a deficiência de cloreto na estrutura é causada pela competição dos ânions carbonato e cloreto presentes na solução.

O mesmo estudo foi realizado para a síntese do composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (TANAKA, 2010). Nesse estudo foi concluído que esse método de síntese necessita de uma quantidade mínima de nitrato de zinco hexaidratado ( $0,5 \text{ mol/dm}^3$ ) para a formação do produto em quantidades fixas de óxido de zinco. Concentrações acima dessa intensificam os picos de difração correspondentes ao composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Foi reportado também que a temperatura de envelhecimento influencia a intensidade do pico de difração correspondente ao plano (200), porém não há grandes desvios dos ângulos não ocorrendo portanto variações significativas do espaçamento basal. Os picos correspondentes aos planos (020) e (002) não sofrem modificações. Para esse caso, não há detecção de ânions carbonatos na estrutura de  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , pois as proporções experimentais de cátion de zinco e de nitratos são bem próximas aos valores teóricos e nenhuma banda correspondente a estiramento de carbonato é detectada em espectros de absorção na região do infravermelho.

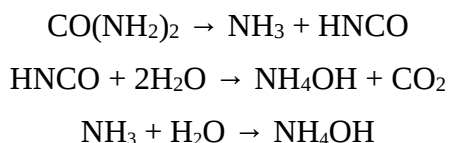
Morioka et al. também reportou esse método de síntese utilizando sais orgânicos volumosos. O objetivo desse trabalho foi propor a diminuição do número de etapas da síntese de hidroxissais intercalados com ânions orgânicos, pois muitos experimentos são conduzidos através da síntese dos hidroxissais com ânions inorgânicos (etapa 1) e a substituição desse ânion por outros (etapa 2) (MORIOKA, 1999). Morioka et al. então sintetizou diversos compostos pela hidrólise de óxidos com sais orgânicos e verificou que esse método propicia a utilização de ânions orgânicos, diminuindo o número de etapas da rota sintética.

### **1.2.3 – Síntese a partir da ureia**

A síntese de hidroxissais a partir da molécula foi primeiramente conduzida para a obtenção de cristais únicos para fins de elucidação estrutural do  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (STÄHLIN, 1970). A molécula de ureia é hidrolisada e hidroxilas são liberadas no meio reacional para a formação do hidroxissal. Durante o processo de hidrólise, pode ocorrer a liberação de dióxido de carbono o qual reage com as moléculas de água formando carbonato. Esse carbonato formado pode competir com o ânion de interesse, podendo ser uma fonte de contaminação para o produto.



As equações químicas envolvidas na síntese de hidrólise da ureia estão representadas abaixo:



Esse método de síntese também foi empregado para a produção dos óxidos duplos (Cu/ZnO) e de óxidos triplos (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e pôde ser inferido que esse método de síntese acarretou uma boa homogeneidade dos cátions (SHISHIDO, 2006).

#### 1.2.4 – Precipitação controlada com solução alcalina

O método de síntese por precipitação controlada com solução alcalina consiste no aumento do pH do meio reacional contendo um sal do cátion e do ânion de interesse. O precipitado formado corresponde ao hidroxissal, porém um excesso de hidroxilas no meio pode hidrolisar o LHS e até mesmo dificultar a precipitação do mesmo.

Inúmeras sínteses foram conduzidas através desse método para diversos fins de estudo. Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O foi sintetizado e testado como catalisador para reações de esterificação de ácidos graxos livres e de transesterificação de óleos vegetais (CORDEIRO, 2008). Os cristalitos produzidos apresentaram difratogramas de raio X por policristais, espectros de absorção na região do infravermelho e análises termogravimétricas bastante condizentes. Nesse trabalho foi concluído que a atividade catalítica é devida a um carboxilato de zinco formado in situ. A composição do carboxilato formado depende dos reagentes utilizados na reação de esterificação/transesterificação.

Esse método de síntese também foi testado em presença de Al<sup>3+</sup> para se estudar as propriedades de troca aniônica de Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O com os ânions carbonato e sulfato (ISHIKAWA, 2006 e 2007). Pôde-se analisar nesse trabalho que a presença de Al<sup>3+</sup> permite a contaminação dos produtos com carbonato, causando uma insuficiência de cloretos na estrutura.

Um estudo realizado por Arizaga et al. mostrou a modificação química de Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O com ácidos dicarboxílicos intercalados na região interlamelar. Foi feita também a dopagem ínfima do hidroxissal com cobre para análises com ressonância eletrônica paramagnética. Essa dopagem foi conduzida com os nitratos triidratados e hexaidratados de cobre e zinco, respectivamente, com uma proporção de 0,2% (mol Cu<sup>2+</sup>/mol Zn<sup>2+</sup>)

(ARIZAGA, 2008). Os sais obtidos não apresentaram grandes mudanças estruturais e os cátions de cobre ocuparam sítios octaédricos e tetraédricos.

### **1.3 – Principais aplicações dos compostos $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ e $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$**

Igualmente aos hidróxidos duplos lamelares, os hidroxissais possuem grandes aplicabilidades e vêm ao longo dos anos ganhando bastante destaque na literatura. Devido a sua natureza lamelar, muitas moléculas e espécies químicas carregadas são inseridas em sua região interlamelar a fim de se obter modificações de certas propriedades do intercalado. Muitos hidroxissais são estudados como precursores de óxidos a partir do tratamento térmico. A troca topotática de cátions e ânions dos hidroxissais também é outro aspecto bastante pesquisado. Outras aplicações desses compostos se encontram no ramo da catálise, de polímeros e de anticorrosivos.

Os compostos  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  são reportados na literatura como excelentes intercaladores, precursores de óxidos, catalisadores, deposição em superfícies e retensores de ânions. Por esse motivo, essas aplicabilidades terão maior destaque nas suas descrições.

#### **1.3.1 – Intercalação de moléculas e espécies carregadas**

Muitas moléculas e espécies químicas carregadas são intercaladas na região interlamelar dos hidroxissais a fim de se estudar as mudanças nas propriedades dos intercalados. Os hidroxissais do tipo IIb apresentam lamelas neutras e, logo, podem intercalar moléculas em sua região intercalar. Porém, intercalações de porfirinas de ferro (tetrasódio-5, 10, 15, 20-tetrakis (2,6-difluoro-3-sulfonatofenil) porfirinato de ferro (III); tetrasódio-5, 10, 15, 20-tetrakis (2,6-dicloro-3-sulfonatofenil) porfirinato de ferro (III) e tetrasódio-5, 10, 15, 20-tetrakis (2-cloro-6-fluoro-3-sulfonatofenil) porfirinato de ferro (III)) foram conduzidas para os compostos  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  e ambos conseguiram intercalá-los (WYPYCH, 2012). Devido à carga positiva das lamelas de  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , é de se esperar que os nitratos saiam das lamelas e as porfirinas de ferro (III) entrem na região lamelar carregadas negativamente. Alguns estudos com simulação computacional por dinâmica clássica de intercalação de porfirina de paládio (tetrasódio-5, 10, 15,

20-tetrakis(4-sulfonatofenil) porfirinato de paládio e tetrasódio-5, 10, 15, 20-tetrakis(4-carboxifenil) porfirinato de paládio) em  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  mostraram que esse intercalado ocupa justamente a região interlamelar (DEMEL, 2010). Porém, as lamelas do composto  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  não geram carga positiva, sendo improvável a ocupação da porfirina na região interlamelar. Wypych et al. sugeriu que, para esse caso, as intercalações ocorrem em regiões formadas por cortes nos planos (h00) e (0k0), ou seja, por cortes perpendiculares às lamelas (WYPYCH, 2012). Esses cortes gerariam cargas positivas que seriam balanceadas pelas cargas negativas dos grupos sulfonatos da porfirina de ferro (III).

Os estudos conduzidos por Wypych et al. foram executados para o estudo catalítico de oxidações de hidrocarbonetos, visto que há um grande interesse nas porfirinas complexadas com cátions, pois elas conseguem mimetizar a atividade catalítica do citocromo P-450 in vitro (GROVES, 2006, BEDIQUI, 1995).

Demel et al. pretendeu estudar a produção de moléculas de oxigênio simpleto ( $^1\Delta_g$ ), as quais são citotóxicas, a partir de porfirina de paládio intercalada em  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (DEMEL, 2010). A fluorescência, propriedade característica das porfirinas, foi mantida pela intercalação e o tempo de vida da luminescência dos estados simpletos mostraram que o composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  se apresenta como um ótimo intercalador para espécies foto sensíveis.

Alguns estudos com ácidos carboxílicos e dicarboxílicos, como o ácido benzóico; adípico e azelaico, foram feitos para uma análise estrutural das inserções de seus respectivos ânions na região interlamelar de  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Pôde ser inferido que essas intercalações ocorreram realmente na região interlamelar devido ao deslocamento dos picos de (200) para ângulos menores e nenhuma mudança drástica ocorreu nos padrões de difração (ARIZAGA, 2008). Experimentos de ressonância magnética nuclear de  $^{13}C$  e de ressonância paramagnética eletrônica evidenciaram alguns modelos propostos da conformação desses carboxilatos na região interlamelar. Esse tipo de estudo é um excelente exemplo para se mostrar que simulações computacionais são uma ótima ferramenta para a elucidação estrutural de compostos, pois a interpretação dos dados experimentais se torna mais fácil e mais confiável.

Experimentos de intercalação de amônia e aminoácidos também foram conduzidos e seus difratogramas de raio X por policristais, espectros de absorção na região do infravermelho e análises térmicas foram publicados (ARÍZAGA, 2012). A estabilidade térmica do ácido aspártico se mostrou superior quando intercalado em  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , ocorrendo combustão somente a uma temperatura de 452 °C (ARÍZAGA, 2012). Entretanto, essas intercalações não puderam ser feitas por métodos de troca aniônica e, sim, por métodos de coprecipitação em

presença dos aminoácidos. Os métodos de troca aniônica são executados com a imersão do material em uma solução (geralmente aquosa) de um determinado ânion. A mistura é então deixada em repouso e os ânions contidos no material insolúvel é liberado para o meio, enquanto que os ânions da solução são retirados.

Algumas moléculas absorvedoras de radiação ultravioleta foram testadas em matrizes de  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Espécies absorvedoras de luz ultravioleta possuem um grande potencial como protetores solar e cosméticos, porém algumas dessas moléculas são bastante tóxicas ou irritantes para o ser humano. Logo, possíveis intercalações em hidroxissais lamelares poderiam ser um ótimo contorno desse problema. Cursino et al. reportou a intercalação dos respectivos ânions de ácidos 4,4'-diamino-2,2'-stilbenedisulfônico 4-metoxibenzóico, 2-aminobenzóico, 4-aminobenzóico, 2-mercaptobenzóico e 4-metoxicinâmico e mostrou que o poder de absorção de radiação ultravioleta foi mantido e, para alguns casos, até intensificado (CURSINO, 2010, 2011).

### 1.3.2 – Obtenção de óxidos

Os óxidos metálicos possuem vastas aplicações na área industrial e tecnológica. Porém, o precursor dos óxidos e o seu método de obtenção influencia muito as suas propriedades. O óxido de zinco (Wurtzita) possui uma estrutura hexagonal (grupo espacial  $C6mc$ ) e é composta por um agregado de tetraedros, dos quais o cátion bivalente de zinco se localiza em seu centro. Algumas de suas principais aplicações são fotocondutividade, sensores de gases, condutividade térmica, luminescência e outros (WANG, 2004).

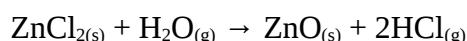
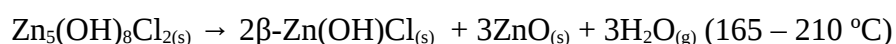
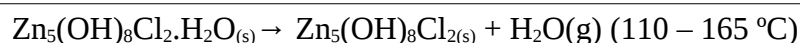
Alguns experimentos de análise térmica do composto  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  mostraram que a atmosfera do meio regula a quantidade e o crescimento dos cristais de óxido de zinco (KOZAWA, 2011). Os produtos finais obtidos pela decomposição térmica são  $ZnO$  e  $ZnCl_2$ , porém o último, dependendo da atmosfera, pode se evaporar ou se hidrolisar. Calcinações em atmosfera de nitrogênio seco resultam na evaporação de  $ZnCl_2$  amorfo, indicando perda de massa. Entretanto, quando se aumenta a umidade da atmosfera,  $ZnCl_2$  é hidrolisado, intensificando os picos de difração correspondentes a  $ZnO$ . Esses trabalhos mostraram conclusões bastante interessantes e rotas de síntese de óxido distintas em termos de morfologia e aplicabilidade. Kozawa et al. reportou a orientação ao eixo c do crescimento dos cristais de  $ZnO$ , porém a uma atmosfera de 100% de vapor de água, essa orientação é colapsada. Contudo, o tratamento térmico de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  em atmosfera com 100% de

vapor água se mostrou mais acessível em termos de temperatura. Em ar estagnado a temperatura de formação de ZnO se encontra a 400 °C, enquanto que, em presença de vapor de água, essa temperatura diminui para 350 °C (KOZAWA, 2011).

Os mecanismos de decomposição de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  foram bastante estudados a diferentes condições experimentais (SRIVASTAVA, 1967, RASINES, 1979, GARCIA-MARTINEZ, 1994 ZHANG, 2007). Srivastava et al. conduziu experimentos de calcinação a uma taxa de 20 °C/min e concluiu que as estruturas se desidratam primeiramente e, logo após, se convertem a ZnO e  $ZnCl_2$ . Nessa última etapa,  $ZnCl_2$  pode se volatilizar e se hidrolisar parcialmente em atmosfera úmida a ZnO (HOFFMAN, 1968). Garcia-Martinez et al. repetiu o mesmo experimento de calcinação a taxas de temperatura inferiores a 20 °C e conseguiu detectar a formação de uma fase intermediária  $\beta$ -Zn(OH)Cl após a desidratação de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ . Zhang et al. mostrou o efeito memória de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  através de rampas de aquecimento e resfriamento. Logo após a desidratação de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , esse foi resfriado e mantido a temperatura ambiente. Não foi observado histerese nesses processos e o primeiro aumento de massa foi observado a uma temperatura de 110 °C (ZHANG, 2007).

#### Etapas de decomposição de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$

(SRIVASTAVA, 1967, GARCIA-MARTINEZ, 1994)

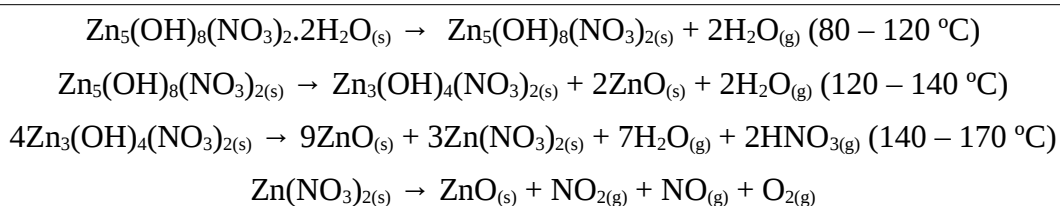


Os primeiros experimentos de calcinação com o composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  foram conduzidos em 1971 por Stählin et al. Foram observados, em temperaturas distintas, duas etapas de decomposição: desidratação do composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  e conversão da estrutura desidratada para óxido de zinco. A uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, ocorreram a primeira perda de massa a 65 °C e a segunda a 125 °C correspondentes à saída de moléculas de água e à formação de ZnO, respectivamente (STÄHLIN, 1971). Garcia-Martinez et al. calcinou o composto  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  a mesma taxa de aquecimento (1 °C/min) e observou que a temperatura, na qual ocorre a primeira perda de massa, é de 100 °C, mostrando que esse é mais estável, do ponto de vista térmico, do que o composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Igualmente ao composto  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , foi detectada uma outra fase intermediária da

etapa de formação de ZnO, correspondente ao hidroxissal do tipo I  $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$  (AUFFREDIC, 1983). Em 2007, Biswick et al. reexaminou os mecanismos de decomposição propostos por Auffrédic et al. por experimentos de espectroscopia de massa para os gases formados e por difração de raio X por policristais (BISWICK, 2007). Com essa reexaminação, pôde-se concluir que nitrato de zinco anidro também é formado juntamente com ZnO, porém esse é hidrolisado rapidamente a óxido de zinco.

Etapas de decomposição de  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

(AUFFREDIC, 1983, BISWICK, 2007)



### 1.3.3 – Aplicações na área da catálise

Cada vez mais são estudados potenciais catalisadores para a viabilização de algumas reações químicas para a escala industrial. Como já foi citado, alguns catalisadores, como a porfirina de ferro (III), podem ser intercalados nos hidroxissais, devido a sua natureza lamelar, e as atividades catalíticas dos intercalados são mantidos. A capacidade de reutilização dos catalisadores também é um outro aspecto importante do ponto de vista econômico e ambiental. O processo de lixiviação dos intercalados é algo importante para o reaproveitamento dos catalisadores. Muitas das vezes, os catalisadores suportados são separados do meio reacional por filtração e todas as impurezas provenientes das reações devem ser removidas por lavagem. Obviamente, o solvente utilizado para o processo de lavagem não deve solubilizar o suporte e, para o caso dos intercalados, não deve removê-los. Dessa forma, além dos testes catalíticos, testes de lixiviação e de reutilização dos catalisadores são empregados para as suas avaliações funcionais.

Como já foi mencionado, Wypych et al. imobilizou uma série de porfirinas de ferro (III) nos compostos  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  e estudou suas atividades catalíticas para reações de oxidação do cicloocteno, ciclohexano e n-heptano em presença de iodosilbenzeno (doador de oxigênio). Para as reações de oxidação do cicloocteno, grandes

rendimentos foram obtidos (acima de 80% de ciclooctenóxido) se comparado a reações de catálise homogênea (WYPYCH, 2012). Nas reações de oxidação do ciclohexano com o suporte  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , uma seletividade para a formação de cetonas foi observada para solventes menos viscosos, porém seus rendimentos foram inferiores às reações catalisadas homogeneamente (WYPYCH, 2012). Porém, utilizando-se o suporte  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , a seletividade para a formação de ciclohexanol foi maior. A oxidação dos n-heptanos deram preferência à formação de álcoois para certas posições da cadeia carbônica, mostrando um perfil melhor que no meio homogêneo. Esses resultados são um bom exemplo das alterações observadas dos processos catalíticos com os suportes de hidroxissais de zinco, pois ora os rendimentos são intensificados e ora a seletividade de produtos é privilegiada. Testes de lixiviação das porfirinas de ferro (III) também foram executados por Wypych et al. utilizando espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível e esses mostraram bons resultados: para certos casos, apenas 10% das porfirinas de ferro (III) foram liberadas durante o processo de lavagem.

O composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  também já foi estudado como catalisador em reações de esterificação de álcoois e ácidos graxos e de transesterificação. Cordeiro et al. conduziu reações de esterificação do ácido láurico com metanol e com etanol e de transesterificação do óleo vegetal com os álcoois citados (metanólise e etanólise) (CORDEIRO, 2008). Os resultados dos testes catalíticos foram promissores e algo bastante interessante pôde ser descoberto por difração de raio X e por espectroscopia de absorção no infravermelho: a formação de um novo composto in situ. Na verdade, esse resultado mostrou que o composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  não possui atividade catalítica. Ao invés disso, é formado um carboxilato de zinco no meio reacional que proporciona a catálise das reações de esterificação e transesterificação (LISBOA, 2012). Para comprovar esse fato, Lisboa et al. sintetizou lauratos de níquel, de cobre, de manganês e de lantânio e utilizou os mesmos em reações de esterificação de ácido láurico com o metanol e com o etanol. Com isso, foram observadas excelentes atividades catalíticas para essas reações e, no mesmo trabalho, foram testadas as capacidades de reutilização do catalisador, mostrando resultados promissores.

Zieba et al. também conduziu testes catalíticos para reações de esterificação e de transesterificação para o composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  e seus sais formados por tratamento térmico (ZIEBA, 2010). Os resultados obtidos mostraram que a atividade catalítica diminui de acordo com a calcinação empregada no composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , mostrando que o óxido de zinco apresenta a pior performance nessas reações. Aliando esses fatos com os trabalhos de Cordeiro et al. e de Lisboa et al., pode-se inferir que o composto

$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  tende a formar com maior facilidade o carboxilato de zinco in situ, o qual catalisará as esterificações e transesterificações. Vale ressaltar também que todos os trabalhos supracitados (LISBOA, 2012; ZIEBA, 2010; CORDEIRO, 2008) são aplicados à obtenção de catalisadores de transesterificação de Biodiesel, o qual consiste na substituição dos glicerídeos de óleos vegetais e de gorduras animais por álcoois de cadeias menores. Conseqüentemente, pode-se prever que os hidroxissais poderão ter um importante papel nos processos de produção do Biodiesel.

### 1.3.4 – Revestimento de superfícies

Com o advento das pesquisas no ramo de tecnologia, torna-se cada vez mais evidente a necessidade do esclarecimento de certos arranjos estruturais microscópicos e de fenômenos do ponto de vista estrutural. O estudo de superfícies na pesquisa de novos materiais e, até mesmo, no ramo da catálise se mostra bastante importante devido ao interesse na análise de interfaces entre diversas fases. Esse estudo requer, sem dúvida, o auxílio de métodos computacionais robustos que permitam a simulação de fenômenos microscópicos e de estruturas, os quais não são totalmente elucidados por técnicas experimentais. O estudo de superfícies pode ser, primeiramente, iniciado pelas estruturas de *bulk*, nas quais são feitos cortes em planos (hkl). Logo após, uma camada de vácuo pode ser inserida, a fim de evitar a computação da interação de superfícies adjacentes. Esse sistema pode ser, então, otimizado geometricamente para diversos fins de estudo. Os compostos estudados aqui foram calculados pelo modelo de bulk e, como já foi discutido, futuros estudos de superfície desses compostos poderão ser auxiliados por esse trabalho.

A deposição de determinados compostos em superfícies se mostram como uma grande aplicabilidade na área de anticorrosivos, pois a resistência à acidez de algumas substâncias permitem a proteção de materiais contra a corrosão. Em 1972, Grauer e Schindler determinaram o produto de corrosão do composto  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e verificaram, por técnicas instrumentais de potenciometria, que esse é bem estável em meio ácido. Porém, em águas naturais,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  se mostra instável, ocorrendo grande liberação de cátions  $Zn^{2+}$  no meio aquoso (GRAUER, 1972).

Um trabalho publicado por Rayón et al. mostra a eletrodeposição de ZnO e de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  em um eletrodo de borossilicato revestido com ouro, evidenciando propriedades eletrocromicas (RAYÓN, 2011). O fenômeno de eletrocromismo consiste na



mudança de propriedades ópticas de materiais submetidos a processos de redução e oxidação. Com a deposição do material no eletrodo, houve uma mudança na coloração do material de amarelo dourado para esbranquiçado. Para diferenças de potencial acima de 1,3 V, uma coloração escurecida começou a se formar, até se tornar totalmente preto (RAYÓN, 2011). Em circuito aberto, ocorreu o retorno da coloração inicial amarelo dourada do eletrodo, porém a repetição dessas polarizações impedem a reversibilidade do fenômeno de eletrocromismo.

Uma nanoestrutura de  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  também foi depositada em uma superfície de zinco aderida com poli(N-metil-pirrol) e reportada por Mahmoudian et al. Técnicas de microscopia eletrônica mostraram a formação de um nanoestrutura tipo-flor e experimentos de difração de raio X de energia dispersante confirmaram a presença da fase  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  na superfície (MAHMOUDIAN, 2011). Mahmoudian et al. propôs que esse tipo de estrutura formada se deve exclusivamente aos poros da superfície de zinco com poli(N-metil-pirrol), os quais capturam cloretos e hidroxilas, comando o crescimento das nanoestruturas.

### 1.3.5 – Retenção seletiva de ânions

A crescente e atual atenção ao meio ambiente mostra que a utilização e o conhecimento de processos industriais menos impactantes à natureza e de novas tecnologias relacionadas à remoção de poluentes são de suma importância para diversos ramos de pesquisa. Como já foi abordado, o ramo da catálise oferece grandes vantagens a esse aspecto, devido à capacidade de reutilização de alguns catalisadores e da viabilidade industrial de certas reações oferecidas pelos catalisadores. Essas características também permitem evitar o desperdício de reagentes e de energia e o aumento de produção de resíduos. Esses aspectos oferecem medidas de prevenção frente aos danos ambientais causados pelas indústrias e, como já mencionado, os hidroxissais apresentam grandes utilidades para tais fins. Os hidroxissais também podem apresentar uma ação mais direta à remoção de poluentes da natureza, pois alguns apresentam seletividade para a retenção de ânions.

Thomas et al. estudou a seletividade do composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  na retenção dos ânions fluoreto, cloreto, brometo e iodeto. Os testes foram conduzidos pela inserção do composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  em diversas soluções contendo mistura dos ânions e em soluções contendo somente um ânion. Os resultados mostraram que todos os ânions puderam ser trocados pelos nitratos, porém uma série de seletividade pôde ser observada:  $F^- > Cl^- > Br^-$

> I (THOMAS, 2011). Os difratogramas de raio X por policristais de todos os compostos substituídos mostraram espaçamento basais bastante pequenos, sendo improvável que os ânions foram alocados na região interlamelar. O espaçamento basal do composto substituído com cloretos foi bastante próximo ao do composto  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  (7,7 Å). Thomas et al. também discutiu sobre a cinética dos processos devido aos espectros de absorção na região do infravermelho. Esses espectros mostraram que, para a substituição com o ânion fluoreto, os nitratos não foram totalmente removidos, enquanto que, para a substituição com os cloretos, uma maior quantidade de nitratos foi removida.

Testes de retenção de ânions carbonato e sulfato para o composto  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  também foram conduzidos para a obtenção de uma série de seletividade (ISHIKAWA, 2007). O ânion carbonato se mostra algumas vezes como um contaminante nas sínteses e essa contaminação não é dependente dos métodos de síntese, pois os carbonatos parecem estabilizar as estruturas formadas. A seguinte ordem de seletividade pôde ser obtida:  $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > Cl^-$  (ISHIKAWA, 2007).

Os hidroxissais também poderiam mostrar uma potencial aplicação para a separação analítica de isômeros, visto que experimentos conduzidos por Carlino e por Tagaya et al. mostraram que os hidróxidos duplos lamelares (Mg-Al e Zn-Al) conseguem reter seletivamente certos ácidos naftóicos (CARLINO, 1997, TAGAYA, 1993). Os experimentos de Carlino mostraram que o ácido 2-naftóico é retido preferencialmente na região interlamelar, se comparado com o ácido 1-naftóico. O ácido 2-naftóico também foi retido preferencialmente pelos hidróxidos duplos quando esse estava em presença do ácido di-2,7-naftóico, o qual apresenta dois grupos carboxílicos em sua cadeia carbônica. Esses trabalhos mostram, sem dúvida, um potencial reconhecimento molecular dos hidroxissais, pois as suas estruturas lamelares são bem similares aos LDH.

## 2 – Objetivos do trabalho

Neste trabalho, foram estudados três hidroxissais: simonkolleite,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , o hidroxinitrato de zinco diidratado,  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  e uma modificação do mesmo com moléculas de amônia nos sítios tetraédricos,  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$  o qual já foi sintetizado e reportado na literatura (BENARD, 1995). Os cálculos foram desenvolvidos pelo pacote *Quantum ESPRESSO* (GIANOZZI, 2009), baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory) com funções de onda planas e condições periódicas de

contorno. As estruturas desidratadas foram otimizadas e as análises termodinâmicas foram computadas para as trocas aniônicas e desidratações.

A partir dos cálculos estruturais, vibracionais e termodinâmicos, uma comparação das estruturas de todos os compostos pôde ser realizada para o entendimento de certos fatos experimentais já mencionados, sendo eles: a perda de água das estruturas e as suas trocas aniônicas, e das interações existentes nesses compostos do tipo II.

Pretendeu-se obter com este projeto, um estudo das estruturas de dois compostos amplamente reportados na literatura e também criar modelos que servirão de base para a simulação de outros hidroxissais, visto que esses compostos oferecem bastante utilidade. Este trabalho também poderá fornecer resultados inéditos, pois alguns espectros na região do infravermelho e alguns difratogramas para as estruturas desidratadas não estão disponíveis, possibilitando uma comparação futura com novos trabalhos experimentos.

Alguns fenômenos do ponto de vista microscópico, como as trocas aniônicas e as desidratações, tiveram suas propriedades termodinâmicas elucidadas, podendo verificar a espontaneidade de cada processo.

### 3 – Fundamentação teórica

#### 3.1 – Aproximação de Born-Oppenheimer

A energia de um conjunto rígido de átomos, por exemplo o estado sólido, é constituída pela interação repulsiva entre os núcleos e entre os elétrons e pela interação atrativa entre os núcleos e elétrons. Dessa forma, pode-se definir a equação de Schrödinger desse sistema da seguinte forma:

$$\hat{H}|\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle = E|\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle \quad (1)$$

Os termos  $\vec{r}_i$  e  $\vec{R}_j$  correspondem às coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente. O operador hamiltoniano para um sistema de  $N$  núcleos e de  $N_e$  elétrons pode ser definido explicitamente como:

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

O primeiro equivale à energia cinética dos núcleos, o segundo equivale à energia cinética dos elétrons do sistema, o terceiro corresponde a interação eletrostática dos núcleos, o quarto

termo consiste na interação elétron-núcleo e o último termo representa a interação existente entre os elétrons.

A equação 2 mostra também que o hamiltoniano de um conjunto de átomos acopla as coordenadas nucleares com as coordenadas dos elétrons, assim como há também um acoplamento entre as coordenadas eletrônicas como pode ser observado no quinto termo. Esse acoplamento de coordenadas impossibilita a solução analítica da equação de Schrödinger de um sistema de muitos corpos.

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN, 1927) propõe o desacoplamento das coordenadas nucleares e eletrônicas a partir de parametrizações na função de onda. Dessa forma, o cálculo é feito em cima de posições fixas de núcleos e os elétrons se movimentam por um campo elétrico constante.

$$\hat{H}(\vec{R}_j, \vec{r}_i) |\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle = E(\vec{R}_j) |\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)\rangle \quad (3)$$

A coordenada  $\vec{R}_j$  na equação 3 não é mais uma variável da energia e do operador hamiltoniano e sim um parâmetro. Logo, a equação 3 representa que o autovetor é descrito explicitamente pela coordenada eletrônica e parametrizado pela coordenada nuclear.

Mesmo com o desacoplamento total das coordenadas nucleares e eletrônicas, é impossível a obtenção da solução analítica da equação de Schrödinger para a energia eletrônica de muitos corpos, devido ao termo de interação eletrostática entre os elétrons.

### 3.2 – Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A aproximação de Born-Oppenheimer permitiu que um problema quântico de muitos corpos se tornasse mais simples que o original, devido a proposição do desacoplamento completo das variáveis correspondentes aos núcleos e aos elétrons. No entanto, a solução exata do Hamiltoniano eletrônico ainda é impossível para sistemas polieletrônicos, devido ao termo de interação elétron-elétron, que acopla as variáveis eletrônicas. Deve-se então, introduzir novas aproximações, a fim de possibilitar o tratamento de problemas de muitos elétrons acoplados. Neste trabalho, o tratamento das interações eletrônicas será realizado dentro da Teoria do Funcional da Densidade.

A simulação da estrutura eletrônica pode ser entendida como a obtenção dos estados estacionários de todos os elétrons a um nível tão próximo da realidade quanto possível. Essa teoria demonstrou ser uma poderosa ferramenta para o cálculo de sistemas interagentes, permitindo o tratamento de estruturas com um grande número de átomos a partir de uma

formulação de primeiros princípios. Na DFT, a energia total e outros observáveis passam a ser tratados como um funcional da densidade eletrônica. A vantagem está no fato de que a densidade eletrônica depende somente de três variáveis, as coordenadas espaciais de cada ponto,  $x$ ,  $y$  e  $z$  ( $\vec{r}$ ), como mostra a equação 4.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)|^2 \quad (4)$$

Pode-se observar que na equação 4,  $\vec{r}$  não representa um conjunto de  $N$  variáveis explicitamente e sim de três coordenadas cartesianas. A Teoria do Funcional da Densidade, DFT, se baseia em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964), cujos enunciados são:

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

Nota-se, pelo teorema acima, que a partir da densidade eletrônica pode-se obter o potencial externo, e conseqüentemente a função de onda eletrônica, do qual todas as propriedades do sistema nesse estado possam ser extraídas. Em outras palavras, se a densidade eletrônica for conhecida, qualquer propriedade no estado fundamental pode ser determinada como um funcional de  $\rho(\vec{r})$ .

**Teorema 2:** A energia do 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 teorema de Hohenberg e Kohn indica que, embora, existam um número infinito de possíveis densidades, apenas uma, a do estado fundamental, consegue minimizar a energia do sistema. Este teorema, torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Assim, para que a energia seja minimizada, essa deve satisfazer a seguinte equação variacional:

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (5)$$

A expressão da energia como funcional da densidade é dada por:

$$E(\rho(\vec{r})) = T_e(\rho(\vec{r})) + V_{ee}(\rho(\vec{r})) + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}^3 \quad (6)$$

Sendo  $T_e(\rho(\vec{r}))$  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 correspondem a um funcional universal e embora

a DFT seja uma teoria exata, esse funcional continua desconhecido devido a complexidade de um sistema de muitos corpos.

O tratamento prático da equação 6 foi proposto por Kohn e Sham (KOHN, 1965), que demonstraram a possibilidade de mapear o sistema de elétrons interagentes através de um conjunto de sistemas formados por um único corpo. Esse novo sistema não interagente, é denominado auxiliar ou de referência, e apresenta uma densidade eletrônica equivalente àquela que seria obtida para um sistema de muitos corpos. Com essa aproximação, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes.

Para isso os elétrons do sistema de referência são imersos em um potencial efetivo, o potencial de Kohn-Sham. Como esse é um sistema de elétrons independentes (não interagentes), eles obedecem a uma equação de Schrödinger, a equação de Kohn-Sham, muito semelhante a equação para o átomo de hidrogênio. Escreve-se normalmente este funcional como a soma de três partes:

$$V_{KS}(\vec{r}) = V(\rho(\vec{r})) + V_{HT}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (7)$$

O primeiro termo representa um potencial externo, o qual representa os núcleos atômicos no sistema estudado. O segundo termo representa a interação eletrostática dos elétrons. O último termo representa o potencial de correlação e troca, incluindo todos os termos não triviais de interação.

Claramente, o problema agora é encontrar boas aproximações para o potencial de interação e troca. As aproximações mais comuns para o estudo de sólidos são as chamadas aproximações de gradiente generalizado (GGA - Generalized Gradient Approximation), as quais envolvem o gradiente da densidade.

Com o potencial efetivo devido a muitos elétrons é possível calcular a energia do sistema resolvendo a equação 8, que tem o formato da equação para partículas independentes:

$$\left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{KS}(\vec{r}) \right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}) \quad (8)$$

A equação 8 é conhecida como a equação de Kohn-Sham e deve ser resolvida iterativamente: inicia-se o cálculo com uma densidade inicial, encontra-se a equação de Kohn-Sham a qual é diagonalizada para a obtenção dos auto-valores e auto-vetores e uma nova densidade é encontrada.

$$\rho_{n+1}(\vec{r}) = \beta \rho_n(\vec{r}) + (1-\beta) \rho_{n-1}(\vec{r}) \quad (9)$$

A equação 9 mostra como uma nova densidade eletrônica é encontrada. O termo  $\beta$  é o parâmetro de mistura que pode ser ajustado no início do cálculo. Esse termo implica na porcentagem da última densidade eletrônica, a qual será adicionada à nova densidade obtida.

Deve-se mencionar também que todos os autoestados obtidos pela equação 8, exceto os autoestados de fronteira, não possuem significado físico, pois esses representam autoestados de quase-partículas. Os autoestados de fronteira de maior energia ocupado e o de menor energia desocupado correspondem, respectivamente, a energia de ionização e a afinidade eletrônica do sistema. Entretanto, ainda que esses autoestados não correspondam a sistemas reais, a densidade dos mesmos representa a verdadeira densidade eletrônica do sistema.

Para estudos de otimização de geometria, é necessário que a energia eletrônica total seja elucidada, para que essa seja minimizada. A energia eletrônica total pode ser calculada através da seguinte equação:

$$E(\rho(\vec{r})) = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 + E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \int \rho(\vec{r})V_{ext} d\vec{r}^3 \quad (10)$$

O primeiro, o segundo, o terceiro e o quarto termo do segundo membro da equação 10 correspondem, respectivamente, a soma dos autoestados, a interação eletrostática entre os elétrons, a energia de correlação e troca e a interação do potencial externo com os elétrons do sistema. Essa expressão seria exata caso o funcional de correlação e troca fosse conhecido em termos da densidade eletrônica. Diversas aproximações podem ser feitas para o tratamento desse funcional, sendo uma delas, já citada anteriormente, a aproximação do gradiente generalizado (GGA).

### 3.3 – Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Esta aproximação pode ser iniciada através da definição de funcional de correlação e troca da densidade eletrônica que é modelada a partir de um outro funcional da própria densidade eletrônica e de seu gradiente e, dessa forma, computando a não-homogeneidade de um gás de elétrons (CAPELLE, 2002).

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|) d\vec{r}^3 \quad (11)$$

O funcional  $F_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|)$  pode ser parametrizado experimentalmente (cálculos semi-empíricos) ou pode ser tratado de forma teórica (cálculos *ab initio* ou de primeiros princípios). Nesse trabalho, foram empregados cálculos *ab initio* com funcionais de correlação e troca implementados por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE - PERDEW, 1996).

A energia de correlação e troca na implementação PBE é representada pela a energia obtida pela aproximação da densidade local (LDA – Local Density Approximation) das seguintes formas:

$$\varepsilon_c^{PBE} = \varepsilon_c^{LDA} - \gamma \phi^3 \ln \left( 1 + \frac{1}{\chi^{s^2/\phi^2} + (\chi^{s^2/\phi^2})^2} \right) \quad (12)$$

$$\gamma \approx 0,031091 \quad , \quad \chi \approx 0,72161 \quad , \quad \phi(\zeta) = \frac{1}{2} [(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}] \quad , \quad \zeta = \frac{\rho(\vec{r}) \uparrow - \rho(\vec{r}) \downarrow}{\rho(\vec{r})}$$

$$e \quad s = \frac{|\rho(\vec{r})|}{2\rho(\vec{r})(3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}}$$

$$\varepsilon_x^{PBE} = \varepsilon_x^{LDA} F_x(s) \quad (13)$$

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

### 3.4 – Teorema de Bloch e funções de base

Os elétrons independentes das equações de Kohn-Sham (KOHN, 1965) foram tratados como elétrons de Bloch e o potencial efetivo de todos os sistemas (modelos estruturais) estudados foi definido como um potencial periódico. Os autoestados deste Hamiltoniano apresentam a forma de uma onda plana com a periodicidade da rede de Bravais e podem ser escritas segundo o teorema de Bloch.

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

$$\Phi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (14)$$

Sendo  $\vec{k}$  o vetor de onda da zona de Brillouin e  $u_i(\vec{r})$  uma função com a mesma periodicidade da rede (ASHCROFT, 1976), a qual pode ser representada como:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (15)$$

Como pode ser visualizado na equação 15, a função periódica demonstrada é expandida em uma somatório infinito de vetores de onda do espaço recíproco. Por motivos óbvios, o tratamento computacional dessa função se torna impossível e essa deve ser truncada por critérios convenientes de convergência. Para contornar isso, pode-se utilizar o conceito de energia de corte, a fim de truncar o somatório da equação 15.

$$E_{CORTE} = \frac{|\vec{G}|^2 \hbar^2}{2m} \quad (16)$$



A equação 16 explicita o conceito de energia de corte, mostrando que o somatório da equação 15 pode ser limitado por todos os vetores  $\vec{G}$  do espaço recíproco que se encontrem no interior de uma esfera de raio  $|\vec{G}|$ .

### 3.5 – Aproximação do pseudopotencial

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

Pelo fato dos estados de caroço não serem significativamente perturbados pelo rearranjo eletrônico da valência nos diferentes ambientes, esses podem, de maneira aproximada, se manterem congelados. Nessa aproximação, o átomo, composto por todos os elétrons e o núcleo, pode ser substituído por um pseudo-átomo, composto pelos elétrons da valência e um caroço iônico. O caroço iônico inclui o núcleo e os elétrons mais internos mantidos nos seus estados atômicos. Como as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas com as ligações químicas é esperado que o congelamento dos estados do caroço pouco ou nada interfira nas propriedades obtidas usando essa aproximação.

### 3.6 – Densidade de estados

O cálculo de densidade de estados (DOS – Density of States) e de densidade de estados projetada (pDOS – projected Density of States) permite retirar informações úteis sobre a basicidade e acidez dos átomos constituintes de um sistema de interesse. A densidade de estados é simplesmente uma função que relaciona o número de estados ocupados a um determinado valor de energia, como pode ser visto na equação 17.

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (17)$$

O índice  $i$  indexa a banda analisada, o termo  $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}})$  é uma função gaussiana, os valores de energia  $\varepsilon_{i,\vec{k}}$  são os auto-valores de Khon-Sham e o número 2 é oriundo da degenerescência por spin dos elétrons. A integral representada na equação 17 também se aproxima à soma em todos os vetores  $\vec{k}$  da zona de Brillouin.

O cálculo de pDOS permite a separação do momento angular dos estados pela projeção de funções de onda atômicas sobre as funções de onda de Khon-Sham, como pode ser visto na equação 18.

$$g_{i,m}(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\vec{k}}) |\langle \Psi_{i,m} | \phi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (18)$$

Percebe-se que a única diferença da equação 18 para a 17 é o termo de projeção das funções de onda de Khon-Sham nos orbitais atômicos. O termo  $m$  na equação 18 representa o momento angular do determinado orbital atômico de projeção.

A partir do conhecimento da densidade de estados de um sólido é possível descobrir se esse é um isolante, semicondutor ou condutor elétrico; através da ocupação da banda de valência. Como já foi mencionado também, pode-se analisar a basicidade e acidez de Lewis de um material e de seus constituintes através desses cálculos. O sólido mais básico é o que possui maior densidade de estados da banda de valência próxima do nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), pois assim existe uma alta probabilidade do material em doar elétrons. Entretanto, o mais ácido possui densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi, mostrando a tendência do material em receber elétrons.

### 3.7 – Cálculos de diferença de densidade de carga

A densidade de carga ou a distribuição de densidade eletrônica é uma propriedade local, ou seja, essa está associada a qualquer ponto  $\vec{r}$  do espaço direto do sólido. Essa densidade pode ser escrita explicitamente como:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\phi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (19)$$

A equação 19 mostra que a densidade de carga pode ser expandida em um somatório de funções de onda de determinadas bandas (índice  $n$ ) e de pontos  $\vec{k}$ . O valor  $e$  equivale a carga do elétron ( $1,6021733 \cdot 10^{-19}$  Coulomb).

A diferença de densidade de carga é gerada pela retirada de átomos ou de moléculas do sistema estudado. A equação 20 exemplifica como a obtenção da diferença é obtida.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{SISTEMA}(\vec{r}) - \sum_C \rho_C(\vec{r}) \quad (20)$$

A densidade de carga do sistema é subtraída dos diversos fragmentos do sistema. Os fragmentos analisados, sejam eles átomos ou moléculas, são indexados no somatório da

equação 20 pelo índice  $C$ . Deve-se notar que, para ocorrer a subtração das densidades da equação 20, todas as bases de cálculo devem ser as mesmas, ou seja, as mesmas energias de cortes e amostragem de pontos  $\vec{k}$  devem ser utilizadas para a construção de cada densidade.

### 3.8 – Otimização de geometria pelo método BFGS

A otimização de geometria é uma ótima ferramenta para o estudo químico de sistemas realistas, devido à localização de um ponto de mínimo de energia. Essa localização pode ser feita explicitamente pelo gradiente de energia eletrônica total, o qual é igualado a zero. Porém, esses pontos que tornam nulo o gradiente de energia eletrônica total podem ser não só pontos de mínimo (geometrias estáveis), mas também pontos de máximo e de inflexão, os quais são geralmente indesejáveis.

Como já foi mostrado anteriormente, a energia eletrônica total não pode ser obtida explicitamente pelas posições atômicas do sistema de interesse. Esse fato mostra que a aplicação de um operador de gradiente no campo escalar de energia eletrônica total não resolve o problema de otimização de geometria, sendo necessário lançar mão de algumas aproximações numéricas.

O método de otimização de geometria BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) permite uma localização de um ponto de mínimo de energia através de uma direção de busca  $p_{\vec{r}}$ , como pode ser visto na equação 21.

$$B_k p_k = -\nabla f(r_{1,k}, r_{2,k}, r_{3,k} \dots) \quad (21)$$

O índice  $k$  implica que todos os termos e variáveis são atualizados iterativamente no processo de otimização e o termo  $B_k$  representa uma aproximação da matriz Hessiana, a qual corresponde às derivadas de segunda ordem.

A otimização é iniciada a partir de um chute inicial (um conjunto de posições atômicas) e uma matriz hessiana  $B_0$  é então gerada para a resolução da equação 21. Depois de obtida a direção de busca, essa é utilizada para a obtenção de novas variáveis (equação 22).

$$r_{i,k+1} = r_{i,k} + \alpha_{i,k} p_{i,k} \quad (22)$$

Inserindo as novas variáveis da equação 22 na função a qual se deseja minimizar, pode-se obter os parâmetros  $\alpha_{i,k}$ .

$$h(\alpha_{1,k}, \alpha_{2,k}, \alpha_{3,k} \dots) = f(r_{1,k} + \alpha_{1,k} p_{1,k}, r_{2,k} + \alpha_{2,k} p_{2,k}, r_{3,k} + \alpha_{3,k} p_{3,k} \dots) \quad (23)$$

Percebe-se facilmente, pela equação 23, que quando os parâmetros  $\alpha_{i,k}$  são igualados a zero, a função  $h(\alpha_{1,k}, \alpha_{2,k}, \alpha_{3,k} \dots)$  se torna igual à função  $f(r_{1,k}, r_{2,k}, r_{3,k} \dots)$ . Dessa forma, os parâmetros  $\alpha_{i,k}$  são variados para valores reais positivos e o conjunto desses valores que diminui a imagem da função  $h(\alpha_{1,k}, \alpha_{2,k}, \alpha_{3,k} \dots)$  são escolhidos para a obtenção da nova variável (equação 22) da função estudada.

O método de otimização de geometria BFGS pode ser resumido de uma forma bastante simples. Primeiramente, é encontrada a direção de busca  $p_{\bar{r}}$  pela equação 21. Logo após isso, uma nova variável é montada e essa é inserida na função de estudo (nesse caso a energia eletrônica total) e os parâmetros  $\alpha_{i,k}$  são encontrados pela minimização da função descrita na equação 23. Novas matrizes hessianas são montadas de forma aproximada, como pode ser visto na equação 24.

$$B_{k+1} = B_k + \frac{y_k y_k^T}{y_k^T s_k} - \frac{B_k s_k s_k^T B_k}{s_k^T B_k s_k} \quad (24)$$

$$s_k = \sum_i \alpha_{i,k} p_{i,k} \quad y_k = [\nabla f(r_{1,k+1}, r_{2,k+1} \dots) - \nabla f(r_{1,k}, r_{2,k} \dots)]$$

Essa sequência é prosseguida até o gradiente da função estudada atingir um critério de convergência estipulado. Esse método se mostra bastante eficiente, do ponto de vista do custo computacional e da qualidade do cálculo, para a otimização de sistemas bastante grandes (HEAD, 1985).

### 3.9 – Análise termodinâmica

A partir da termodinâmica estatística é possível obter grandezas como a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs das reações com os resultados calculados pela DFT. Uma vez obtidos os valores dessas grandezas, é possível calcular quais reações são favoráveis ou não, qual termo dá a maior contribuição para a energia de Gibbs da reação, se é a entalpia ou a entropia. A energia livre de Gibbs pode ser obtida pela equação 25.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (25)$$

A entalpia pode ser definida como:  $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ . O segundo termo da entalpia é desprezível para sólidos, podendo se igualar a variação de entalpia a variação de energia interna. A energia interna pode ser particionada da seguinte forma para um sólido:

$$H(T) \approx U(T) = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}}(T) + E_{\text{ZPE}} \quad (26)$$

$E_{\text{elec}}$ ,  $E_{\text{vib}}(T)$  e  $E_{\text{ZPE}}$  são a energia eletrônica, a contribuição vibracional (em função da temperatura) para a energia e a energia de ponto zero, respectivamente. Essas equações podem ser escritas da seguinte forma:

$$E_{\text{vib}}(T) = \sum_i^{3N-6} \frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} \quad (27)$$

$$E_{\text{ZPE}} = \sum_i^{3N-6} \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad (28)$$

A contribuição vibracional entrópica é escrita da seguinte forma:

$$S_{\text{vib}}(T) = k_B \sum_i^{3N-6} \left[ \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} \cdot (\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1)^{-1} - \ln\left(1 - \exp\left(\frac{-\hbar \omega_i}{k_B T}\right)\right) \right] \quad (29)$$

Sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $\hbar \omega_i$  é a energia vibracional do modo  $i$ .

Como já foi citado anteriormente, a estrutura eletrônica dos compostos estudados será elucidada pela DFT e essa teoria possui uma maior confiabilidade para o estado fundamental, logo a função de partição eletrônica contabilizará somente a energia do estado fundamental, ou seja, será aproximado que a sua ocupação seja a total.

Para moléculas gasosas, outros graus de liberdade devem ser computados para a entalpia e a entropia. Para a energia interna, o teorema da equipartição pode ser utilizado: a contribuição de energia é igual a  $\frac{3}{2}RT$  para a translação e  $RT$  ou  $\frac{3}{2}RT$  para a contribuição rotacional caso a molécula seja linear ou não. As contribuições entrópicas podem ser escritas como:

$$S_{\text{trans}}(T) = k_B \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{k_B T}{p} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (30)$$

$$S_{\text{rot}}(T) = k_B \left\{ \ln \left[ \frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right\} \quad (31)$$

Sendo  $p$  a pressão do sistema,  $M$  a massa molecular,  $h$  é a constante de Planck,  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$  são os momentos de inércia e  $\sigma$  é o número de simetria da molécula.

### 3.10 – Correção de Makov-Payne

Idealmente, uma molécula seria representada como um sistema isolado no vácuo. Na simulação, com condições de contorno periódica, o mesmo sistema é representado por uma molécula ocupando uma célula unitária. Essa célula é replicada infinitamente em três

dimensões, o que faz com que a molécula tenha interações eletrostáticas espúrias com suas imagens periódicas. Apesar disso, este efeito pode ser minimizado aumentando-se o tamanho da célula, porque o menor termo de interação não-nulo é o quadrupolo, que cai rapidamente com a distância.

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

$$E(L)_{corr} = E_0 + \frac{q^2 \alpha}{2 \epsilon L} + \frac{2 \pi q Q}{3 \epsilon L^3} - O(L^{-5}) \quad (32)$$

Sendo  $q$  a carga líquida na célula unitária,  $\alpha$  é a constante de Madelung,  $Q$  é o momento de quadrupolo na célula unitária,  $\epsilon$  é a constante dielétrica e  $L$  é a dimensão da célula. O termo  $E_0$  representa a energia desejada para o sistema isolado e o quarto termo do segundo membro da equação 32 representa a contribuição de energia da densidade induzida.

## 4 – Metodologia

Primeiramente, o trabalho foi iniciado a partir da construção das estruturas através dos dados cristalográficos dos arquivos cifs gentilmente disponibilizados pelo professor Dr. Fernando Wypych da Universidade Federal do Paraná. Sabe-se que quanto maior a célula unitária de um mineral, mais dispendiosa é a simulação computacional e ambos os compostos estudados apresentam um volume de célula bastante elevado. As Figuras 4 e 5 mostram as células unitárias convencionais dos compostos  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ .

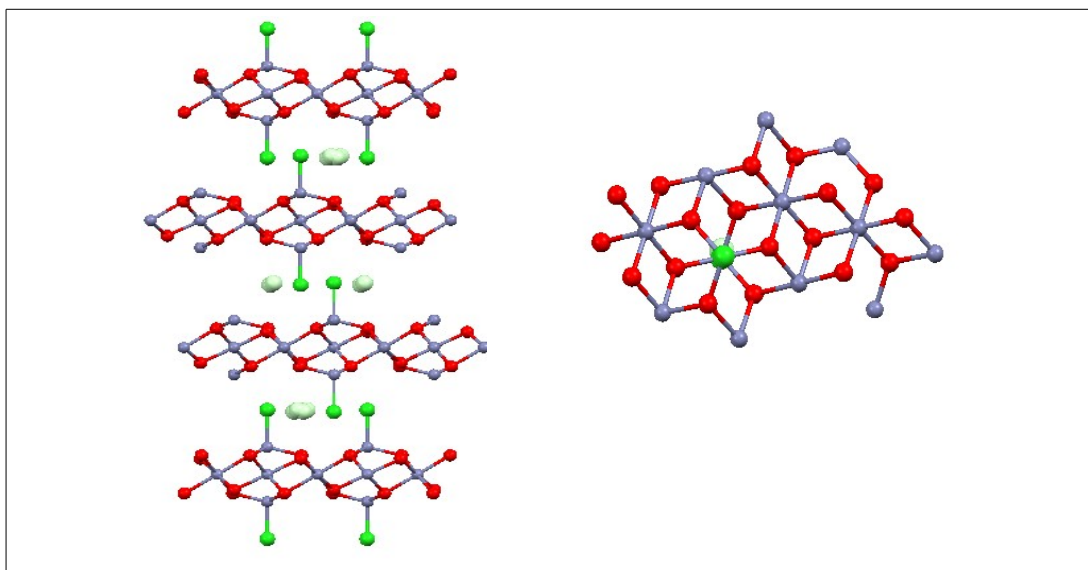


Figura 4: Estrutura do Simonkolleite,  $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$  (célula unitária convencional)

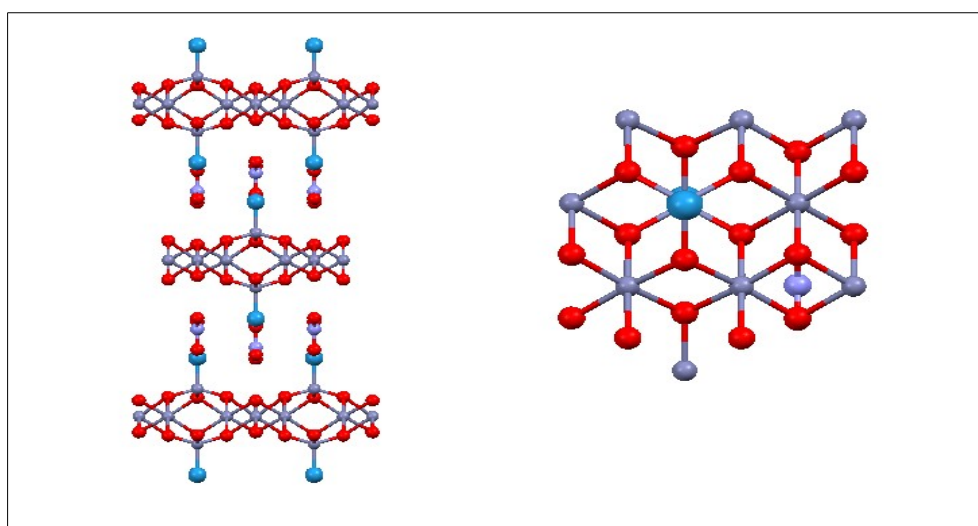


Figura 5: Estrutura do  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2.2H_2O$  (célula unitária convencional)

Consequentemente, foi utilizado um modelo de construção de célula já desenvolvido pelo Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces (GFQSI-UFJF) que diminui o tamanho da célula através de um vetor de empilhamento (COSTA, 2011).

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (33)$$

A equação 33 representa um vetor do espaço direto que possibilita encontrar qualquer ponto do mineral. Os valores  $n_i$  são inteiros e os vetores unitários  $\vec{a}_i$  são os vetores primitivos. Para a diminuição da célula unitária, somente o vetor  $\vec{a}_3$  será modificado a partir do modo de empacotamento do mineral.

$$\vec{a}_3 = (A \cdot x_1 + B \cdot x_2) \vec{i} + (A \cdot y_1 + B \cdot y_2) \vec{j} + \left(\frac{c}{n_{lam}}\right) \vec{k} \quad (34)$$

O valor  $c$  é um dos parâmetros de rede do cristal,  $n_{lam}$  é o número de lamelas necessárias para formar a célula unitária convencional, os valores  $A$  e  $B$  são os deslocamentos característicos de cada politipo dos cristais e  $x_i$  e  $y_i$  são as componentes dos vetores de translação  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Os valores de  $A$  e  $B$  podem ser obtidos através da subtração das coordenadas cartesianas de átomos equivalentes de lamelas adjacentes. Essa operação geométrica resulta em dois vetores que podem ser somados ao vetor de empacotamento do cristal (vetor correspondente ao parâmetro  $c$  e a dos compostos  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , respectivamente) originando um novo vetor de empacotamento (equação 34). Para simplificar a metodologia de redução de célula unitária, pode-se utilizar a Figura 6 para visualizar a construção do vetor da equação 34. Na Figura 6, somente os cloretos do composto  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  estão representados e alguns deles foram enumerados. Os cloretos 1, 2 e 3 são obtidos por simetria translacional do vetor da equação 34. Ou seja, o vetor que transforma as coordenadas do cloreto 1 nas do cloreto 2 e, consequentemente, as do cloreto 2 nas do cloreto 3 é justamente o vetor de empacotamento mostrado na equação 34. Mesmo com a modificação da célula unitária, os cálculos não foram afetados, pois não houve perda da simetria translacional do mineral, não ocorrendo também perda da periodicidade dos compostos.



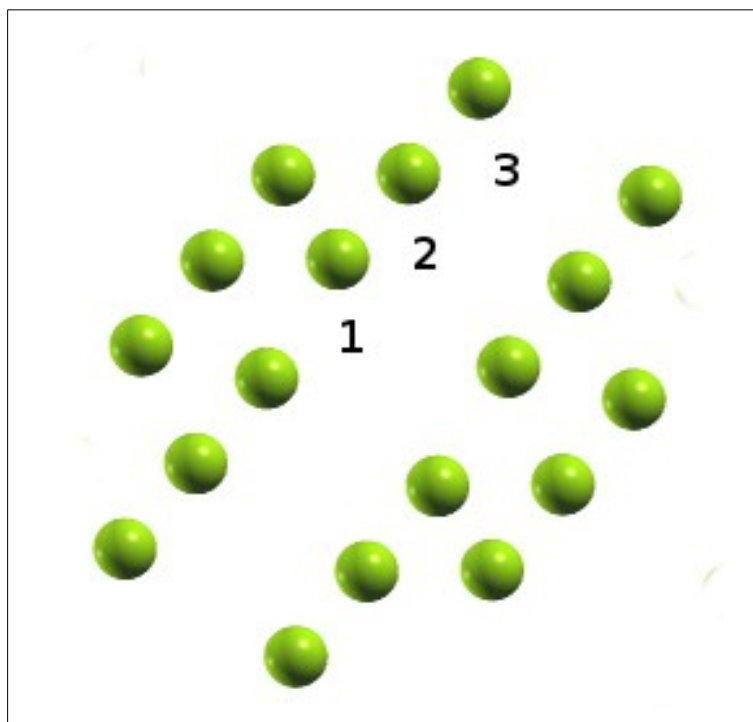


Figura 6: Representação dos cloretos do composto  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  de três lamelas distintas

Pelas Figuras 4 e 5, percebe-se que os compostos  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  necessitam de três e duas lamelas, respectivamente, para a construção de suas células unitárias convencionais. Logo, o processo de redução dessas células permite uma diminuição de aproximadamente 66% e 50% para os compostos  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , respectivamente. Vale ressaltar que essa diminuição da célula unitária possibilitaria o estudo de intercalação de grandes moléculas na região interlamelar, pois o sistema só seria descrito por uma lamela.

Logo após a diminuição das células unitárias, testes de energia de corte e de amostragem dos pontos  $\vec{k}$  no espaço recíproco foram executados para o cálculo de otimização de geometria. A energia de corte de 60 Ry e a amostragem de  $5 \times 5 \times 5$  se mostraram adequados para a convergência do cálculo. Foram utilizados funcionais de troca e correlação do tipo PBE e pseudopotenciais do tipo ultrasoft para descrever os núcleos e os elétrons internos (PERDEW, 1996, VANDERBILT, 1990). Após os cálculos de otimização, os parâmetros de rede calculados foram comparados com os dados experimentais (HAWTHORNE, 2002, STÄHLIN, 1970) e a análise vibracional foi executada para a verificação de frequências imaginárias, caso a estrutura se encontrasse em um máximo de energia.

Com as frequências vibracionais e a energia eletrônica calculadas, a análise termodinâmica das estruturas foi feita para verificar a espontaneidade das trocas aniônicas e

simular a temperatura das desidratações. Para a obtenção das energias de Gibbs dos ânions, essas foram calculadas como um gás carregado negativamente em uma grande caixa cúbica de 10 Å e uma energia de Gibbs de hidratação do gás (LIDE, 2003) obtida experimentalmente foi contabilizada para simular uma troca em solução aquosa.

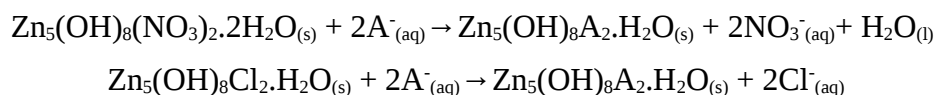
$$A^{n-}_{(g)} \rightarrow A^{n-}_{(aq)} \quad \Delta G_{HID}^{\circ}$$

$$\Delta G_{HID}^{\circ} = G_{aq}^{\circ} - G_g^{\circ} \quad (35)$$

Gráficos de energia de Gibbs pela temperatura também foram construídos para se conhecer a temperatura de desidratação dos compostos e esses valores foram comparados com alguns dados de análise termogravimétrica (TG/DTA) reportados na literatura (LOUËR, 1994, RASINES, 1980).

As estruturas desidratadas foram construídas a partir das estruturas hidratadas otimizadas, logo, as moléculas de água foram simplesmente removidas. Para o composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , os ânions nitratos foram ligados aos zínco tetraédricos e um estudo de rotação de 90° foi feito pra verificar qual é a conformação mais estável.

As estruturas com os ânions trocados foram baseados na estrutura do Simonkolleite. Os ânions de cloros foram removidos e os ânions de flúor, iodo e bromo foram inseridos. Essas estruturas foram usadas para simular as trocas aniônicas, propondo as seguintes reações:



O símbolo  $A^{-}$  corresponde a um ânion de halogênio hipotético, os quais são fluoretos, brometos e iodetos.

A proposição feita é a saída de dois nitratos e uma água e a entrada de dois ânions. Experimentos de troca aniônica envolvendo o composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  já foram conduzidos (THOMAS, 2011) e esses indicam que o espaçamento basal dos compostos trocados é bem próximo ao do Simonkolleite. Logo, há uma transição entre tipo de estruturas nessa proposição: estrutura do tipo IIb para uma estrutura do tipo IIa. Para a troca aniônica do Simonkolleite, não há mudança de tipo de estrutura na proposição adotada, ocorrendo somente a saída do cloro e a entrada do ânion da solução.

Todos as figuras de estruturas e de diferenças de densidade de carga foram geradas pelo pacote gráfico XCRYSDEN. Os difratogramas simulados de raio X por policristais foram obtidos pelo programa Mercury.

## 5 – Resultados e discussão

### 5.1 – Estruturas hidratadas ZHC e ZHN

Por motivos de simplicidade, os compostos  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  serão representados pelos símbolos ZHC e ZHN, respectivamente. Os parâmetros geométricos principais dos compostos ZHC e ZHN podem ser encontrados na Tabela 1. Como pode ser observado, um bom acordo dos valores simulados e experimentais (HAWTHORNE, 2002, STÄHLIN, 1970) foi obtido. Os sítios tetraédricos e octaédricos também foram mantidos, como pode ser observado nas Figuras 7 e 8 e na Tabela 1. Como já foi relatado anteriormente, a estrutura foi construída a partir de um arquivo cif. Logo, a posição dos hidrogênios não foi reportada no arquivo e esses tiveram que ser adicionados para balancear cargas. Para o composto ZHN, um estudo de rotação de  $180^\circ$  das moléculas de água foi feito para verificar a posição mais estável dos átomos de hidrogênio.

**Tabela 1:** Parâmetros geométricos da célula unitária dos compostos ZHC e ZHN

	ZHC			ZHN		
	Simulado	Experimental	Erro relativo (%)	Simulado	Experimental	Erro relativo (%)
a (Å)	6,4531	6,3412	1,76	19,817	19,480	1,73
b (Å)	6,4433	6,3412	1,61	5,597	5,517	1,45
c (Å)	23,668	23,650	0,07	6,368	6,238	2,08
$\alpha$ (°)	90,09	90,00	0,10	90,01	90,00	0,01
$\beta$ (°)	89,90	90,00	0,22	93,78	93,28	0,54
$\gamma$ (°)	120,03	120,00	0,02	89,62	90,00	0,42
V (Å <sup>3</sup> )	852,0	823,4	3,47	704,8	669,2	5,32

\*Valores experimentais retirados de HAWTHORNE, 2002; STÄHLIN, 1970

Vale lembrar que a metodologia utilizada no trabalho possibilitou a diminuição das células unitárias convencionais para aproximadamente 33% e 50% para os compostos ZHC e ZHN, respectivamente. Na Tabela 2 também podem ser encontradas as principais distâncias de ligação e inter-atômicas. Todos os valores estão apresentados como médias.

**Tabela 2:** Principais distâncias inter-atômicas de ZHC e ZHN

	ZHC			ZHN			
	Simulado	Experimental	Erro relativo (%)	Simulado	Experimental	Erro relativo (%)	
H...Cl (Å)	2,242	2,256	0,61	Zn <sub>1oh</sub> -O (Å)	2,150	2,135	0,70
Zn-Cl (Å)	2,348	2,312	1,57	Zn <sub>2oh</sub> -O (Å)	2,217	2,122	4,46
Zn <sub>oh</sub> -O (Å)	2,158	2,127	1,48	Zn <sub>td</sub> -O (Å)	1,991	1,947	2,26
Zn <sub>td</sub> -O (Å)	1,975	1,950	1,30	N-O (Å)	1,267	1,243	1,97

\*Valores experimentais retirados de HAWTHORNE, 2002; STÄHLIN, 1970

Os cloretos se permitem fazer quatro ligações de hidrogênio: com três hidroxilas e uma molécula de água. Os nitratos também se permitem fazer ligações de hidrogênio com as hidroxilas e as moléculas de água na lamela.

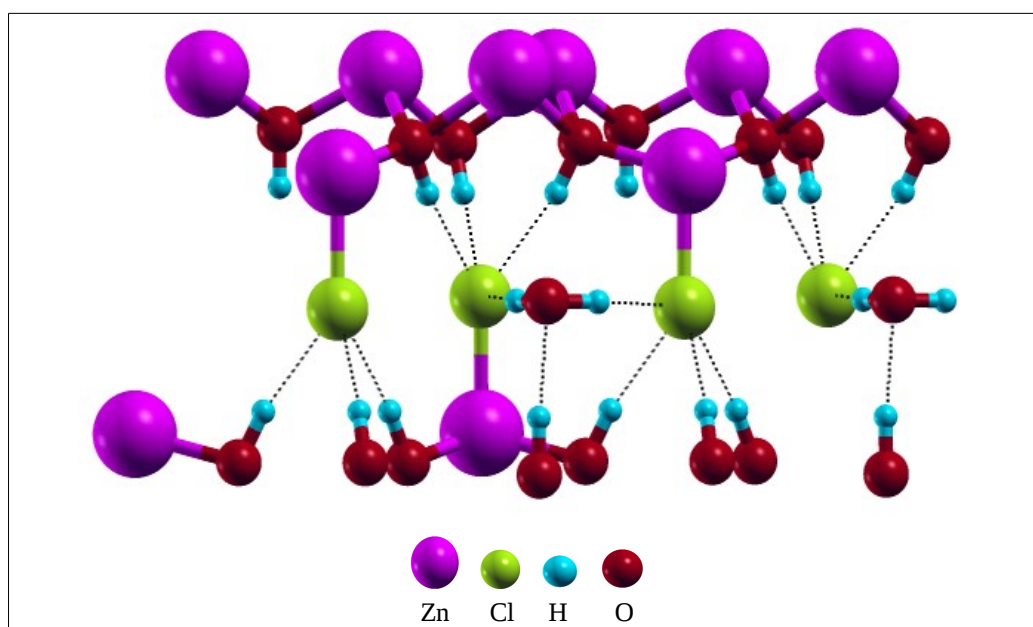


Figura 7: Ligações de hidrogênio no composto ZHC (linhas pontilhadas escuras)

Como pode ser visto na Figura 8, as ligações de hidrogênio possuem um papel fundamental para a conformação dos ânions nitratos. Essas ligações proporcionam a orientação perpendicular dos nitratos em relação às lamelas.

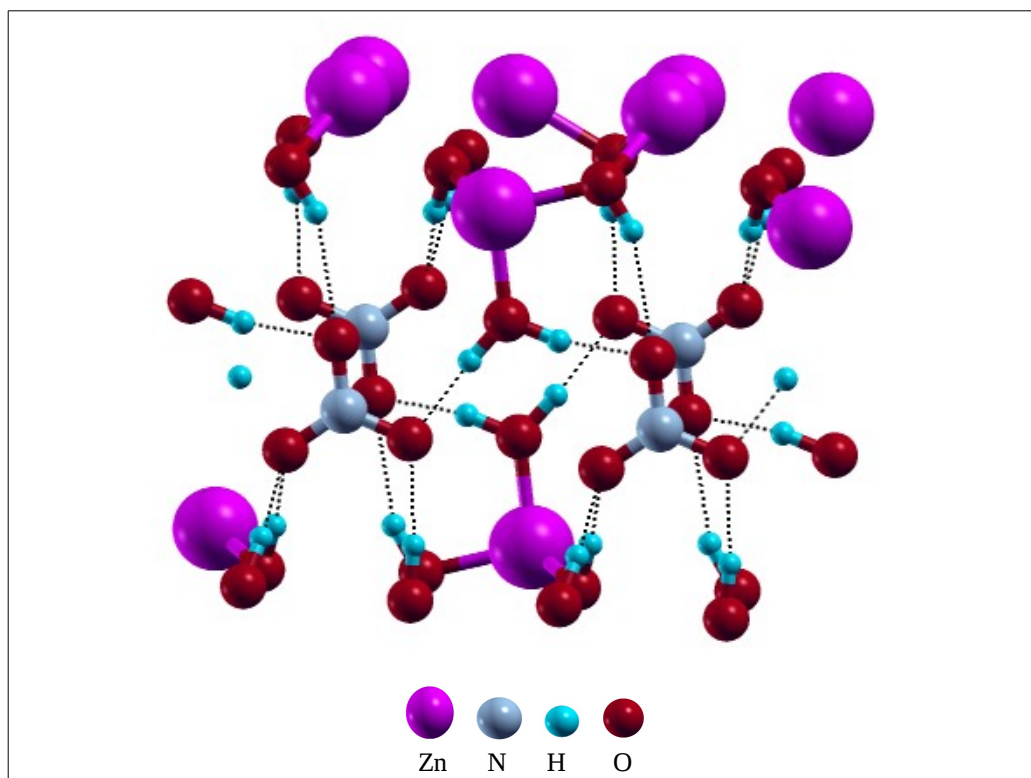


Figura 8: Ligações de hidrogênio no composto ZHN (linhas pontilhadas escuras)

## 5.2 – Difratomogramas de raio X por policristais de ZHC e ZHN

Os difratogramas de raio X por policristais simulados (Figuras 9 e 10) de ambos os compostos estão em acordo com os experimentais, indicando também que o politipismo característico de ambos foram mantidos durante as otimizações de geometria, como pode ser visto pelos picos (003) e (006) do composto ZHC e (200) de ZHN, respectivamente. Vale ressaltar também que as simulações dos difratogramas foram conduzidas com a célula unitária reduzida, validando também a metodologia do trabalho. Esses difratogramas simulados também estão de acordo com diversos dados experimentais de compostos sintetizados por diferentes métodos (KOZAWA, 2011, ZHANG, 2007, LI, 2011, ISHIKAWA, 2006, CORDEIRO, 2008, ISHIKAWA, 2007, CHUILLET, 2003, HONGO, 2010, LI, 2012).

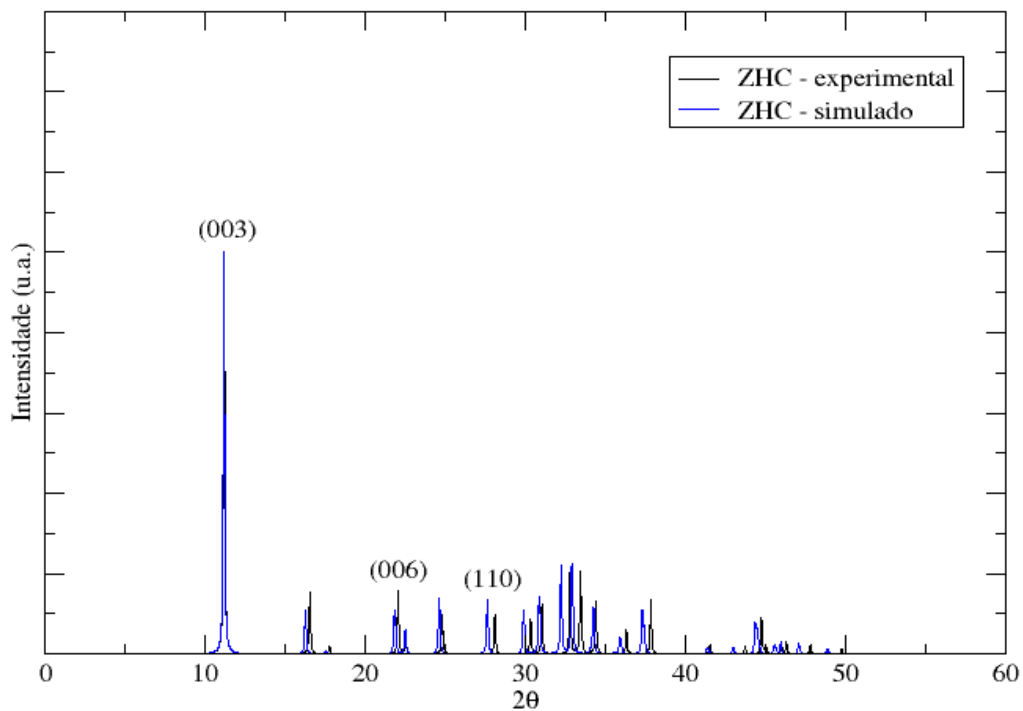


Figura 9: Difratomogramas por policristais das estruturas simulada e experimental (HAWTHORNE, 2002) do composto ZHC ( $K\alpha$  Cu)

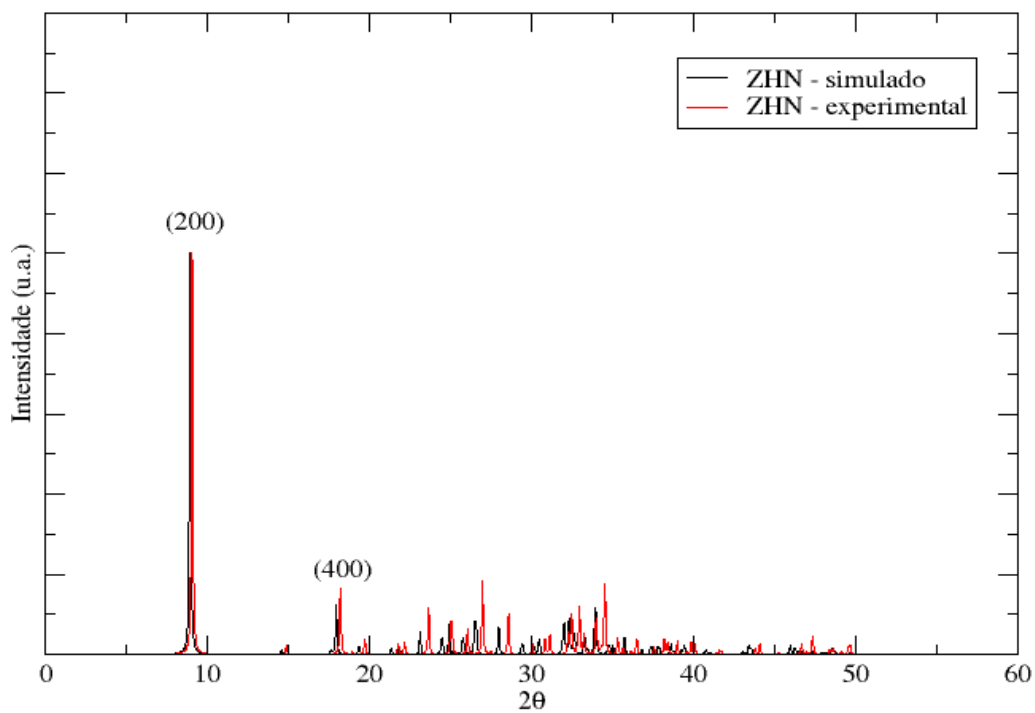


Figura 10: Difratomogramas por policristais das estruturas simulada e experimental (STÄHLIN, 1970) do composto ZHN ( $K\alpha$  Cu)

A Tabela 3 apresenta uma comparação dos valores dos ângulos  $2\theta$  dos difratogramas simulados e experimentais (HAWTHORNE, 2002; STÄHLIN, 1970) dos compostos ZHC e ZHN. Esses desvios se mostram um pouco acentuados, pelo fato das estruturas ZHC e ZHN terem sido otimizadas de forma *ab initio*. Ou seja, todas as posições atômicas e todos os parâmetros de rede foram relaxados durante a otimização. Diferentemente, por exemplo, do refinamento Rietfeld, o qual ajusta as posições atômicas e os parâmetros de rede a partir de um outro composto isoestrutural e a partir dos valores dos ângulos  $2\theta$  obtidos experimentalmente. O intervalo de ângulos apresentados na Tabela 3 foi escolhido por serem de baixos valores, sendo eles bastante confiáveis para a comparação com os dados simulados.

Deve-se mencionar também que a metodologia empregada não avalia a cristalinidade dos compostos, ou seja, os picos de difração simulados dos planos (003) e (006), por exemplo, sofreriam grandes desvios com os experimentais.

**Tabela 3:** Valores dos ângulos  $2\theta$  das estruturas simuladas e experimentais dos compostos ZHC (HAWTHORNE, 2002) e ZHN (STÄHLIN, 1970)

ZHC		ZHN	
Simulados (°)	Experimentais (°)	Simulados (°)	Experimentais (°)
11,20	11,22	8,96	9,08
16,30	16,56	14,60	14,90
17,54	17,79	17,98	18,24
21,86	22,08	19,39	19,74
22,52	22,54	23,16	23,66
24,64	24,82	25,80	26,09
27,65	28,12	28,00	28,60
29,90	30,36	29,47	30,06
30,88	31,06	30,20	30,87

### 5.3 – Análise vibracional de ZHC e ZHN

O espectro de absorção na região do infravermelho simulado do composto ZHC mostra também um bom acordo com a literatura. O assinalamento das bandas de absorção desses espectros simulados foram feitos pelos autovetores obtidos simultaneamente com os autovalores (frequências) durante os cálculos. Na Tabela 4, podem ser encontrados os valores de número de onda para as principais bandas de absorção apresentadas e seus respectivos valores experimentais (SRIVASTAVA, 1967). Pode-se notar que o valor de número de onda simulado do modo de deformação angular da molécula de água (tipo tesoura) possui o maior desvio, devido ao fato do cálculo ter sido realizado com a aproximação do oscilador harmônico.

A Figura 11 ilustra o espectro simulado de absorção na região do infravermelho do composto ZHC. A banda de absorção na região de  $744\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação entre os átomos de zinco e cloro. As bandas de absorção no intervalo de  $800$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  correspondem a deformações angulares entre os átomos de zinco e de oxigênio. A vibração do tipo wagging da molécula de água também se encontra nessa região. Na região de  $3400$  a  $3600\text{ cm}^{-1}$  se encontram as bandas de absorção dos estiramentos simétricos e assimétricos da molécula de água e os estiramentos das hidroxilas das lamelas.

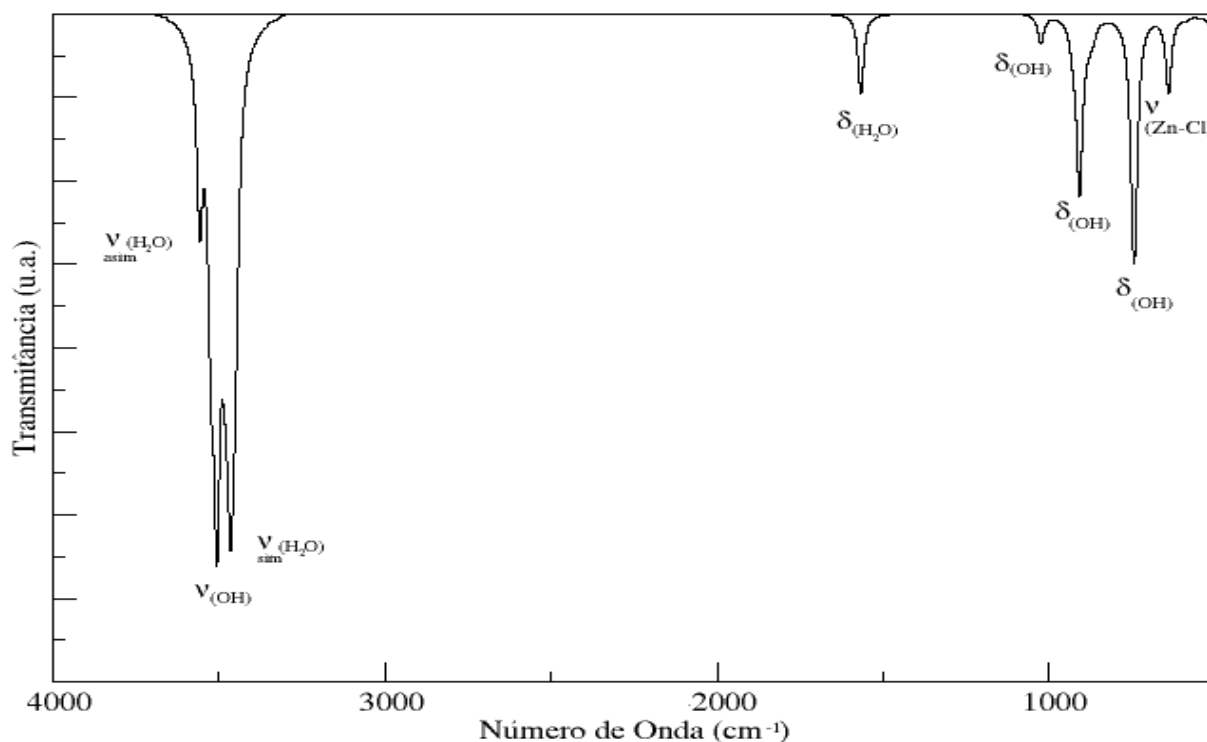


Figura 11: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado do composto ZHC



**Tabela 4:** Números de ondas das principais bandas de absorção na região do infravermelho de ZHC (Valores experimentais de SRIVASTAVA, 1967)

Simulado (cm <sup>-1</sup> )	Experimental (cm <sup>-1</sup> )
3506	3520
3464	3480
1567	1612
1025	1035
909	895
744	715

A Figura 12 ilustra o espectro de absorção na região do infravermelho do composto ZHN assinalado a partir dos autovetores obtidos durante os cálculos quânticos. Esse espectro se mostra em acordo com alguns espectros experimentais (STÄHLIN, 1971; CHOUILLET, 2004). A Tabela 5 também apresenta a comparação dos números de onda simulados e experimentais dos principais modos de vibração de ZHN e pode-se observar que há pequenos desvios entre os valores experimentais e simulados.

A região entre 560 a 1020 cm<sup>-1</sup> corresponde a deformações angulares das hidroxilas das lamelas. Nessa região se encontra também a vibração do tipo wagging da molécula de água. Uma banda pouco intensa em 1041 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento simétrico dos ânions nitratos. Stählin et al. e Chouillet et al. discutem essa banda de absorção em termos da simetria pontual D<sub>3h</sub> dos ânions nitratos. Em 1352 cm<sup>-1</sup>, observa-se também uma banda larga correspondente ao estiramento assimétrico dos nitratos. Na verdade, o alargamento dessa banda ocorre devido a dois modos de estiramento assimétrico dos nitratos, os quais possuem frequências bastante próximas com alta intensidade. Essa característica dessa banda se mostra típica de nitratos em simetria pontual D<sub>3h</sub> (STÄHLIN, 1971; CHIOLLET, 2004). A banda na região de 1629 cm<sup>-1</sup> corresponde à deformação angular do tipo-tesoura da molécula de água e as bandas na região de 3190 a 3680 cm<sup>-1</sup> correspondem ao estiramento das moléculas de água e das hidroxilas.

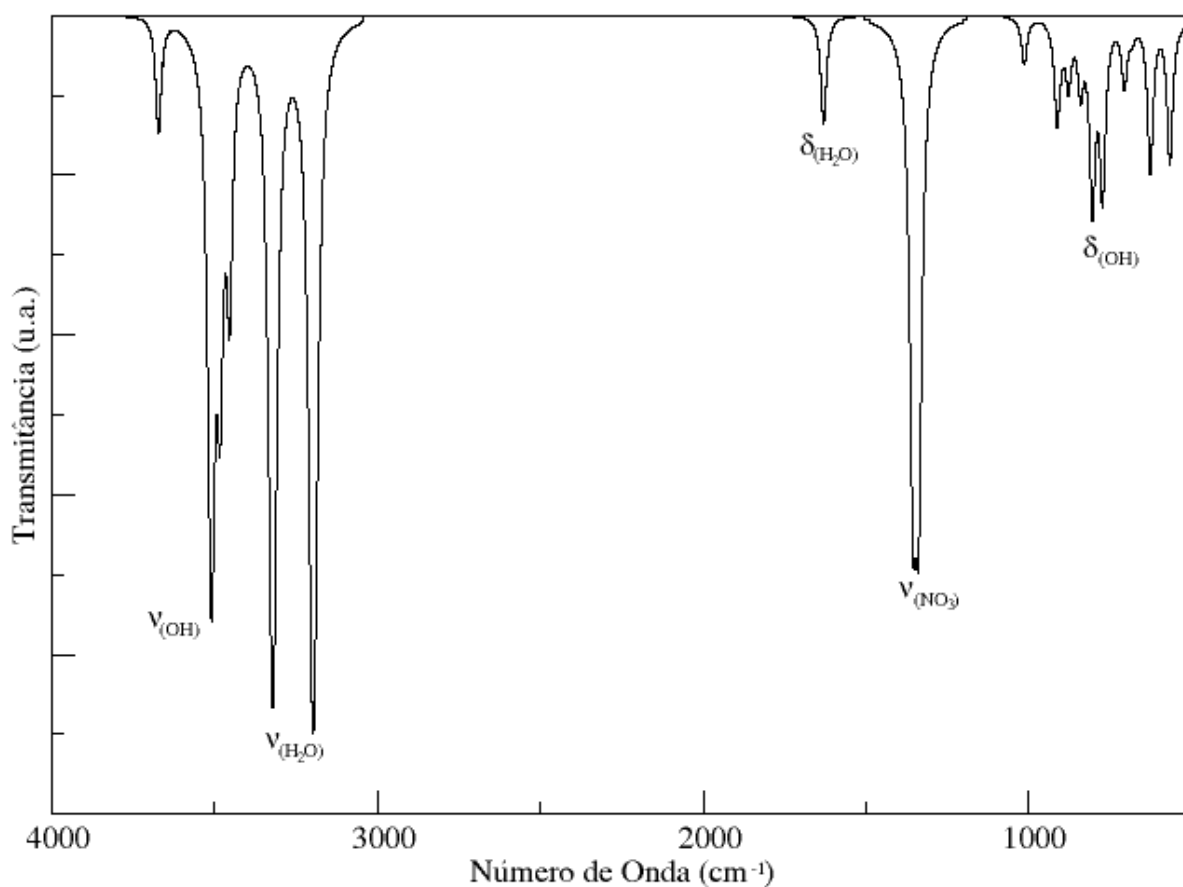


Figura 12: Espectro de absorção na região do infravermelho simulado do composto ZHN

**Tabela 5:** Números de ondas das principais bandas de absorção na região do infravermelho de ZHN (Valores experimentais de STÄHLIN, 1971)

Simulado (cm <sup>-1</sup> )	Experimental (cm <sup>-1</sup> )
3671	3639
3530	3545
3482	3486
1629	1641
1352	1385
1041	1055
1014	1017

## 5.4 – Análise das propriedades termodinâmicas de ZHN

Em 1978, Auffredic et al. conduziram experimentos de calorimetria, em uma faixa de temperatura de 6 a 298,15 K, para três hidroxissais contendo nitratos:  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$  e  $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ . Com essas medidas, foi possível obter as propriedades termodinâmicas de cada composto, sendo elas: a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs. Logo, torna-se evidente que essas propriedades termodinâmicas determinadas experimentalmente podem ser utilizadas para a validação da metodologia de cálculo utilizada nesse trabalho ou, até mesmo, mostrar a suas devidas limitações.

Como já foi abordado na seção de metodologia, as funções termodinâmicas dos sólidos estudados podem ser calculadas simplesmente pela energia eletrônica total e pelas frequências vibracionais, pois não há graus de liberdade rotacionais e translacionais nesse caso. Deve-se lembrar que uma das aproximações feitas foi que o estado fundamental eletrônico possuísse ocupação total, desprezando a contabilização dos outros estados excitados. Essa aproximação pode ser feita devido à grande diferença de energia entre os níveis eletrônicos e, também, devido à impossibilidade de se calcular estados excitados com grande confiabilidade na DFT. Por isso, essa comparação experimental pode justamente apontar as limitações dessas aproximações.

A Figura 13 ilustra a curva de incremento de entalpia ( $H(T) - H(0)$ ) em função da temperatura em grau Celsius. Esse gráfico mostra um bom acordo das funções termodinâmicas simuladas com as experimentais (AUFFREDIC, 1978), porém uma ressalva pode ser feita: para temperaturas altas (acima de - 66 °C) os valores simulados começam a apresentar grandes desvios. Isso ocorre devido à aproximação feita sobre a função de partição eletrônica. Deve-se lembrar que a entalpia foi calculada pela energia vibracional (equação 27), ZPE (equação 28) e a energia eletrônica total, negligenciando dessa forma os estados excitados. Logo, pode-se inferir que, a temperaturas elevadas, os estados eletrônicos excitados começam a ter um papel importante na função de partição eletrônica, ou seja, esses estados começam a ser bastante populados. Essa explicação corrobora com a estatística de Boltzmann, a qual mostra que os estados se tornam mais acessíveis com o aumento de temperatura.

Outra aproximação feita no cálculo foi considerar a geometria de equilíbrio do composto ZHN fixa com o aumento da temperatura, pois a metodologia utilizada nesse trabalho não permite computar a temperatura para o cálculo de energia. Sabe-se que algumas estruturas

apresentam modificações bastante drásticas em função da temperatura e algumas delas são perceptíveis em experimentos de difração de raio X com a mudança das distâncias interplanares e, até mesmo, em espectros vibracionais com o deslocamento de bandas de absorção. Logo, não seria incoerente afirmar que algumas mudanças na célula unitária causariam grandes desvios no cálculo da entalpia.

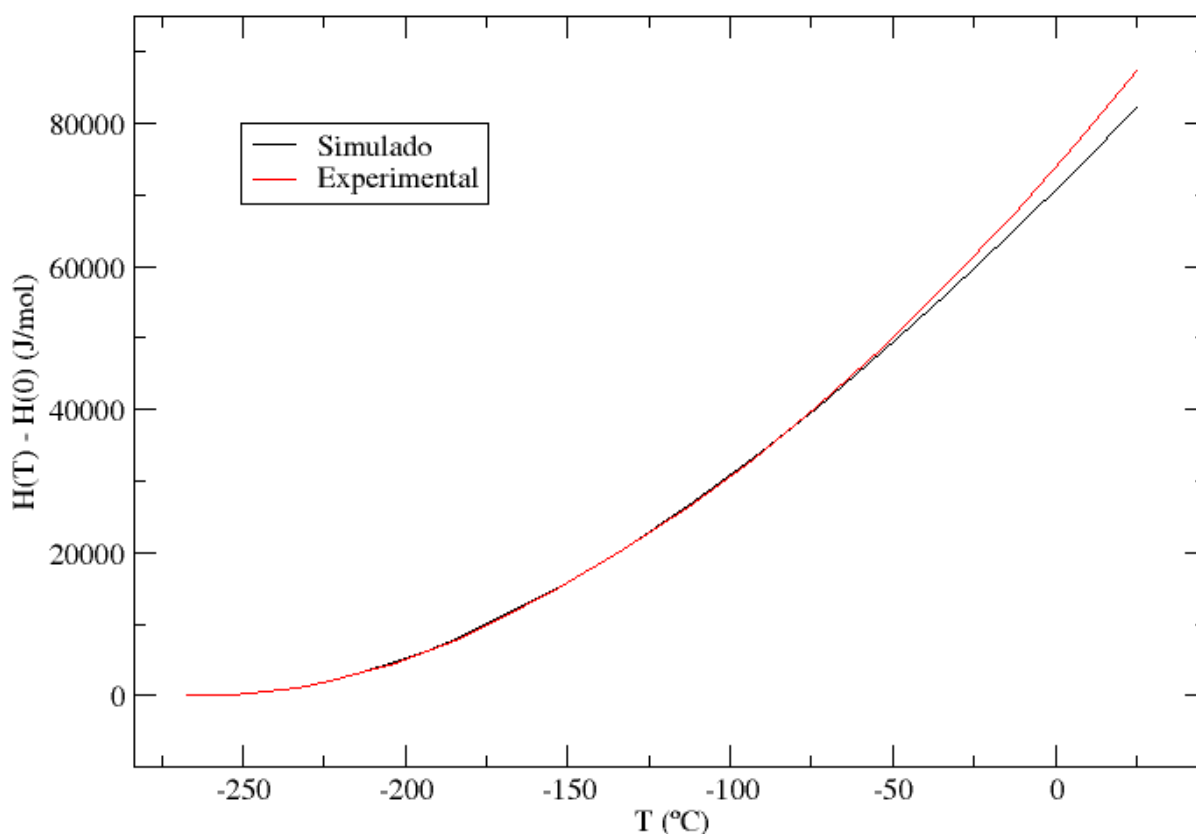


Figura 13: Curvas dos incrementos de entalpia ( $H(T) - H(0)$ ) simulados e experimentais (AUFFREDIC, 1978) do composto ZHN em função da temperatura

A Figura 14 ilustra a comparação das curvas da entropia simulada e experimental (AUFFREDIC, 1978) em função da temperatura. Percebe-se, por essa figura, que os valores de entropia simulados e experimentais apresentam um certo desvio, possivelmente dos graus de liberdade vibracionais, entretanto nota-se que ambas as curvas apresentam um comportamento de crescimento bastante semelhantes para temperaturas abaixo de  $-66\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As derivadas de ambas as curvas em relação a temperatura mostraram que o crescimento de ambas é linear e aproximadamente igual. Esse comportamento mostra que boas estimativas de variação de entropia entre dois estados, nessa faixa de temperatura, poderiam ser feitas, pois

os desvios seriam cancelados. A mesma ressalva sobre o comportamento da função de partição eletrônica deve ser feita aqui, pois os valores de entropia foram subestimados para temperaturas elevadas, mostrando que a população dos estados excitados eletrônicos não se tornam mais desprezíveis.

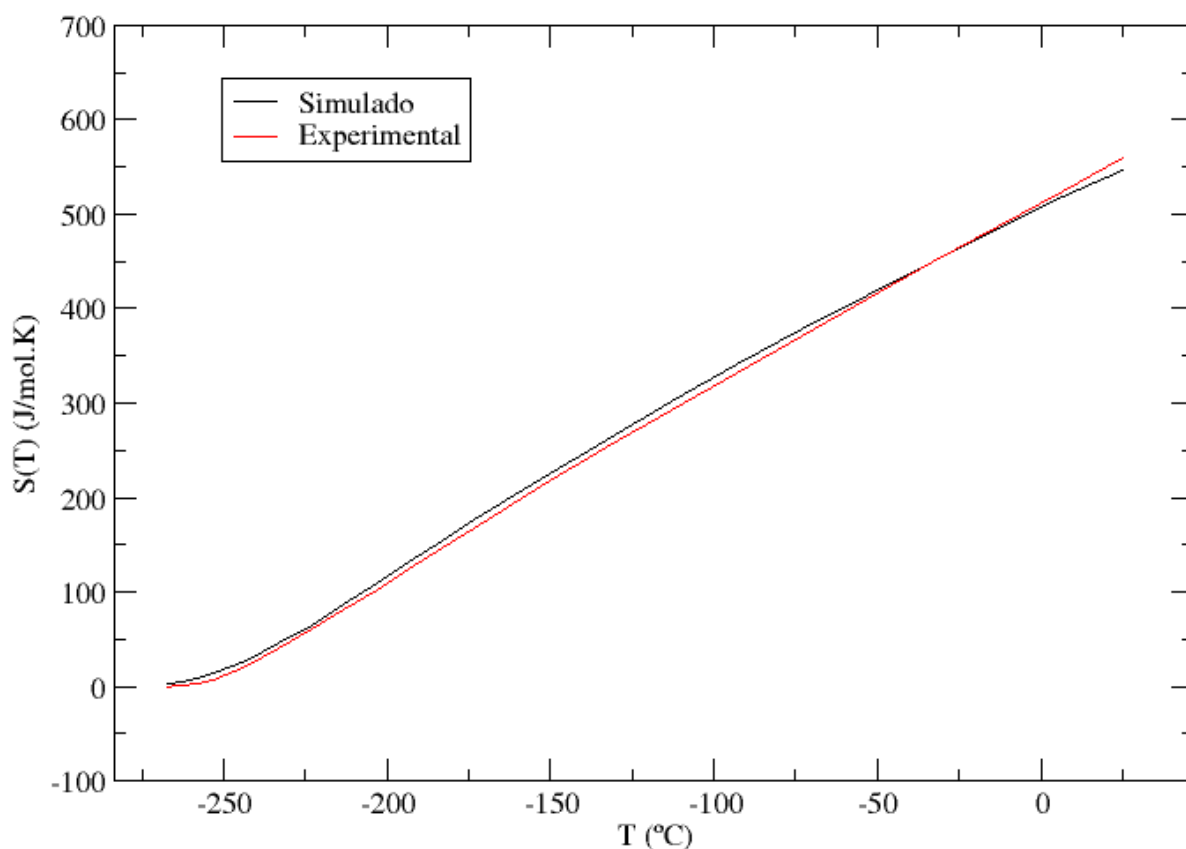


Figura 14: Curvas das entropias  $S(T)$  simuladas e experimentais (AUFFREDIC, 1978) do composto ZHN em função da temperatura

Por último, foram estimadas as energias livres de Gibbs nessa mesma faixa de temperatura e essas foram comparadas com os valores experimentais de  $-(G(T) - G(0))/T$  (AUFFREDIC, 1978), como pode ser visto na Figura 15. Por essa figura, nota-se que os valores de energia livre de Gibbs foram superestimados em toda a faixa de temperatura, corroborando com o gráfico de entropia da Figura 14. Entretanto, o comportamento de crescimento das curvas foram similares, como pôde ser observado pelas derivadas calculadas de cada curva em relação à temperatura. Isso mostra também que um cálculo de variação de

energia de Gibbs entre dois estados poderia ser estimado com bastante confiabilidade, devido ao cancelamento dos desvios.

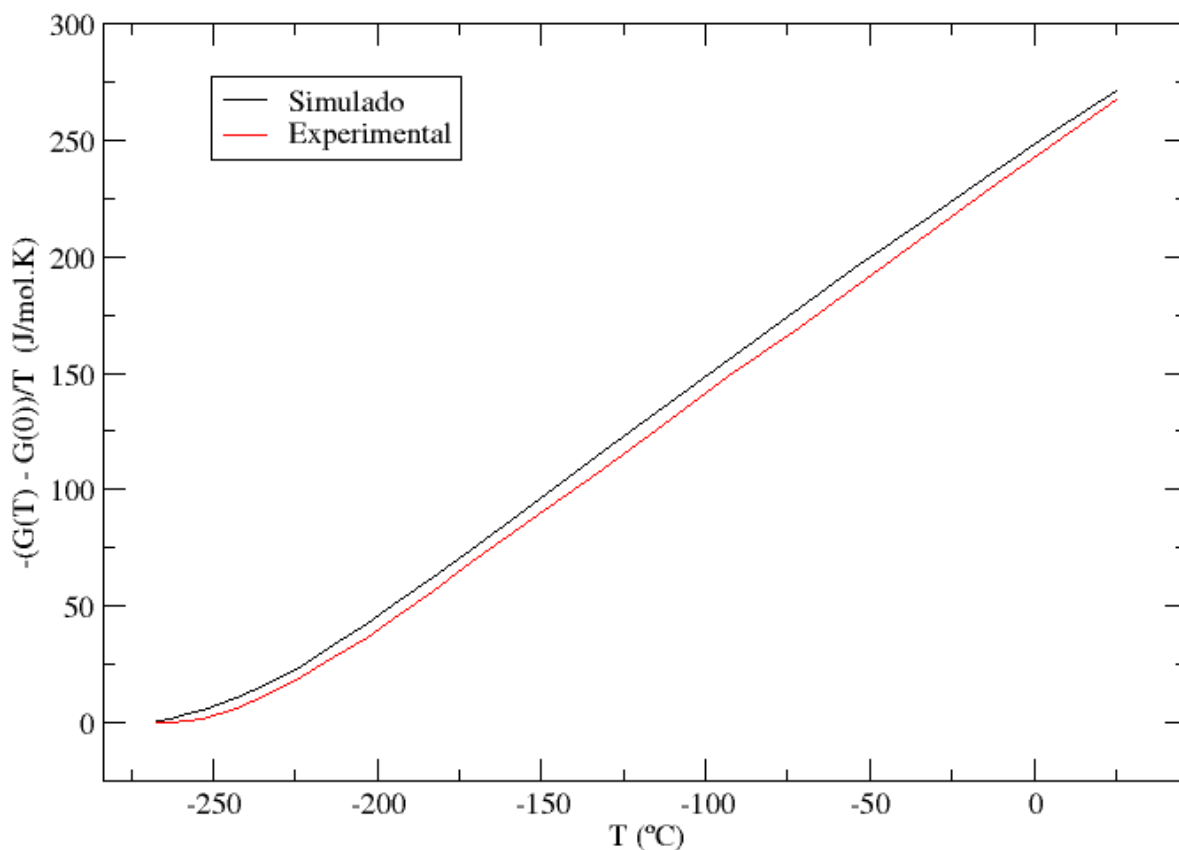


Figura 15: Curvas de  $-(G(T) - G(0))/T$  simuladas e experimentais (AUFFREDIC, 1978) do composto ZHN em função da temperatura

Deve-se observar também que esses desvios apresentados pelas curvas de entalpia, entropia e de energia livre de Gibbs poderiam ser cancelados para o cálculo de variações de uma determinada função termodinâmica de uma reação, se todos os reagentes e produtos fossem simulados a partir da mesma metodologia.

## 5.5 – Cálculos de transferência de densidade de carga de ZHC e ZHN

Cálculos de diferença de densidade de carga mostram, para ambos os compostos, as interações presentes na região interlamelar. Para o composto ZHC, a molécula de água interage com os dois ânions cloreto, porém com intensidades levemente diferentes. Há uma

maior transferência de carga da molécula de água para um cloreto em comparação com o outro, no corte de isosuperfície adotado (Figura 16). Essa mesma molécula de água interage também de forma diferente com as lamelas através das hidroxilas. Percebe-se facilmente pela Figura 16 (B) que uma lamela transfere carga a outra através da água e dos cloretos.

Como foi dito anteriormente, ambos os cloretos interagem com a molécula de água e os cálculos de diferença de densidade de carga corroboram com essa afirmação. Porém, esse cálculo de pós-processamento informa que a quantidade de carga transferida para os cloretos não é completamente igual, no corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>. Do ponto de vista geométrico, essa leve diferença de carga é esperada, pois as distâncias entre os hidrogênios das moléculas de água e dos átomos de cloro não são iguais. O cloreto que recebe a densidade de carga maior possui uma distância menor (2,341 Å), aumentando a interação cloreto-água, se comparado com a outra distância cloreto-água. O mesmo ocorre com as distâncias entre as hidroxilas das lamelas e a molécula de água: há uma transferência de carga maior para a hidroxila com a menor distância com a água. Deve-se lembrar que essas informações foram todas retiradas de um corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup> e, por isso, não se pode afirmar quais espécies possuem carga maior nesses compostos.

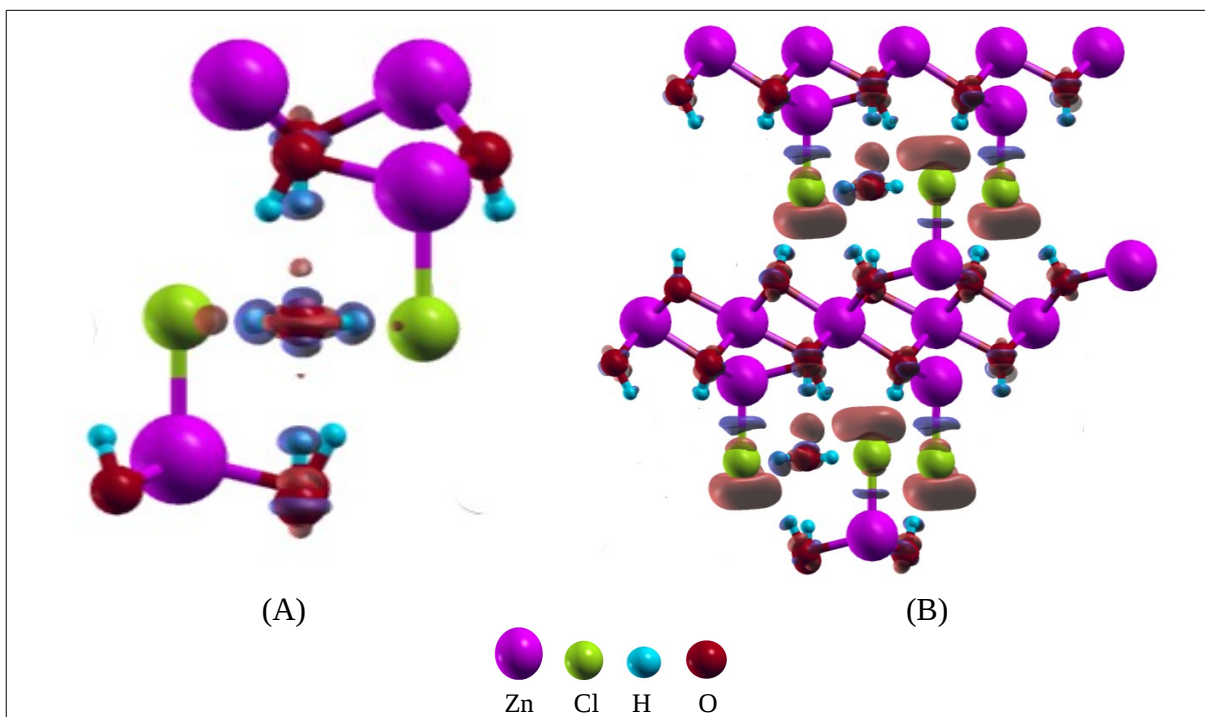


Figura 16: Diferença de densidade de carga para o composto ZHC: (A)  $\rho(\text{ZHC}) - \rho(\text{ZHC-água}) - \rho(\text{água})$  (B)  $\rho(\text{propagada-ZHC}) - \rho(1\text{-ZHC}) - \rho(2\text{-ZHC})$ . Corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/ Bohr<sup>3</sup>. Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.

Para o composto ZHN, os cálculos de diferença de densidade de carga mostram que os nitratos interagem com as hidroxilas da lamela e com as moléculas de água coordenadas com o zinco. Esse resultado corrobora com a discussão estrutural feita anteriormente e mostra, também, que a molécula de água possui uma influência maior com os ânions nitratos, se comparada às hidroxilas. As moléculas de água transferem uma quantidade de carga maior para os nitratos, como pode ser visualizado na Figura 17 com um corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>.

Foi relatado também que um estudo de rotação da molécula de água foi feito para investigar a verdadeira posição dos átomos de hidrogênios. Com isso, foi observado que a conformação dos nitratos é bastante dependente da molécula de água. Conclui-se então com o estudo de rotação da molécula de água e com o estudo das diferenças de densidade de carga que as moléculas de água possuem um grande papel na conformação perpendicular dos ânions nitratos (Figura 8).

Observa-se também que a mesma afirmação feita na descrição estrutural do ZHN pode ser feita aqui: ambos se permitem fazer duas interações com as águas e quatro interações com as hidroxilas das lamelas.

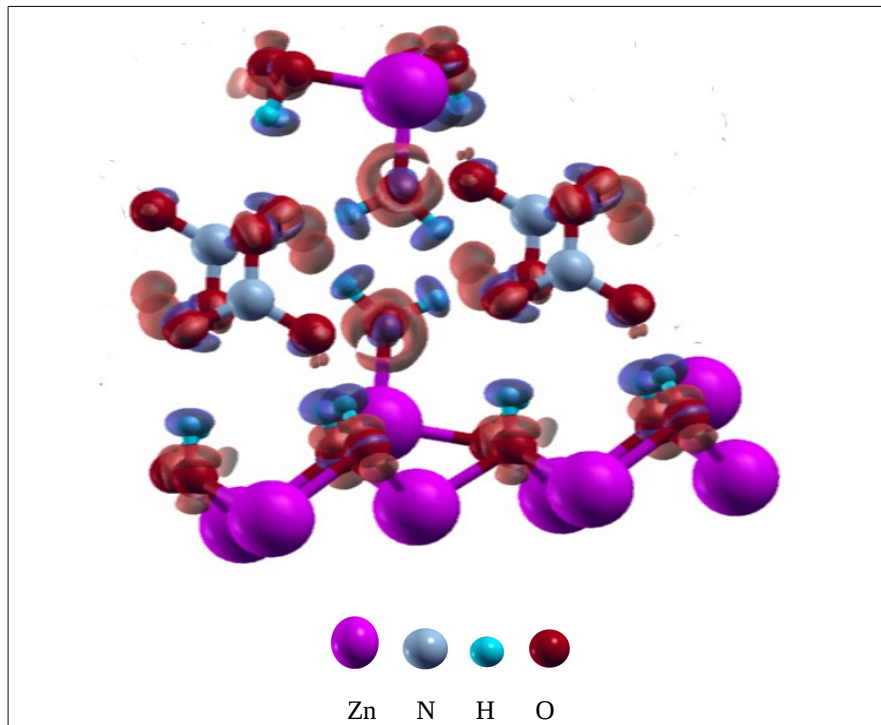


Figura 17: Diferença de densidade de carga para o composto ZHN:  $\rho(\text{ZHN}) - \rho(\text{ZHN-nitrato}) - \rho(\text{nitrato})$ . Corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>. Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.



Deve-se fazer uma ressalva nesse momento, pois esses cálculos executados apresentam informações qualitativas do sistema. Não há como prever as cargas em cada espécie química do sistema. Mais a frente, essas informações dos mapas de transferência de densidade de carga serão aliadas ao cálculo de DOS e pDOS dos compostos ZHC e ZHN.

## 5.6 – Cálculos de DOS e pDOS de ZHC e ZHN

Os cálculos de DOS (Density of States) e pDOS (projected Density of States) permitem elucidar a estrutura de bandas de sólidos e analisar individualmente os átomos que os constituem. Essa análise pode ser feita pela projeção dos orbitais atômicos dos átomos nas funções de onda de Khon-Sham. Essa análise pode ser bastante útil para os compostos estudados, por exemplo, para o estudo de basicidade das moléculas de água de ZHC e ZHN e, até mesmo, comparar certos ânions como os nitratos e os cloretos.

Pela Figura 18, pode-se comparar os dois cloretos do composto ZHC. Os cálculos de diferença de densidade de carga (Figura 16) mostraram que ambos os cloretos recebem cargas da molécula de água, porém essas cargas recebidas possuem valores diferentes, como pode ser visto pelos tamanhos dos lóbulos vermelhos na Figura 16 (A). Entretanto, pode-se perceber que essa diferença na transferência de carga não os torna não-equivalentes quimicamente, mostrando que a diferença entre os dois é bastante pequena. A projeção da densidade de estados dos dois cloretos está praticamente coincidente na Figura 18, indicando que a equivalência química de ambos existe. Os cálculos de transferência de densidade de carga mostrados anteriormente permitem trazer informações visuais e, conseqüentemente, qualitativas das interações existentes nos compostos ZHC e ZHN, porém aliando-os com os cálculos de DOS e pDOS, podem-se retirar informações quantitativas. Logo, conclui-se que ambos os cloretos recebem carga das hidroxilas e da molécula de água e são equivalentes.

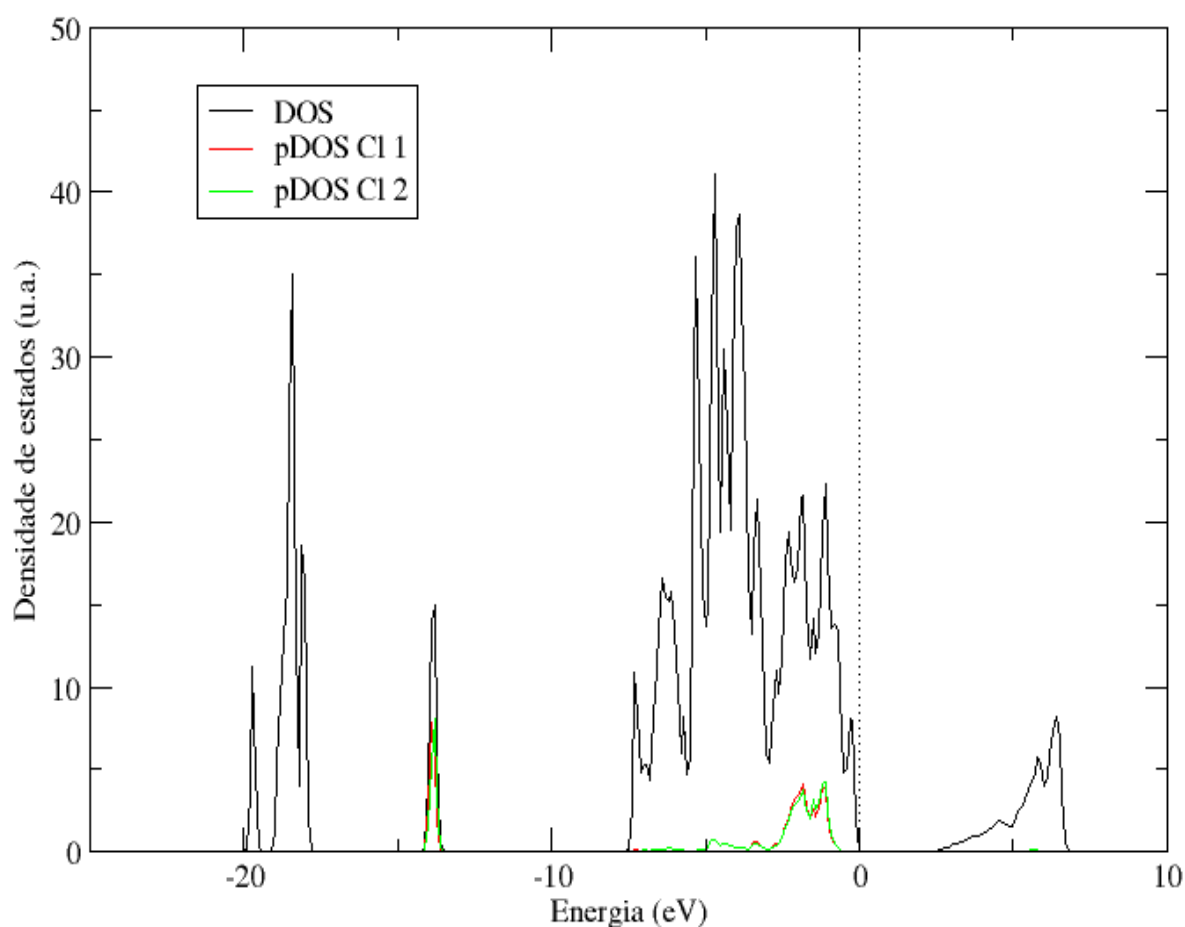


Figura 18: Densidade de estados (DOS) do composto ZHC. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) dos dois cloretos de lados opostos das lamelas da estrutura reduzida do ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

Um grupo de hidroxilas direcionadas ao oxigênio da molécula de água chamou bastante atenção no composto ZHC. Os cálculos de transferência de densidade de carga mostraram que essas hidroxilas doam carga para a molécula de água, porém não a mesma quantidade de carga, como pode ser visto nos lóbulos vermelhos na Figura 16. As projeções de densidade de estados de ambas as hidroxilas se sobrepõem quase totalmente, como pode ser visto na Figura 19.

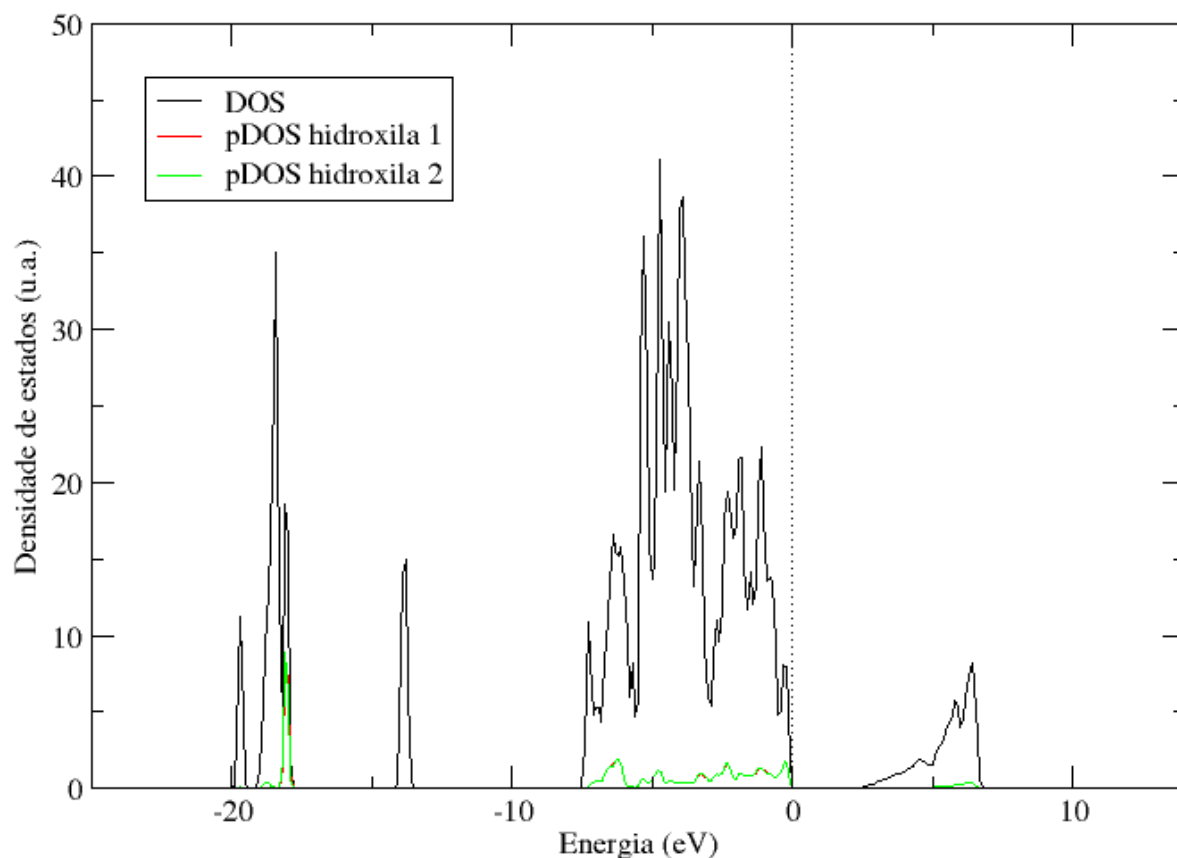


Figura 19: Densidade de estados (DOS) do composto ZHC. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das duas hidroxilas octaédricas interagentes com a molécula de água (representadas na Figura 20 (A)) de lados opostos das lamelas da estrutura reduzida do ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

A Figura 20 (A) ilustra as hidroxilas representadas no cálculo de pDOS (Figura 19). Nota-se que essas hidroxilas coloridas na Figura 20 (A) correspondem às ligações com maior distância O-H, se comparada às outras ligações de hidroxilas do octaedro de zinco. Essas ligações também possuem o mesmo comprimento, correspondendo aproximadamente a 2,09 Å. Pode-se perceber por esse estudo que essas hidroxilas são equivalentes quimicamente, ou seja, a transferência de carga das duas para a molécula de água é praticamente igual. Esse resultado não invalida os mapas de transferência de carga (Figura 16), pois, como já foi mencionado, esses mapas são meramente qualitativos.

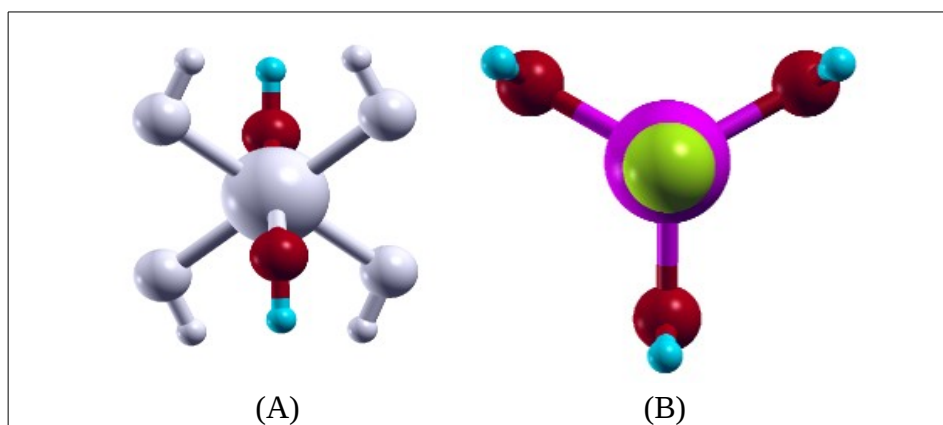


Figura 20: Ilustração dos grupos de hidroxilas estudadas na Figura 18:  
(A) hidroxilas octaédricas (bolas coloridas) interagentes com a molécula de água (B)  
hidroxilas tetraédricas interagentes com os cloretos

As hidroxilas que transferem carga aos cloretos também foram estudadas pelos cálculos de DOS e pDOS. Pôde-se notar também pelo estudo de transferência de densidade de carga que essas hidroxilas transferem carga para os cloretos, como foi visto na Figura 16 (B). Entretanto, o cálculo de DOS e pDOS permitiu concluir que esse grupo de hidroxilas são equivalentes, ou seja, todas as lamelas do composto ZHC transferem carga umas às outras de forma aproximadamente igual (Figura 21).

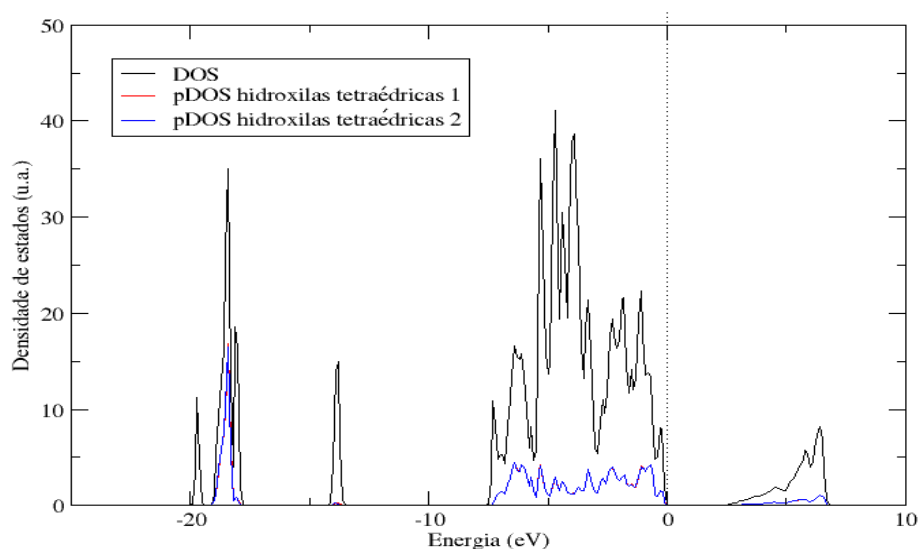


Figura 21: Densidade de estados (DOS) do composto ZHC. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das três hidroxilas tetraédricas (representadas na Figura 20 (B)) de lados opostos das lamelas da estrutura reduzida do ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

Para o composto ZHC, pôde-se concluir que as hidroxilas das lamelas possuem comportamentos distintos e esses podem ser classificadas como um grupo de seis hidroxilas tetraédricas, as quais se encontram em lados opostos das lamelas e interagem com os cloretos, e um outro grupo de duas hidroxilas octaédricas, as quais interagem com a molécula de água e se encontram também em lados opostos das lamelas.

Informações sobre a basicidade das espécies do composto ZHC também puderam ser obtidas a partir dos cálculos de pDOS. A Figura 22 mostra que a projeção de densidade de estados da molécula de água não está deslocalizada na última banda de valência (banda de energia negativa), diferentemente das projeções das hidroxilas. Isso mostra que as hidroxilas do composto ZHC são mais básicas que a molécula de água. Essa informação está de acordo com o ponto de vista químico, mostrando mais uma vez o grande poder dessa ferramenta computacional.

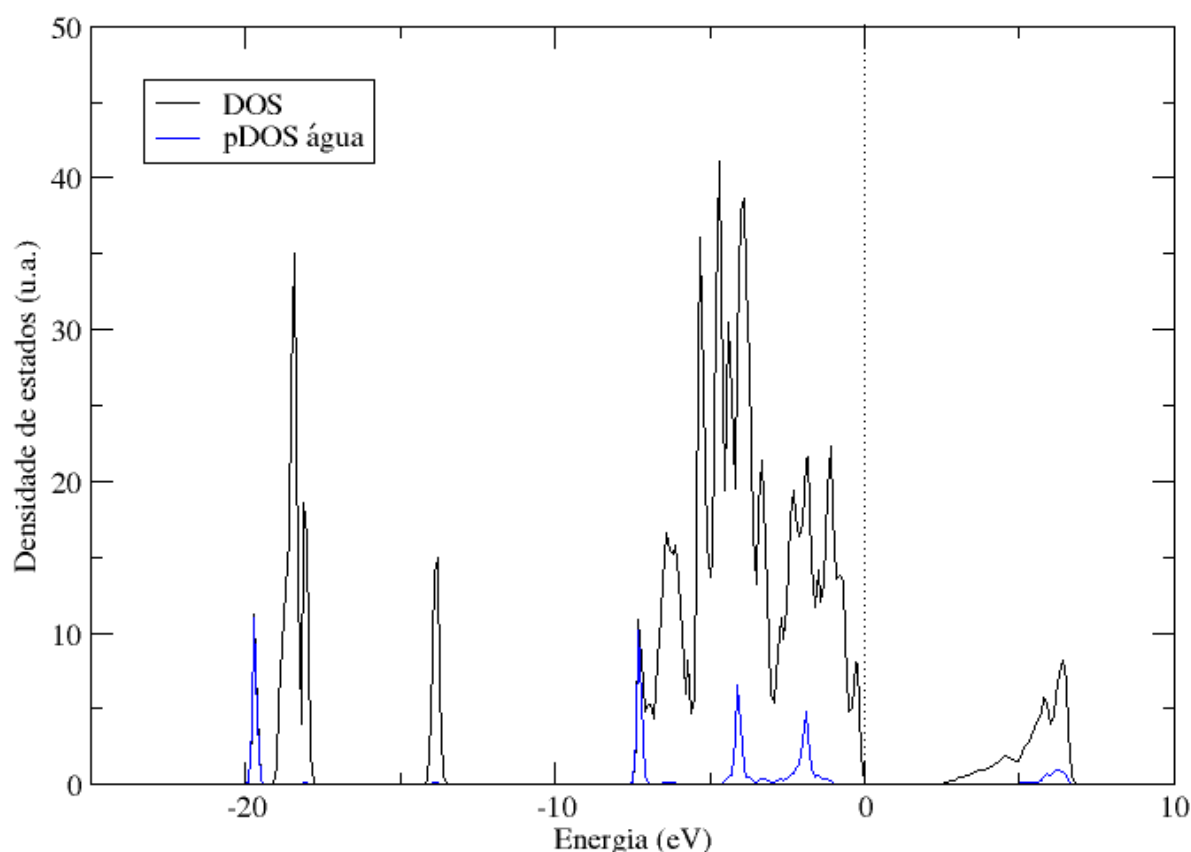


Figura 22: Densidade de estados (DOS) do composto ZHC. A linha azul corresponde à projeção das densidades de estados (pDOS) da molécula de água da estrutura reduzida do ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

Como já foi comentado, as moléculas de água do composto ZHN interagem fortemente com os nitratos da região interlamelar. Os cálculos de pDOS das moléculas de água coordenadas aos dois zínco tetraédricos contidos na célula unitária mostraram que essas são equivalentes quimicamente. Pela Figura 23, pode-se observar a sobreposição das densidades de estados projetadas das moléculas de água do ZHN. Esse resultado do cálculo de pDOS corrobora com os mapas de diferença de densidade de carga mostrado na Figura 16.

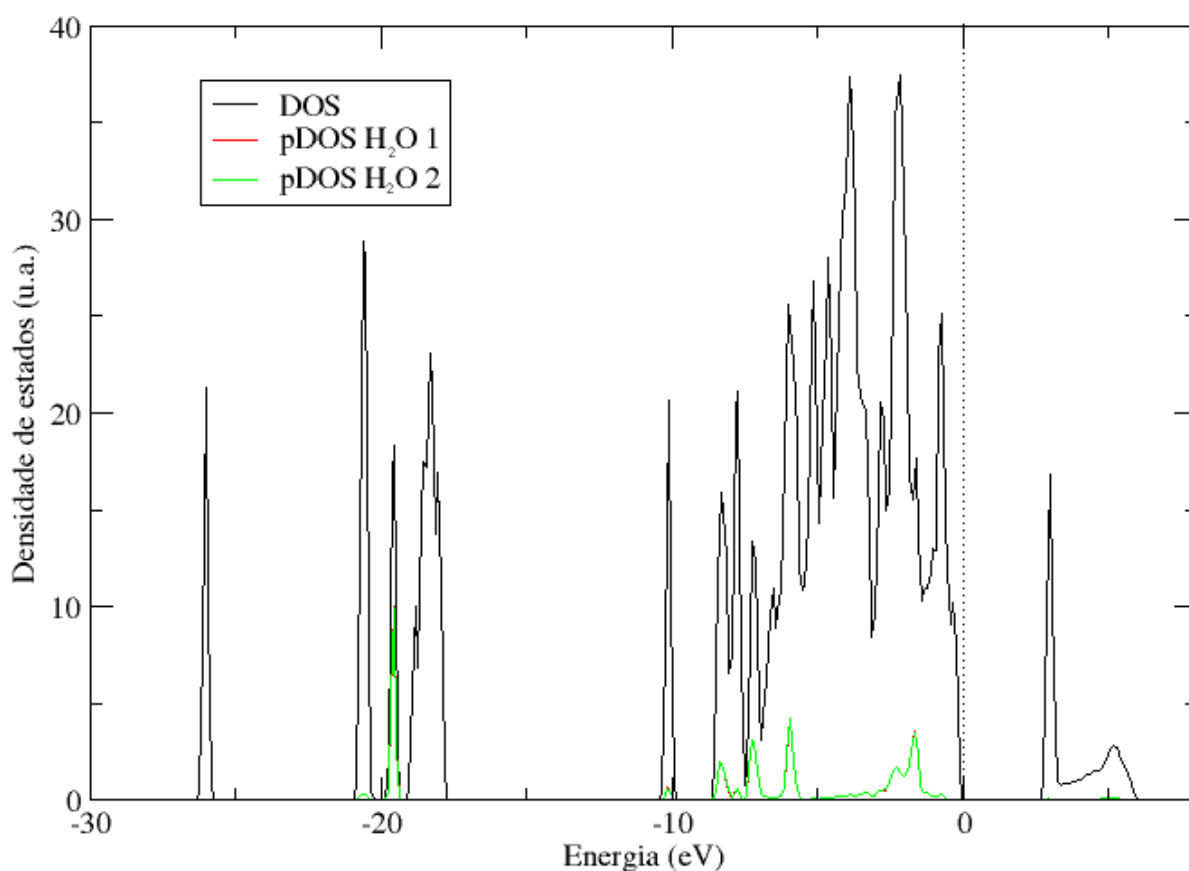


Figura 23: Densidade de estados (DOS) do composto ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das duas moléculas de água da estrutura reduzida do ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

Pôde-se observar também que ambos os nitratos presentes na região interlamelar são equivalentes quimicamente. As densidades de estados projetadas de ambos os nitratos se encontram sobrepostos na Figura 24. Pela Figura 17, também se pode observar essa característica dos nitratos, pois ambos interagem com as hidroxilas e com as moléculas de

água de forma igual. Percebe-se também a natureza ácida dos ânions nitratos, pois esses possuem projeções em bandas desocupadas (Figura 24), favorecendo o ganho de elétrons. Mais uma vez, pôde-se notar que a junção dos cálculos de diferença de densidade de carga e de DOS e pDOS pode trazer informações bastante confiáveis sobre um determinado sistema.

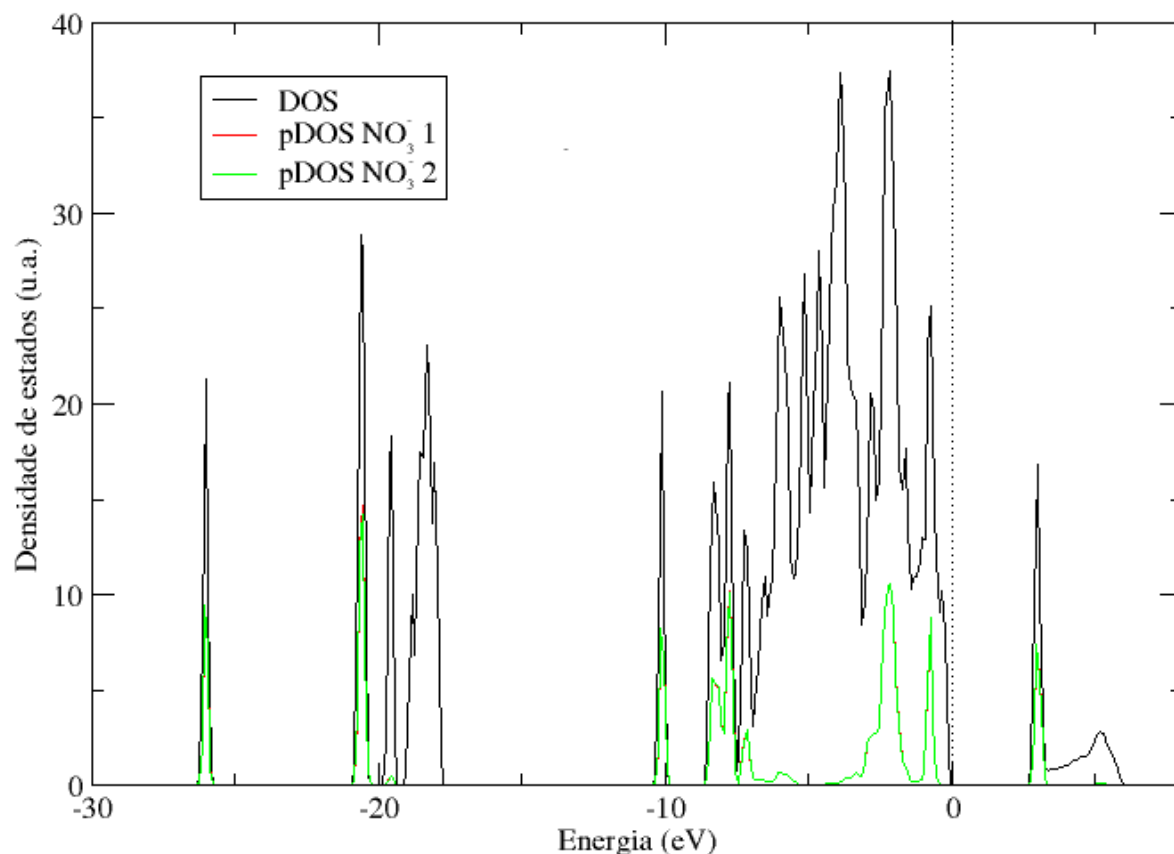


Figura 24: Densidade de estados (DOS) do composto ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) dos nitratos da estrutura reduzida do ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

A mesma característica observada nas hidroxilas do composto ZHC pôde ser vista para as hidroxilas do composto ZHN. As hidroxilas das lamelas podem ser classificadas também por tetraédricas e as octaédricas interagentes com os nitratos. Entretanto, nesse caso, essas hidroxilas octaédricas correspondem aos menores comprimentos de ligação do octaedro (2,06 Å). A Figura 25 ilustra a projeção da densidade de estados das hidroxilas tetraédricas de lados opostos das lamelas, as quais se sobrepõem praticamente por completo. A Figura 20 também

serve como base para a visualização dessas hidroxilas do ZHN, entretanto a molécula de água está coordenada ao zinco tetraédrico, ao invés do cloreto (Figura 20 (B)).

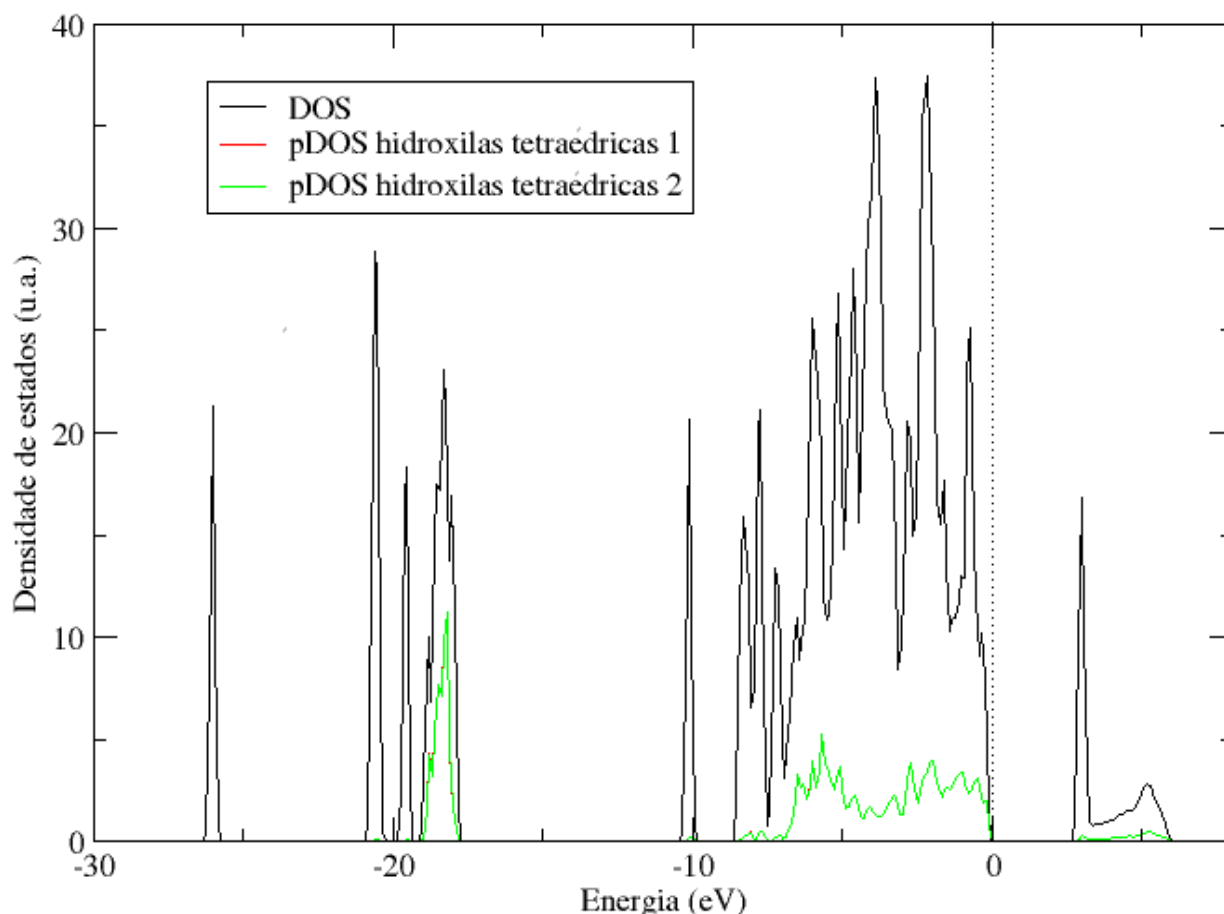


Figura 25: Densidade de estados (DOS) do composto ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das hidroxilas tetraédricas de ambos os lados das lamelas da estrutura reduzida do ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

A Figura 26 ilustra a projeção das densidades de estados das hidroxilas octaédricas interagentes com os nitratos, mostrando que essas, em lados opostos das lamelas, são equivalentes. Logo, pode-se concluir que, igualmente ao composto ZHC, uma distinção das hidroxilas das lamelas da estrutura ZHN pôde ser feita, seguindo a mesma esquematização da Figura 20.



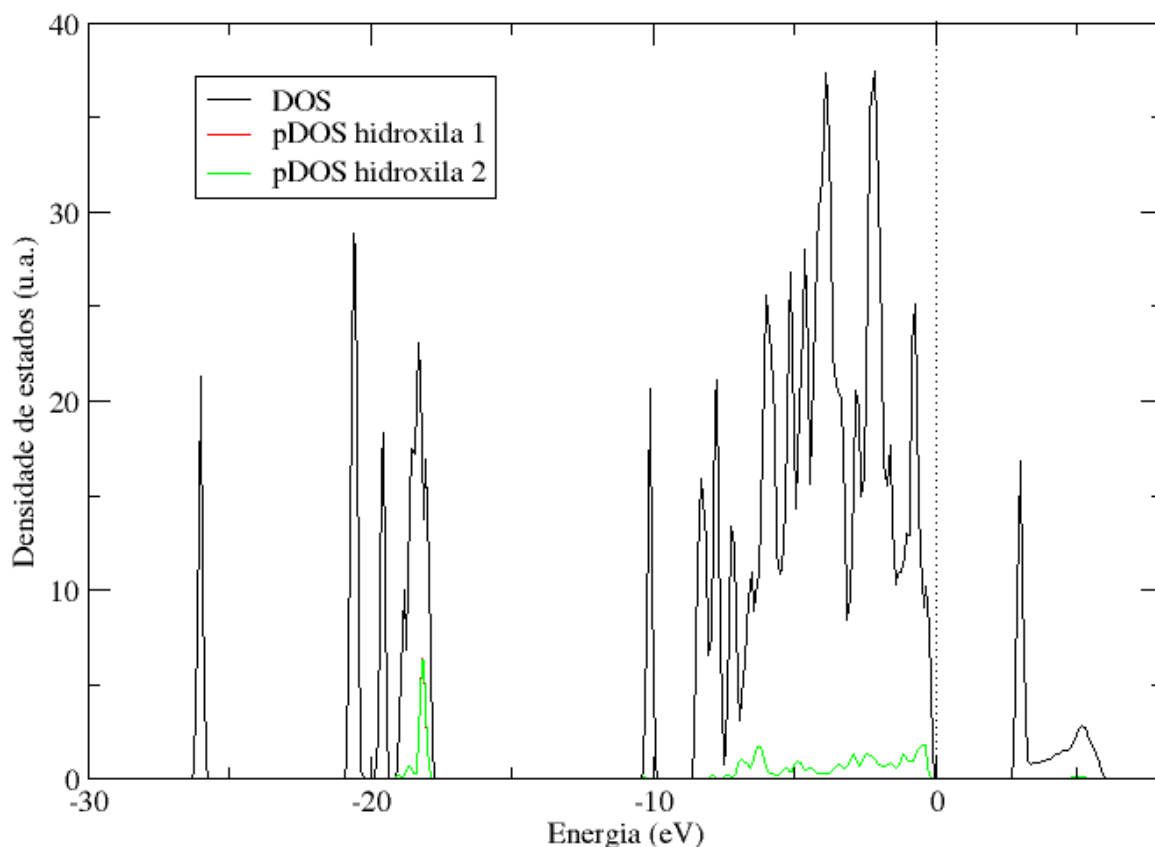


Figura 26: Densidade de estados (DOS) do composto ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das hidroxilas octaédricas de ambos os lados das lamelas da estrutura reduzida do ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

A comparação das projeções de densidade de estados das hidroxilas e das moléculas de água também mostra a maior basicidade das hidroxilas, corroborando com o senso químico.

## 5.7 – Estruturas desidratadas d-ZHC e d-ZHN

Por motivos de simplicidade, as estruturas desidratadas serão designadas como d-ZHC e d-ZHN para as estruturas com os ânions de cloretos e com os ânions nitratos, respectivamente. Todos os parâmetros da célula unitária dos compostos d-ZHC e d-ZHN podem ser encontrados na Tabela 6. Stählin et al reportou em 1971 os parâmetros de rede do composto d-ZHN através de um experimento de difração de raios X por policristais em alta temperatura, sendo possível que a estrutura prevista pelos cálculos não corresponda à estrutura obtida pelo processo de calcinação (STÄHLIN, 1971). Nenhuma frequência imaginária foi encontrada

para ambas estruturas, porém mais testes estão sendo executados para a estrutura desidratada d-ZHN.

Em termos estruturais, a saída da molécula de água do composto ZHC não causou grandes mudanças, porém, para o ZHN, ocorreram modificações consideráveis. Pode-se observar que, com a saída de água, o espaçamento basal diminuiu devido a saída de todo conteúdo interlamelar. As moléculas de água foram retiradas da estrutura e os nitratos assumiram os seus lugares. A Figura 27 ilustra essas modificações na estrutura. Vale ressaltar que até o exato momento não existem trabalhos experimentais que informe a estrutura desidratada de d-ZHC.

**Tabela 6:** Parâmetros geométricos da célula unitária dos compostos d-ZHC e d-ZHN

	d-ZHC		d-ZHN	
	Simulado	Simulado	Experimental	Erro relativo (%)
a (Å)	6,4429	18,706	17,921	4,38
b (Å)	6,4409	6,372	6,283	2,14
c (Å)	23,553	5,511	5,391	2,22
$\alpha$ (°)	89,83	82,38	90,00	8,47
$\beta$ (°)	90,04	89,92	91,14	1,34
$\gamma$ (°)	119,98	89,84	90,00	0,18

\*Valores experimentais retirados de STÄHLIN, 1971

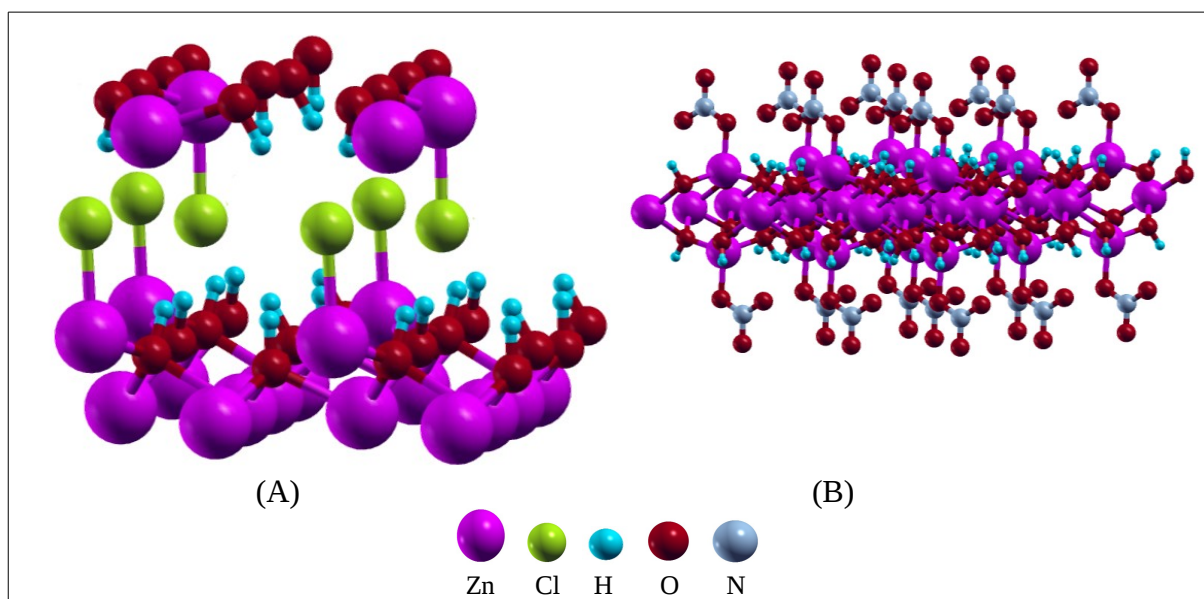


Figura 27: Estruturas desidratadas (A) d-ZHC e (B) d-ZHN

## 5.8 – Difratogramas de raio X por policristais de d-ZHC e d-ZHN

As Figuras 28 e 29 mostram a comparação entre os difratogramas de raio X por policristais simulados entre os compostos hidratados e desidratados. O difratograma simulado do composto d-ZHC mostra que não há grandes mudanças no padrão de difração em relação ao do composto ZHC.

Porém, a mudança mais significativa do padrão de difração do composto d-ZHN é o deslocamento do pico mais intenso correspondente ao plano (200). Essa mudança no padrão de difração já foi relatada na literatura por um experimento termogravimétrico (Figura 30) (BENARD, 1994). Esse resultado é mais um indício que a coordenação do nitrato com o zinco tetraédrico ocorre e que a estrutura proposta está coerente com esse fato.

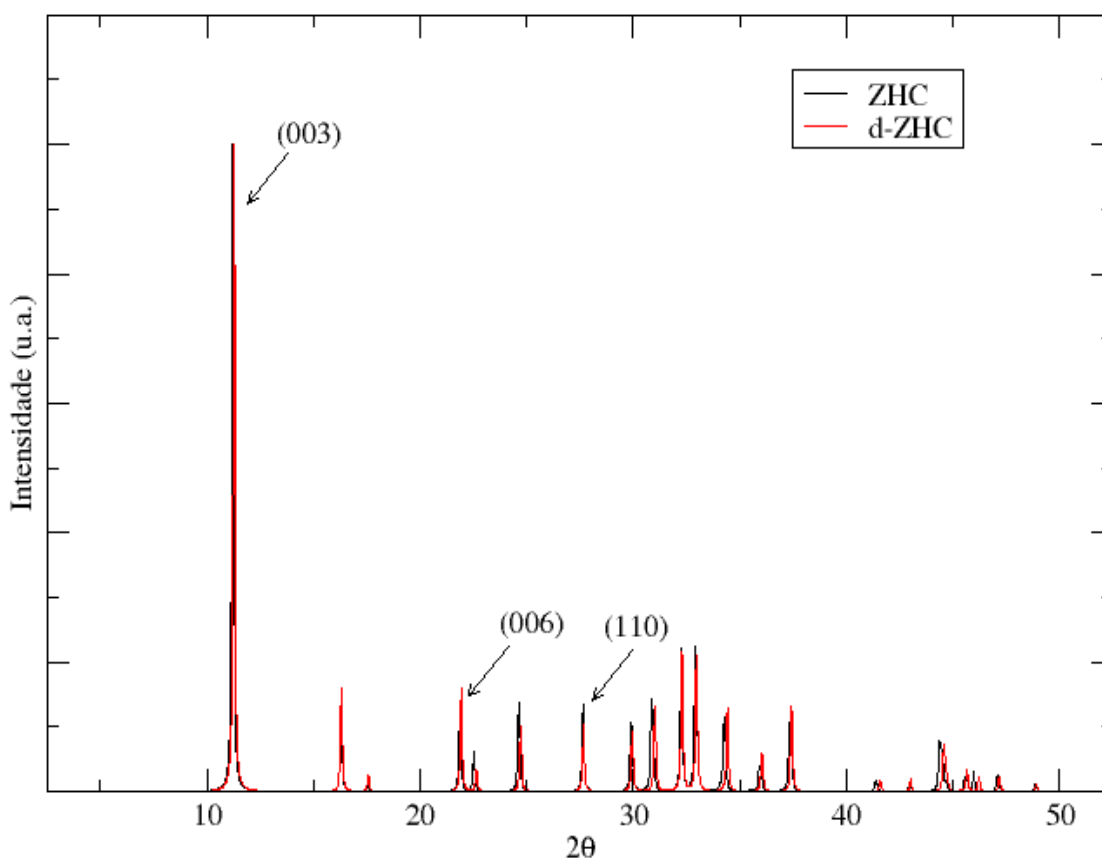


Figura 28: Comparação dos difratogramas por policristais simulados de ZHC e d-ZHC (K $\alpha$  Cu)

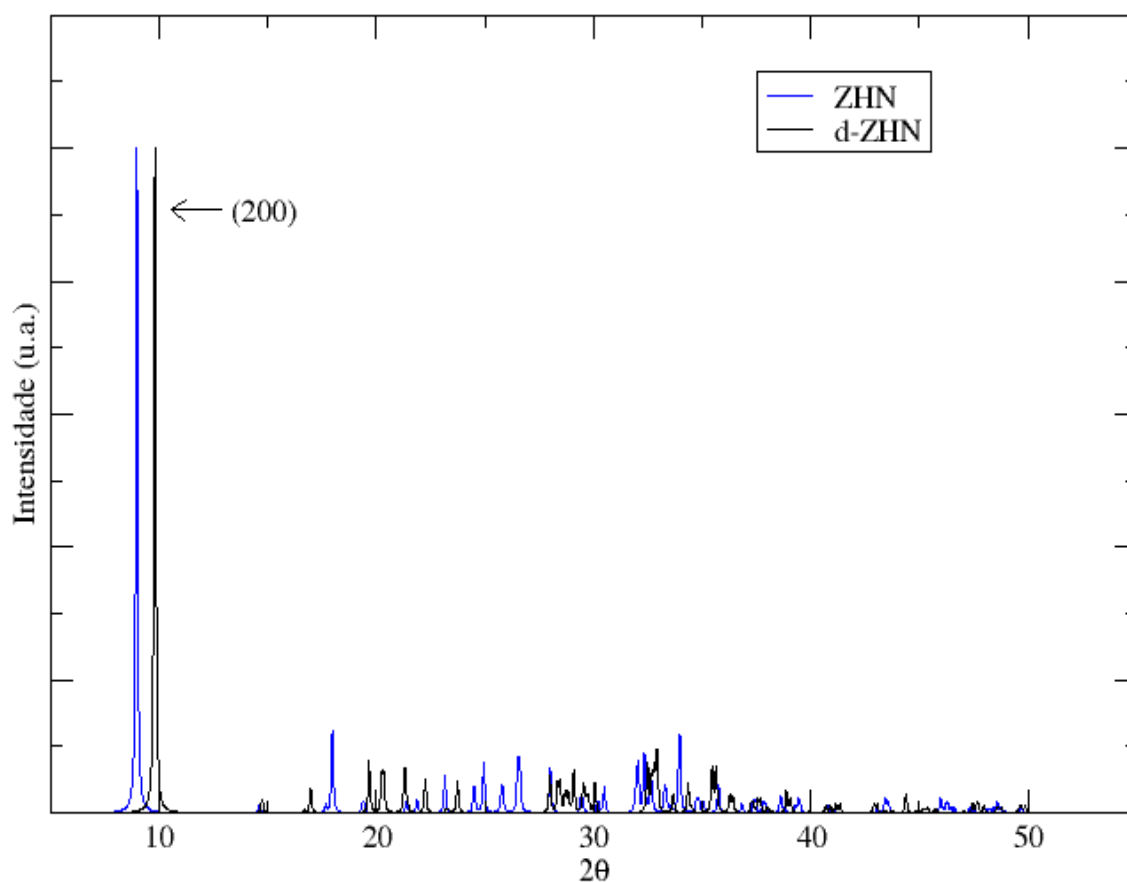


Figura 29: Comparação dos difratogramas por policristais simulados de ZHN e d-ZHN (K $\alpha$  Cu)

A Figura 30 ilustra o experimento termogravimétrico de Benard et al. Experimentos de difração de raio X por policristais em função da temperatura foram conduzidos para a verificação de transição de fases com o aumento da temperatura do sistema. Os padrões de difração ilustrados na Figura 30 apresentam poucos picos, sendo o do plano (200) o mais intenso. Entretanto, essa característica é bem diferente dos padrões simulados na Figura 28 e 29. Isso ocorre devido à impossibilidade de simular a orientação preferencial adotada pelos cristalitos. Na simulação dos difratogramas por policristais, somente são computados o arranjo geométrico das estruturas (ângulos  $2\theta$ ) e os átomos dos sistemas (intensidades). Porém, pela Figura 30, percebe-se que a estrutura desidratada d-ZHN é lamelar, devido à orientação preferencial dos planos (200) e (400).

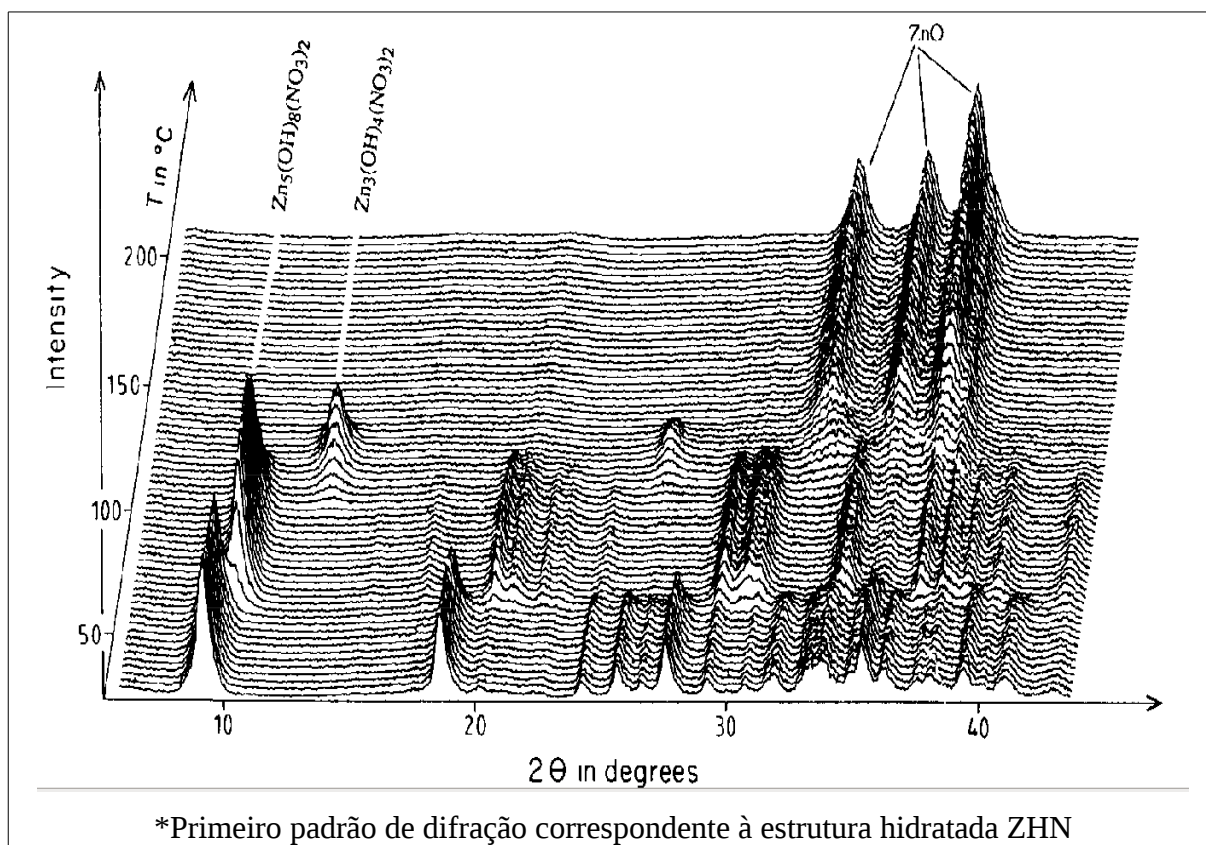


Figura 30: Difratograma por policristais com variação de temperatura (BENARD, 1994)

### 5.9 – Cálculos de transferência de densidade de carga de d-ZHC e d-ZHN

Cálculos de diferença de densidade de carga também foram executados para estudar as interações na região interlamelar. As hidroxilas das lamelas transferem carga para os cloretos de forma igual, como pode ser visto na Figura 31 (A) com um corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>. Com a saída da molécula de água, ambos os cloretos continuam sendo equivalentes e as distâncias de ligação cloro-zinco se tornam praticamente iguais (2,325 Å). Com esses estudos, nota-se o que a presença da molécula de água não modifica drasticamente o comportamento apresentado pelos cloretos.

Com a saída das moléculas de água, os nitratos não perdem as suas equivalências (Figura 31B). As lamelas transferem carga para os ânions nitratos através das hidroxilas. Mesmo a

transferência acentuada de carga sendo localizada para um oxigênio do nitrato, não há grandes mudanças nas distâncias entre os átomos de oxigênio e de nitrogênio.

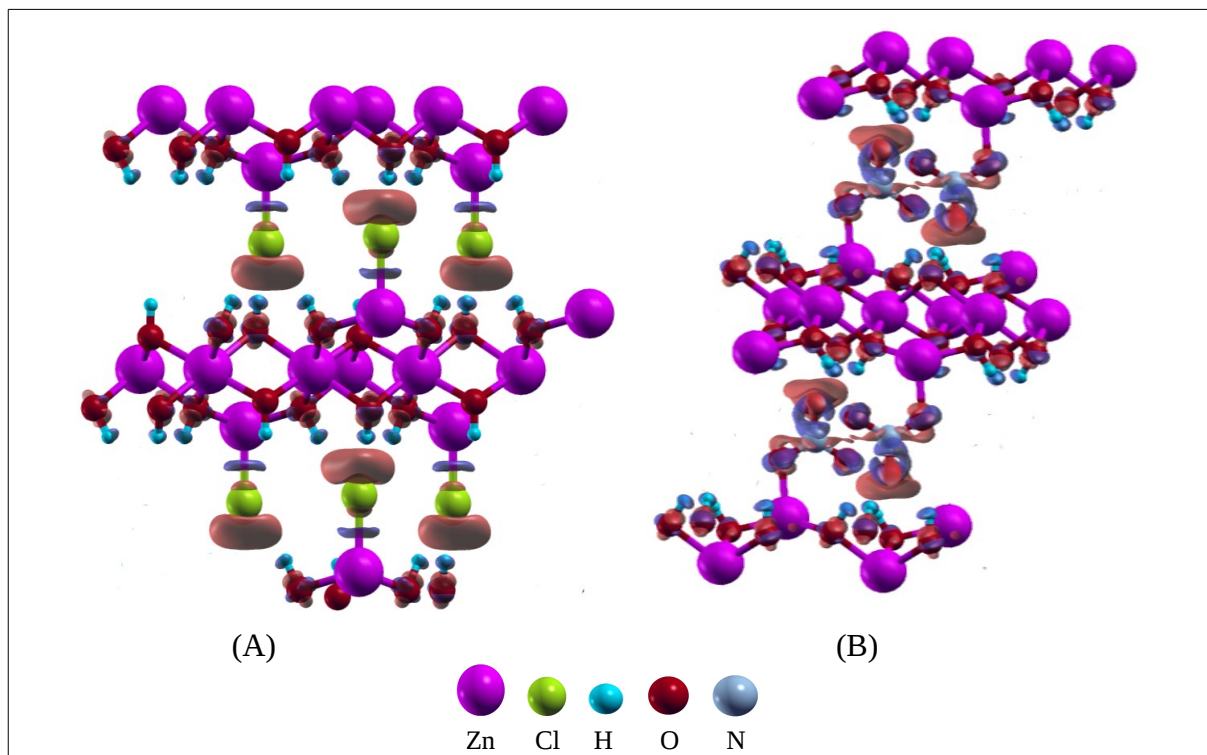


Figura 31: Diferença de densidade de carga para os compostos (A) d-ZHC:  $\rho(\text{propagada d-ZHC}) - \rho(1\text{-d-ZHC}) - \rho(2\text{-d-ZHC})$  (B) d-ZHN:  $\rho(\text{propagada d-ZHN}) - \rho(1\text{-d-ZHN}) - \rho(2\text{-d-ZHN})$  Corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/Bohr<sup>3</sup>. Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.

Como já foi citado, esses cálculos oferecem informações meramente qualitativas e comparativas. Por isso, similarmente aos compostos ZHC e ZHN. Cálculos de DOS e pDOS foram executados para a obtenção de informações quantitativas.

### 5.10 – Cálculos de DOS e pDOS de d-ZHC e d-ZHN

Igualmente às estruturas ZHC e ZHN, cálculos de DOS (Density of States) e pDOS (projected Density of States) foram executados para o auxílio dos mapas de transferência de carga obtidos anteriormente. Como já foi dito, os mapas de transferência de densidade de carga oferecem informações visuais e, conseqüentemente, são de caráter qualitativo. Esses mapas permitem retirar informações sobre a existência de interações nos sistemas, porém elas

não informam os valores das cargas envolvidas nas transferências. Dessa forma, o DOS e pDOS auxiliam esses cálculos devido à projeção dos orbitais atômicos nas funções de onda de Khon-Sham, permitindo a comparação de cada átomo presente no sólido.

A densidade de estados do composto d-ZHC apresentou as mesmas características já citadas para o do composto ZHC. Logo, pode-se afirmar que com a saída de água, os cloretos das lamelas permanecem equivalentes do ponto de vista químico, como pode ser visto na Figura 32. As projeções dos cloretos na densidade de estados se mostram praticamente coincidentes, mostrando o comportamento similar dos cloretos da estrutura hidratada.

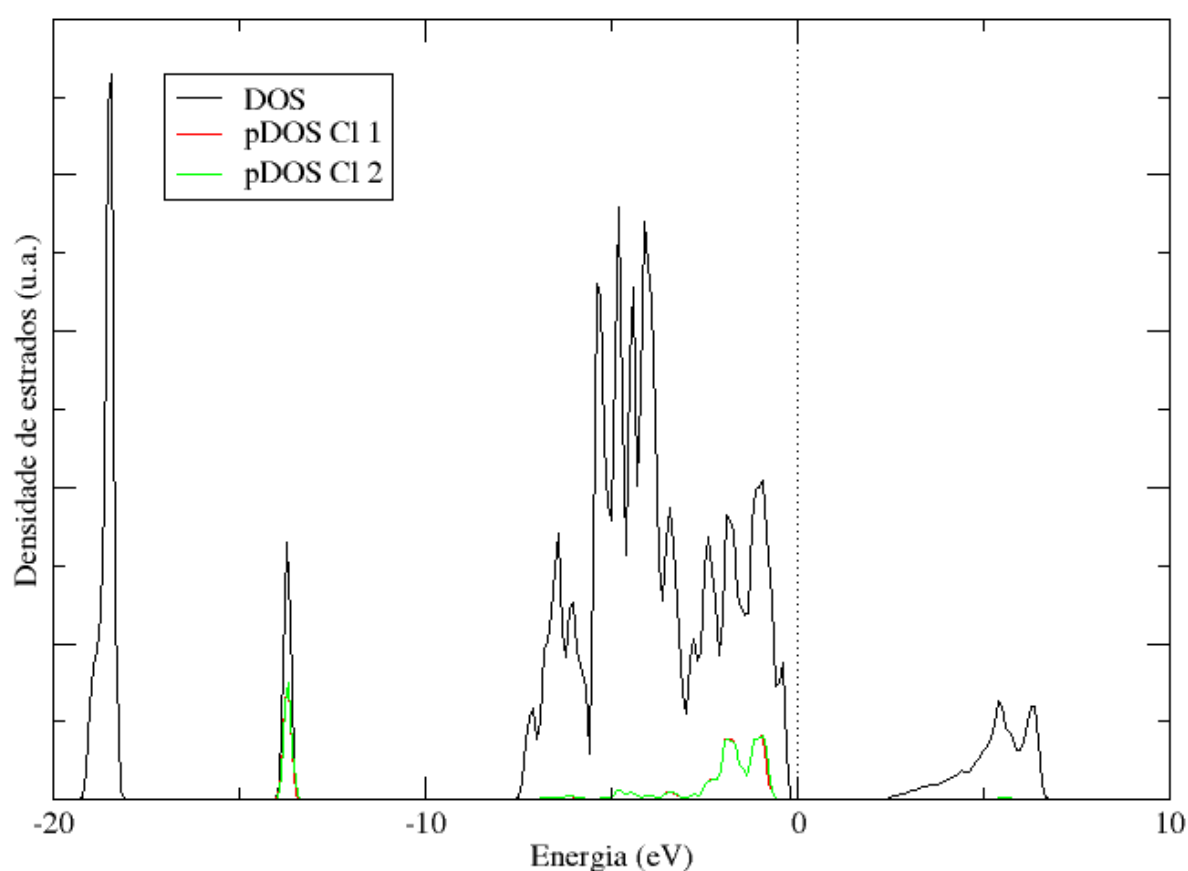


Figura 32: Densidade de estados (DOS) do composto d-ZHC. As linhas verde e vermelha correspondem ao pDOS de d-ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

Outra característica do composto d-ZHC similar ao do composto ZHC é a equivalência das hidroxilas. As hidroxilas do d-ZHC podem ser diferenciadas também por dois grupos: seis hidroxilas interagentes com os cloretos, as quais se encontram em lados opostos das lamelas, e o grupo de duas hidroxilas, as quais se localizam também em lados opostos das lamelas. Essa diferença das projeções das hidroxilas na densidade de estados pode ser bem visualizada na Figura 33. As diferenças são bem evidenciadas na última banda de valência (banda de energia negativa) e na primeira banda de condução (banda de energia positiva).

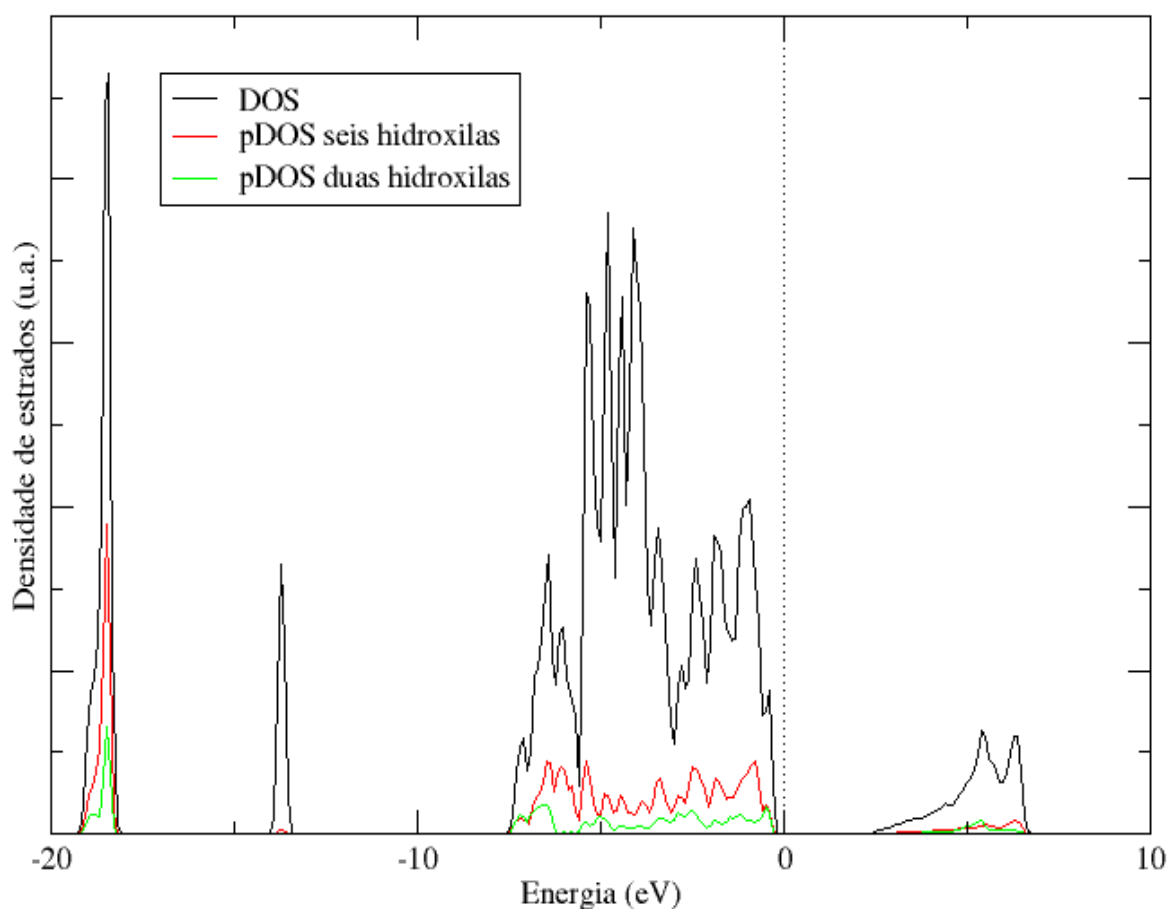


Figura 33: Densidade de estados (DOS) do composto d-ZHC. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) dos dois grupos de hidroxilas da estrutura reduzida do d-ZHC. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.



Como já foi abordado, a estrutura otimizada d-ZHN não apresenta valores de parâmetros de rede similares aos valores experimentais (STÄHLIN, 1971), se mostrando como um outro politipo. Tampouco, nenhuma frequência imaginária foi encontrada para essa estrutura, evidenciando que essa seja um ponto de mínimo local. Logo, seria interesse também a obtenção de certas informações do ponto de vista químico dessa estrutura.

Igualmente ao composto ZHN, o cálculo de pDOS dos nitratos mostraram que ambos são equivalentes (Figura 34). Como pôde ser observado na análise de transferência de carga, os nitratos interagem com três hidroxilas das lamelas e, com o cálculo de pDOS, percebe-se que essas interações são iguais. Nota-se também o grande caráter ácido desses nitratos, devido à grande densidade de estados na primeira banda de condução (energia positiva), favorecendo o ganho de elétrons.

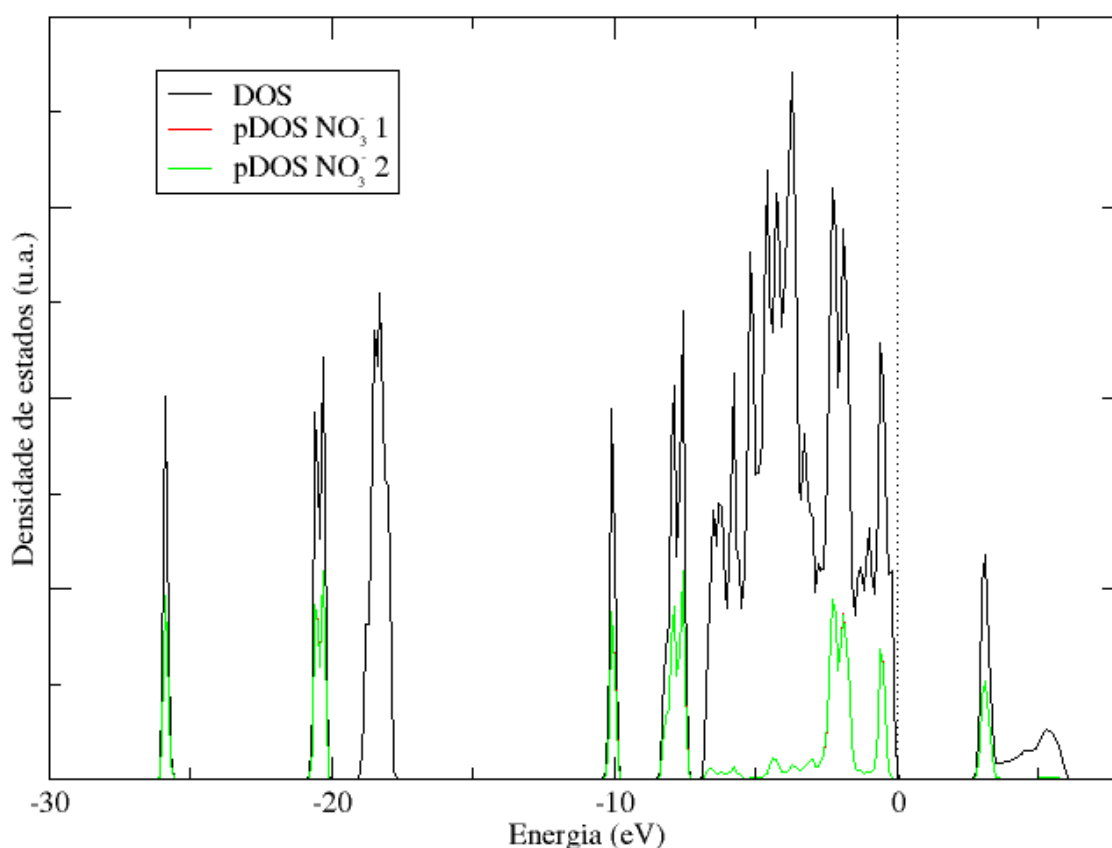


Figura 34: Densidade de estados (DOS) do composto d-ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) dos nitratos da estrutura reduzida do d-ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

Foi percebido também o mesmo comportamento de hidroxilas visto para os outros compostos. Na estrutura d-ZHN há dois grupos de hidroxilas: hidroxilas tetraédricas direcionadas aos nitratos e hidroxilas octaédricas não-direcionadas. A Figura 35 ilustra a projeção de densidade de estados dessas hidroxilas.

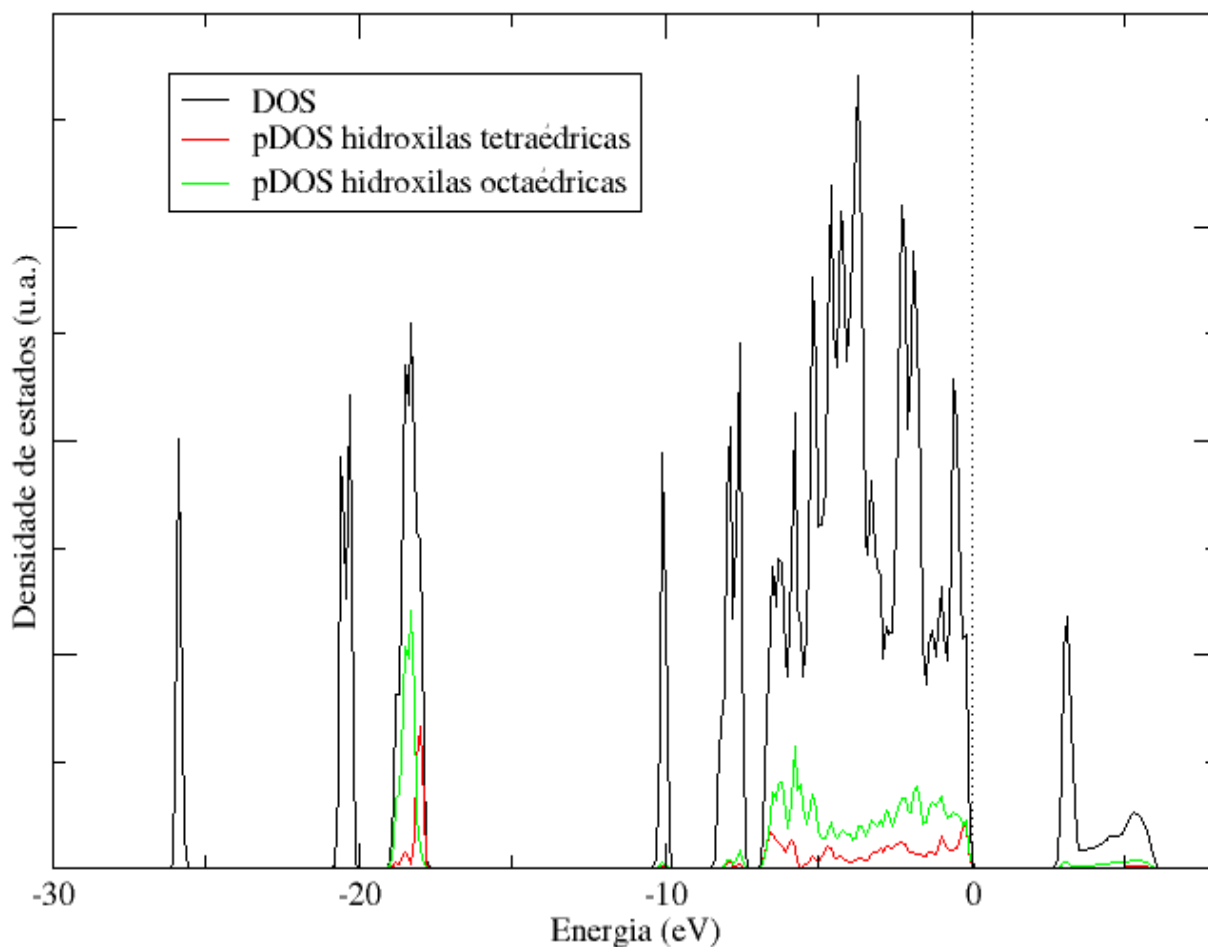


Figura 35: Densidade de estados (DOS) do composto d-ZHN. As linhas verde e vermelha correspondem à projeção das densidades de estados (pDOS) das hidroxilas tetraédricas direcionadas aos nitratos e das hidroxilas octaédricas não-direcionadas da estrutura reduzida do d-ZHN. O nível de energia de Fermi foi escolhido como zero e está indicado pela linha pontilhada.

### 5.11 – Análise vibracional de d-ZHC e d-ZHN

As Figuras 36 e 37 ilustram os espectros de absorção na região do infravermelho para as estruturas desidratadas d-ZHC e d-ZHN, respectivamente. Com a saída de uma água do composto ZHC, há o desaparecimento da banda de absorção correspondente à deformação angular (tipo-tesoura) da molécula de água. As bandas de absorção na região entre 505 a 1050  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à deformação angular de zinco com os oxigênios e com as hidroxilas. A região entre 3415 a 3730  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a estiramentos de hidroxilas. Essas bandas de absorção correspondentes a estiramentos de hidroxilas são afinadas com a saída de água, devido a ausência de ligações de hidrogênio. Pode-se observar também, na Figura 36, que há uma banda de absorção em 3725  $\text{cm}^{-1}$  pouco intensa correspondente ao estiramento de hidroxilas. Esse espectro simulado também está de acordo com os dados experimentais existentes (SRIVASTAVA, 1967). A Tabela 7 apresenta os números de onda simulados e experimentais das principais bandas e pode ser visto que apenas alguns modos apresentaram desvios acentuados, devido à falta de deconvolução dos espectros experimentais reportados por Srivastava et al., tornando difícil a comparação dos dois.

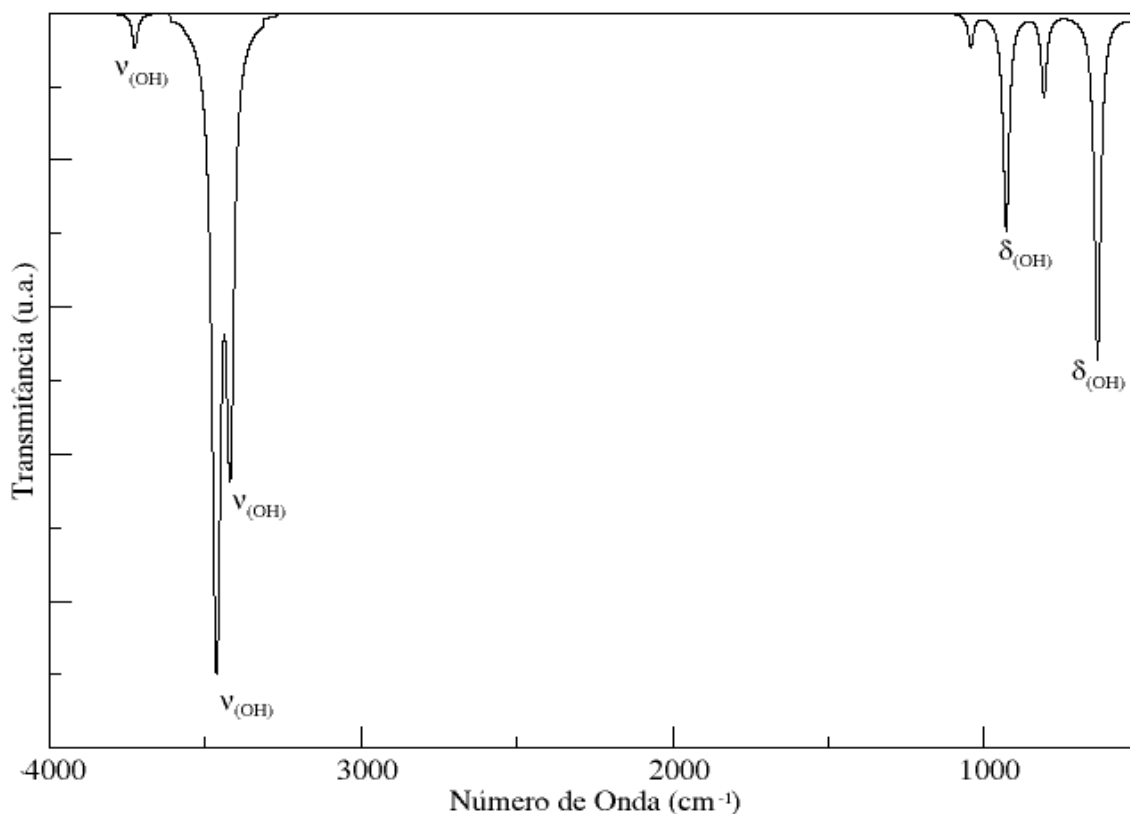


Figura 36: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto d-ZHC

**Tabela 7:** Números de ondas das principais bandas de absorção na região do infravermelho de d-ZHC (Valores experimentais de SRIVASTAVA, 1967)

Simulado (cm <sup>-1</sup> )	Experimental (cm <sup>-1</sup> )
3463	3480
1043	1030
929	990
807	815
636	695

O composto d-ZHN apresentou bandas de absorção na região de 600 a 1040 cm<sup>-1</sup> correspondentes a deformação angulares de zinco ligados a átomos de hidrogênio e a hidroxilas. As bandas de absorção em 1295 a 1420 cm<sup>-1</sup> correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétricos e assimétricos dos nitratos ligados ao zinco com simetria C<sub>2v</sub>. Stählin et al. e Chouillet et al. reportaram espectros de absorção na região do infravermelho em temperaturas de 30, 50 e 80°C, porém há uma pequena evidência de desidratação nessa faixa de temperatura e, conseqüentemente, observam-se esses dois tipos característicos de bandas de absorção para ânions nitratos monodentados (STÄHLIN, 1971, CHOUILLET, 2004). Vale lembrar que, para o composto ZHN, observa-se uma banda de absorção em 1352 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento dos nitratos e, com isso, pode-se afirmar que essa banda é desdobrada em 1295 e 1420 cm<sup>-1</sup> com a saída das águas.

Na região entre 3500 a 3600 cm<sup>-1</sup> se encontram as bandas correspondentes aos estiramentos de hidroxilas na lamela. Também é reportado na literatura uma banda de absorção em 1641 cm<sup>-1</sup> correspondente à deformação angular da molécula de água coordenada ao zinco e, no espectro da Figura 37, não se observa essa banda (CHOUILLET, 2004). Na simulação do espectro de ZHN, pôde-se observar essa banda de absorção de deformação angular em 1629 cm<sup>-1</sup>. Essas observações mostram a qualidade dos cálculos vibracionais feitos para os compostos ZHN e d-ZHN, devido a capacidade de se prever todos esses fatos experimentais supracitados.

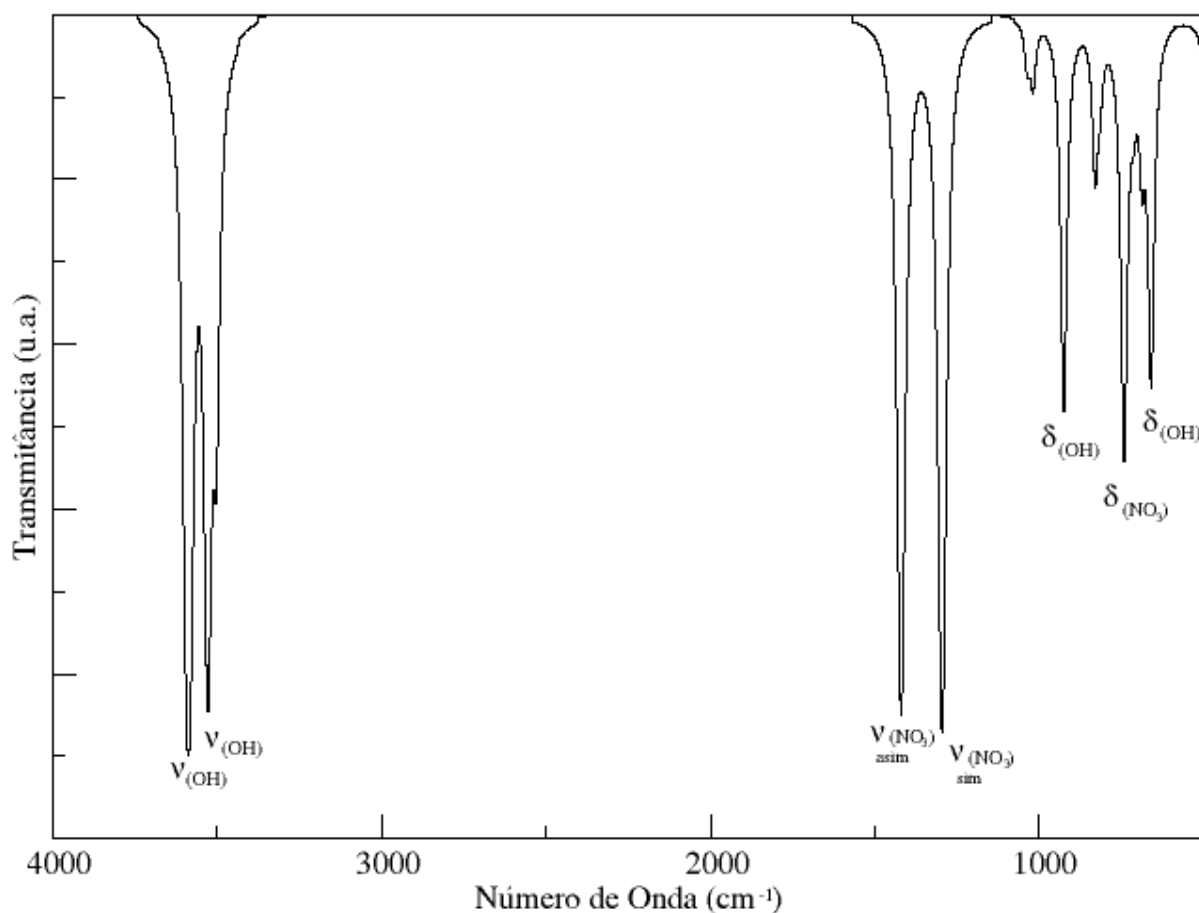
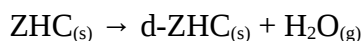


Figura 37: Espectro de absorção na região do infravermelho para o composto d-ZHN

## 5.12 – Estudo termodinâmico de desidratação dos compostos ZHC e ZHN

Para estudar a termodinâmica do processo de desidratação do composto ZHC, todas as frequências vibracionais das estruturas ZHC, d-ZHC e da molécula de água em estado gasoso foram calculadas. Com as frequências calculadas, a contribuição vibracional para a entropia e para a energia interna e a energia de ponto zero (ZPE) puderam ser previstas e, assim, a energia livre de Gibbs foi estimada. A Figura 38 ilustra a curva de variação de energia livre de

Gibbs da desidratação do ZHC em relação a temperatura a 1 atm. Para a construção do gráfico da Figura 38, a seguinte reação foi proposta:



Na equação química acima, somente uma molécula de água é retirada da estrutura ZHC porque a estrutura utilizada nesse cálculo foi a reduzida. Caso a estrutura de célula unitária convencional fosse usada nessa equação química, então três moléculas de água deveriam ser contabilizadas no cálculo.

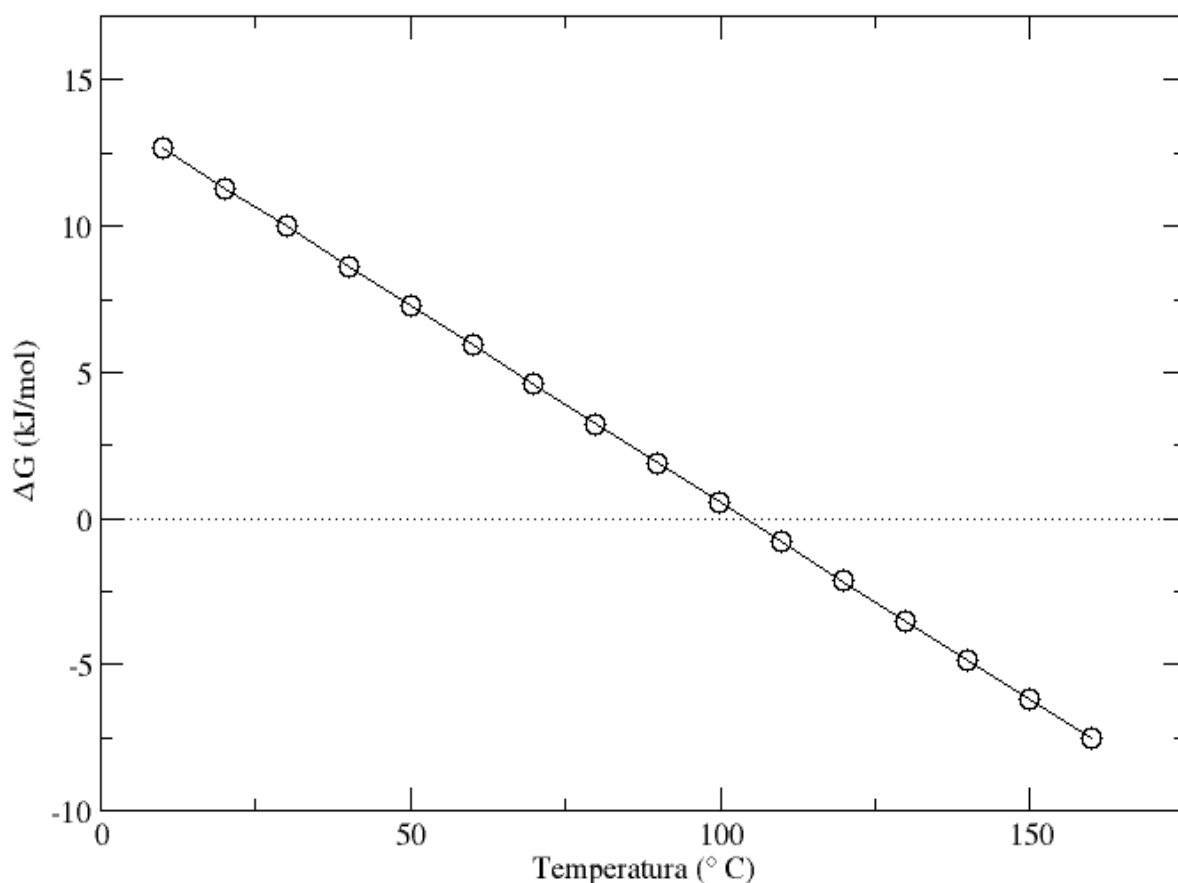


Figura 38: Gráfico de variação de energia livre de Gibbs do processo de desidratação de ZHC em relação a temperatura em graus celsius a 1 atm.

A temperatura correspondente ao equilíbrio químico é a de 104 °C, ou seja, o processo de desidratação se torna termodinamicamente espontâneo a temperaturas acima dessa. Esse resultado está de acordo com os dados experimentais reportados por Garcia-Martinez et al. e

Srivastava et al., que reportam temperaturas de desidratação em 100 e 110 °C, respectivamente (GARCIA-MARTINEZ, 1994, SRIVASTAVA, 1967). Os dois trabalhos experimentais reportam duas análises termogravimétricas (TG/DTA) com taxas de aquecimento diferentes e o valor simulado se encontra entre essas duas temperaturas experimentais. Logo, essa concordância entre o valor simulado e experimental da temperatura de desidratação é mais um indício da estrutura proposta d-ZHC ser a verdadeira estrutura desidratada.

A Figura 38 ilustra uma reta que relaciona a variação de energia livre de Gibbs com a temperatura. Essa informação indica que a variação de entalpia e de entropia se mantem constante em relação a temperatura, como mostra a equação 36.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \quad (36)$$

A Figura 39 corrobora com a equação 36, mostrando que a variação de entalpia e de entropia do processo de desidratação do composto ZHC é praticamente constante, como pode ser percebido pela escala utilizada no eixo de  $\Delta(\Delta G)/\Delta T$  do gráfico. Esse gráfico também mostra que esse processo, na faixa de temperatura estudada, maximiza a entropia do sistema, pois os valores de  $\Delta(\Delta G)/\Delta T$  são negativos.

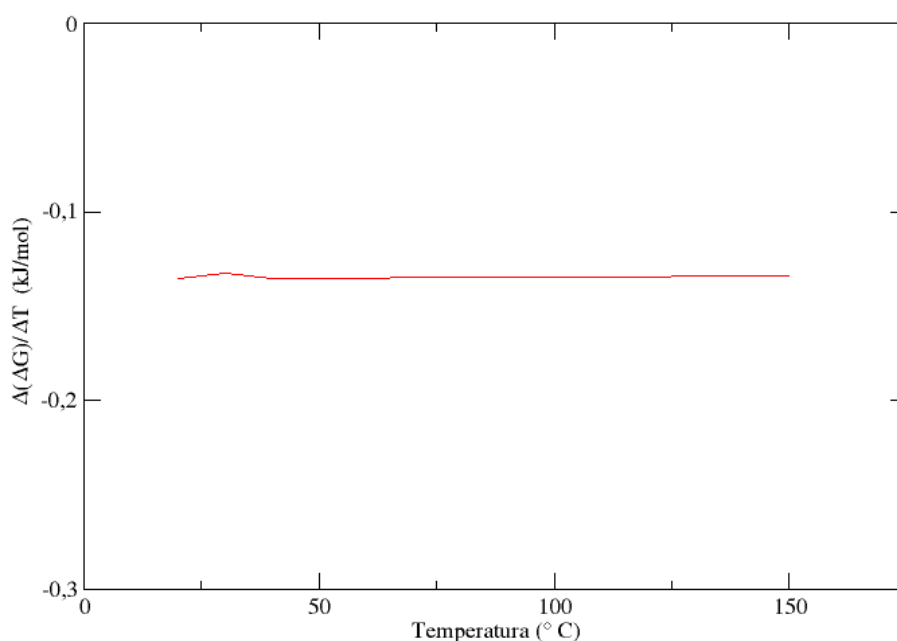


Figura 39: Gráfico da diferença da variação da energia livre de Gibbs da desidratação de ZHC em relação a temperatura (variações de  $\Delta T = 10$ )

Similarmente ao estudo feito para o processo de desidratação do composto ZHC, a variação de energia de Gibbs da desidratação do composto ZHN foi investigada em função da temperatura. A seguinte equação química foi utilizada para esse estudo termodinâmico:



Igualmente ao estudo da desidratação do composto ZHC, a célula reduzida de ZHN foi utilizada nesse cálculo e, por isso, duas moléculas de água foram retiradas da estrutura. Caso a célula unitária convencional fosse utilizada para esse cálculo, seria necessária a retirada de seis moléculas de água.

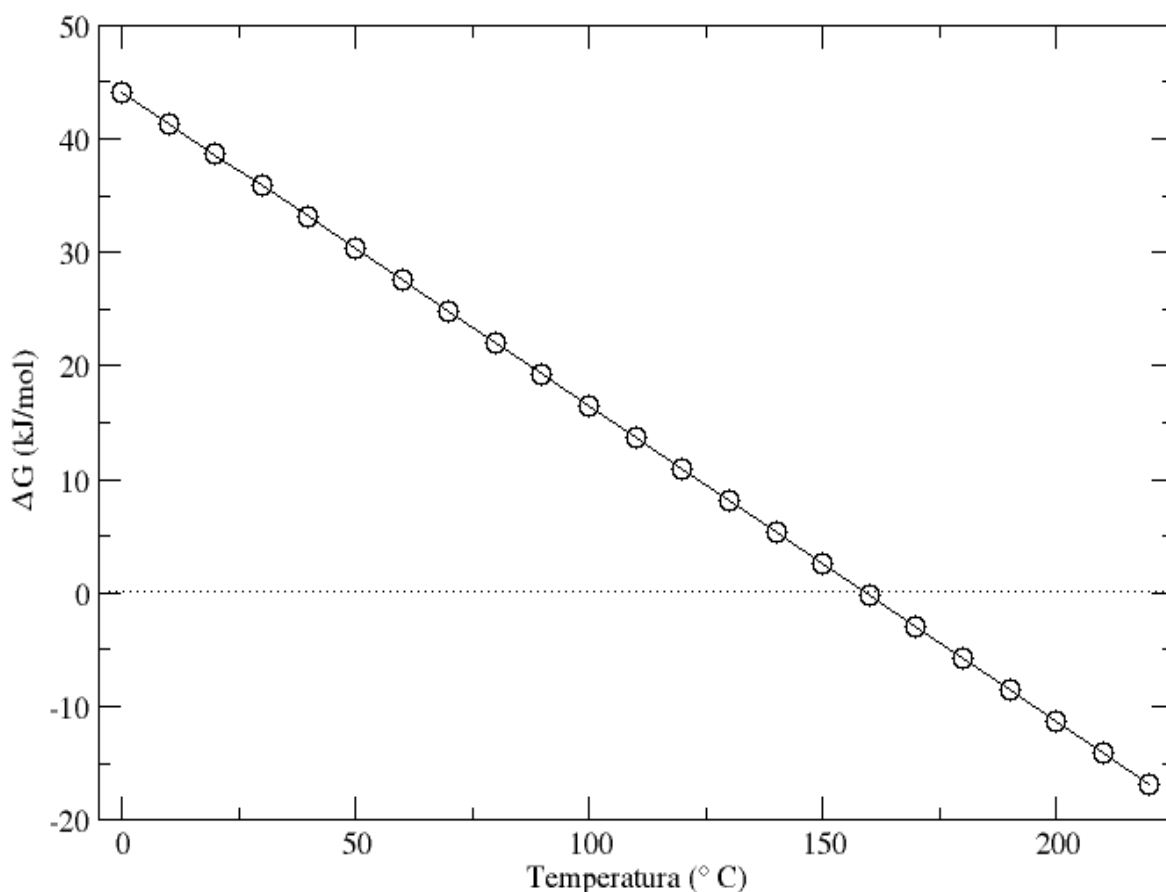


Figura 40: Gráfico de variação de energia livre de Gibbs do processo de desidratação de ZHN em relação a temperatura em graus celsius a 1 atm.

Pela Figura 40, nota-se que o processo de desidratação do composto ZHN se torna espontâneo termodinamicamente a temperaturas acima de 159 °C. Esse resultado mostra que



ao composto d-ZHN não corresponde à estrutura obtida pelo tratamento térmico de ZHN, porque alguns trabalhos experimentais termogravimétricos (STÄHLIN, 1971; AUFFREDIC, 1983; BISWICK, 2007) reportam que as temperaturas, nas quais ocorrem a primeira perda de massa, se encontram numa faixa de 65 a 82 °C. Como já foi mencionado anteriormente, nenhuma frequência imaginária foi obtida para a estrutura d-ZHN, mostrando que essa não corresponde a um ponto de máximo de energia. Entretanto, pode-se inferir que essa estrutura simulada corresponda a um ponto de mínimo local, o qual pôde ser alçando pela metodologia de cálculo empregada nesse trabalho.

Igualmente à Figura 38, a Figura 40 ilustra uma reta que relaciona a variação de energia livre de Gibbs com a temperatura. Essa informação indica que a variação de entalpia e de entropia se mantem praticamente constante em relação a temperatura, como pode ser observado na escala utilizada do eixo de  $\Delta(\Delta G)/\Delta T$  do gráfico da Figura 41. Pode-se dizer também que há uma maximização de entropia, na faixa de temperatura estudada, do sistema nesse processo, devido aos valores negativos de  $\Delta(\Delta G)/\Delta T$ .

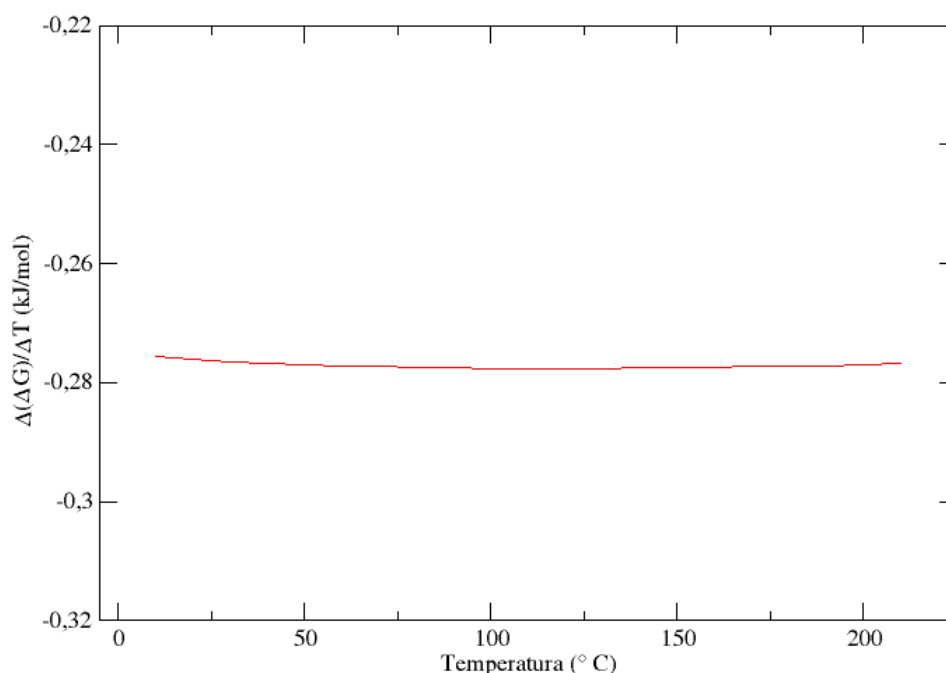


Figura 41: Gráfico da diferença da variação da energia livre de Gibbs da desidratação de ZHN em relação a temperatura ( $\Delta T = 10$ )

### 5.13 – Estruturas resultantes das trocas aniônicas (ZHA)

Por questões de simplicidade, os compostos com os ânions de flúor, bromo e iodo serão designados como ZHF, ZHB e ZHI, respectivamente. A Tabela 8 mostra todos os parâmetros simulados da célula unitária dos compostos ZHF, ZHC, ZHB e ZHI. Os valores simulados do composto ZHC estão diferentes em relação aos valores que encontram na Tabela 1, devido aos critérios de convergência de força utilizados para os compostos ZHB e ZHI e, por questões de comparação, todas as otimizações foram executadas com o mesmo critério de convergência.

**Tabela 8:** Parâmetros das células unitárias dos compostos ZHF, ZHC, ZHB e ZHI

	ZHF	ZHC	ZHB	ZHI
a (Å)	6,4026	6,4529	6,4829	6,5371
b (Å)	6,4021	6,4412	6,4820	6,4917
c (Å)	21,550	23,675	24,449	25,518
$\alpha$ (°)	89,72	89,97	89,97	89,72
$\beta$ (°)	90,12	89,87	89,86	89,99
$\gamma$ (°)	120,27	120,05	120,02	119,77
V (Å <sup>3</sup> )	762,8	852,1	889,6	932,8

Os valores da Tabela 8 mostram que o espaçamento basal dos compostos cresce com a diminuição da eletronegatividade. O mesmo pode ser dito do volume da célula unitária. Vale lembrar também que todas as estruturas foram simuladas através do modelo de célula reduzida, diminuindo os custos computacionais. Não ocorreram tampouco grandes modificações estruturais: todos os sítios octaédricos e tetraédricos foram mantidos e somente alguns valores de ângulos e comprimentos de ligações variaram, especialmente as ligações zinco-halogênio. O politipismo característico do composto ZHC também foi mantido para as outras estruturas. No composto ZHI, pode ser observada uma mudança na orientação da molécula de água. Em todos os compostos, cada molécula de água é cercada por seis átomos de halogênios e cada molécula de água direciona seus hidrogênios para halogênios adjacentes, exceto para o composto ZHI. Também há um pequeno aumento do ângulo da molécula de água do composto ZHI (Figura 42).

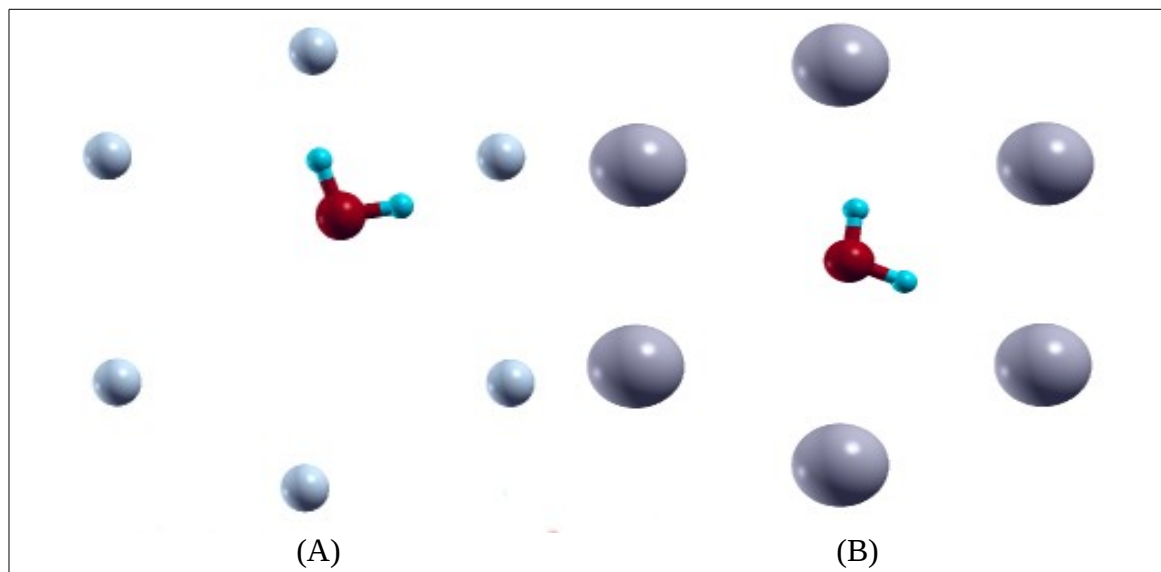


Figura 42: Orientação da molécula de água nos compostos  
(A) ZHF (B) ZHI (ambas vistas pelo mesmo plano)

### 5.14 – Difratogramas de raio X por policristais simulados de ZHA

A Figura 43 ilustra os picos de difração correspondentes aos planos (003) dos difratogramas de raio X por policristais simulados dos compostos ZHF, ZHC, ZHB e ZHI. Percebe-se que há um deslocamento desses picos para ângulos maiores com o aumento da eletronegatividade, ou seja, há uma diminuição do espaçamento basal. Também há uma diminuição da intensidade do pico de difração (003) para o composto contendo iodeto, devido a sua menor contribuição eletrônica. É impossível a contabilização da orientação preferencial na simulação dos padrões de difração, logo pode-se inferir sem dúvida sobre a influência dos ânions de iodo na intensidade desse pico. Os picos (003) dos compostos ZHC, ZHB e ZHF correspondem aos picos mais intensos de todo o padrão de difração, diferentemente do composto ZHI, cujo pico (003) é um dos menos intensos. Porém, é de se esperar que o difratograma de raio X por policristais experimental do composto ZHI apresente o pico de empacotamento (003) como o mais intenso de todos, justamente pela orientação preferencial típica de compostos lamelares.

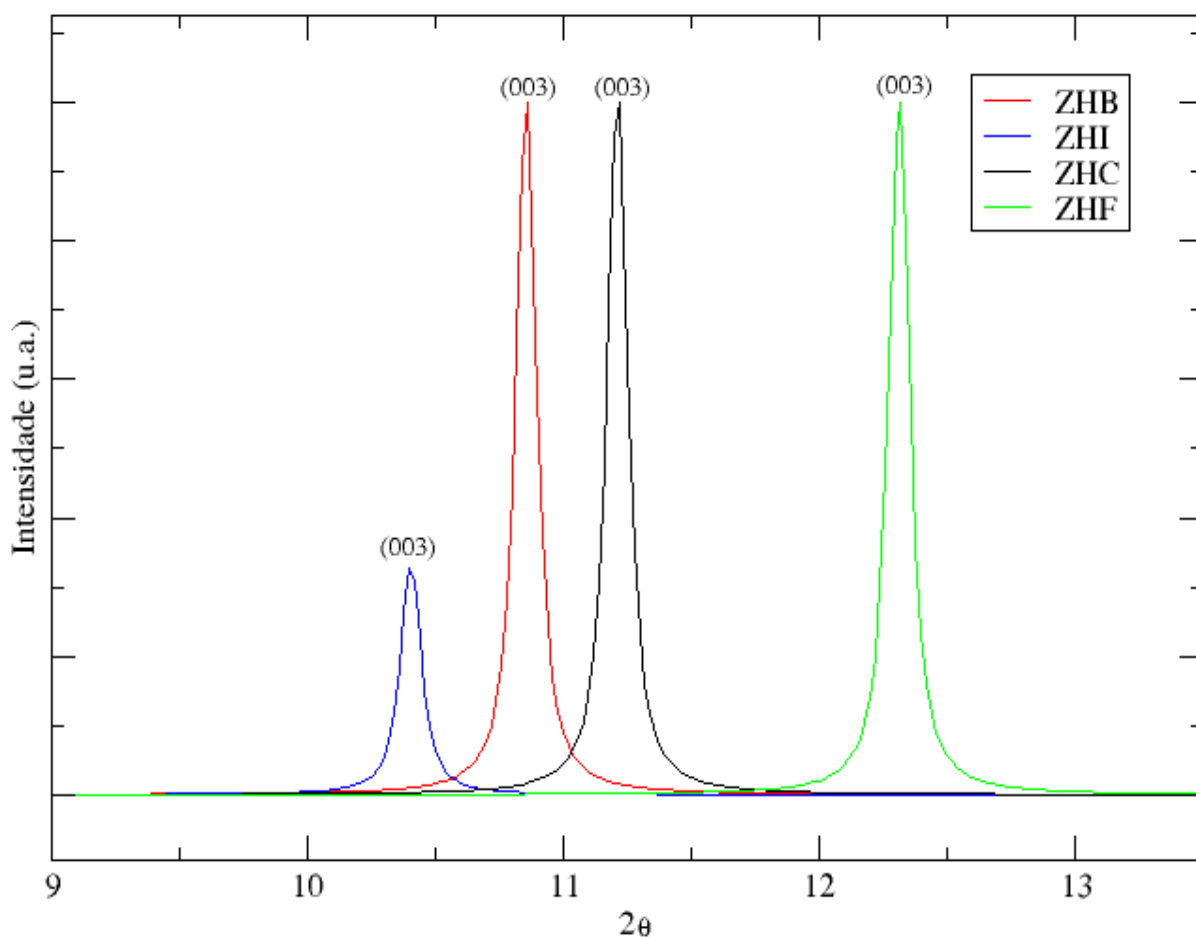


Figura 43: Expansão dos picos (003) dos difratogramas de raio X por policristais simulados de ZHF, ZHC, ZHB e ZHI ( $K\alpha$  Cu)

A Figura 44 ilustra os picos de difração correspondentes ao plano (110) dos compostos ZHF, ZHC, ZHB e ZHI. Nota-se facilmente que esses picos se deslocam com o mesmo padrão dos picos (003). Esse deslocamento ocorre devido a diminuição interplanar do plano (110) com o aumento de eletronegatividade dos halogênios dos compostos. Esses resultados corroboram com os valores simulados de  $a$  e  $b$  das células unitárias. Os parâmetros  $a$  e  $b$  simulados diminuem com o aumento de eletronegatividade dos halogênios, como pode ser visto na Tabela 8. A intensidade desses picos também pode ser relacionada com a natureza

dos halogênios dos compostos. O plano (110) contém todos os halogênios não equivalentes por simetria translacional, logo o aumento da densidade eletrônica desses átomos contribui para a intensificação do pico. A Figura 45 ilustra o plano (110) do composto ZHC, porém essa gravura também pode ser representativa para os compostos ZHF, ZHB e ZHI, pois esses são isoestruturais.

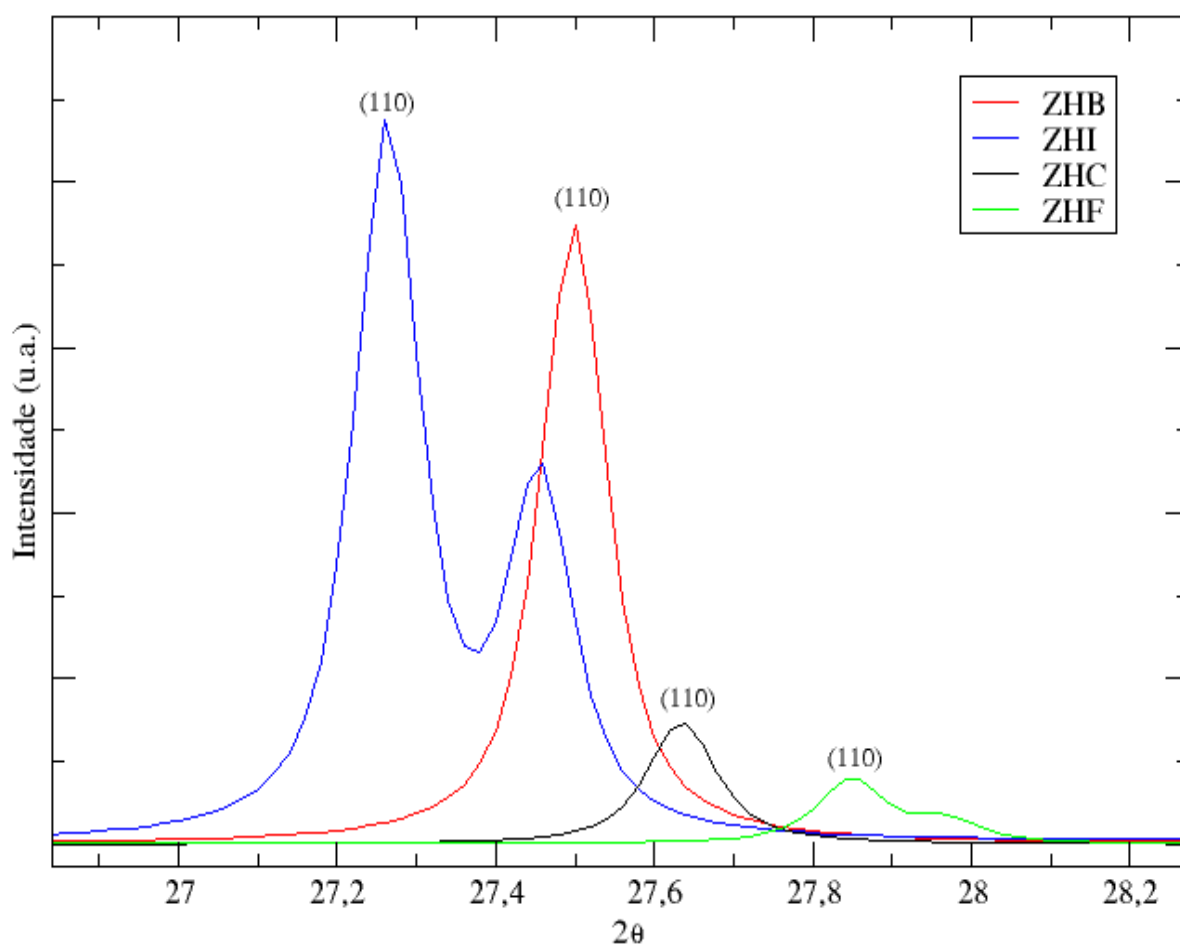


Figura 44: Expansão dos picos (110) dos difratogramas de raio X por policristais simulados de ZHF, ZHC, ZHB e ZHI ( $K\alpha$  Cu)

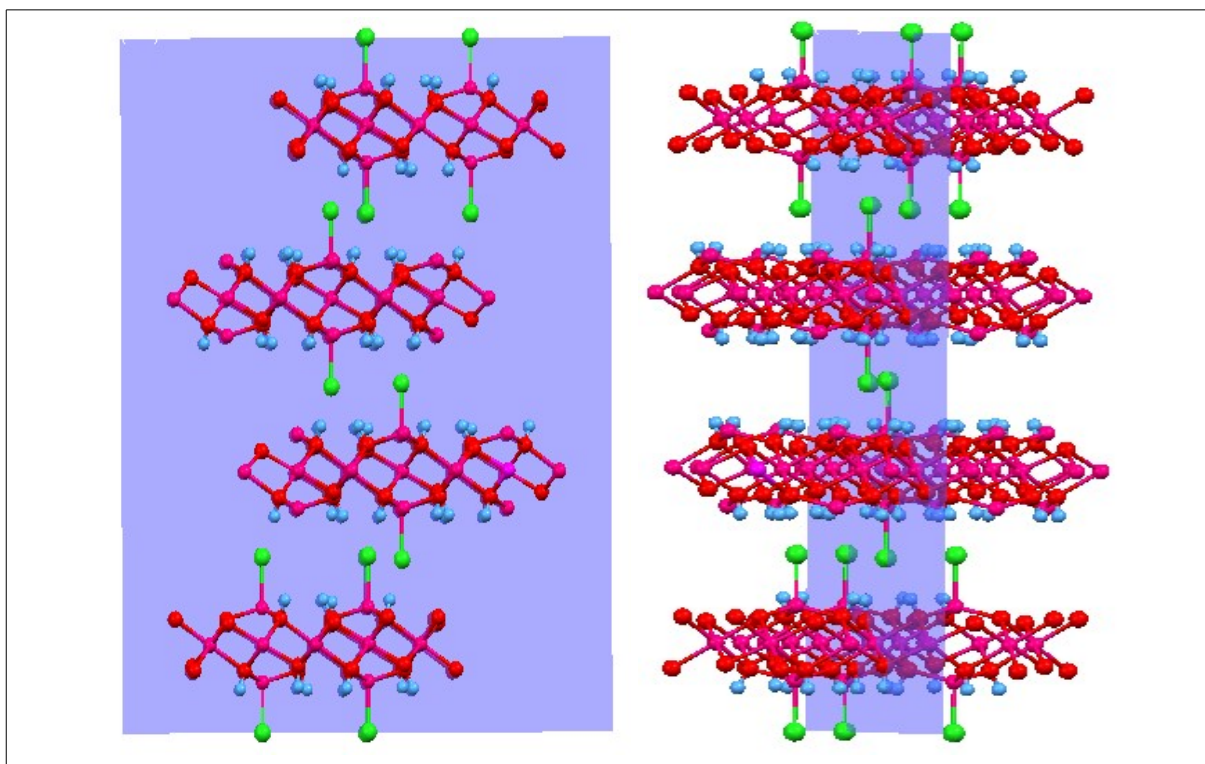


Figura 45: Ilustração do plano (110) do composto ZHC (moléculas de água não representadas)

### 5.15 – Cálculos de transferência de densidade de carga de ZHA

Cálculos de diferença de densidade de carga também foram executados para comparar a interação da molécula de água com os halogênios e as lamelas (Figura 46). Esses cálculos mostram que as interações entre as moléculas de água e os halogênios diminuem de acordo com a diminuição da eletronegatividade. A molécula de água do composto ZHF transfere carga fortemente para os ânions de flúor e recebe carga das lamelas através de suas hidroxilas. As distâncias entre os hidrogênios da água e dos ânions de flúor são praticamente as mesmas (1,82 Å) e menores que as distâncias entre os hidrogênios e os ânions de cloreto do composto ZHC. As distâncias entre os hidrogênios das hidroxilas das lamelas e o oxigênio da molécula de água também são praticamente as mesmas (1,82 Å). A molécula de água nos compostos ZHB e ZHI não transfere carga para seus respectivos átomos de halogênio. Porém, a molécula de água do composto ZHI interage consideravelmente com uma hidroxila da lamela, diferentemente da molécula de água do composto ZHB que não recebe carga de nenhuma hidroxila. Do ponto de vista geométrico, a distância entre o átomo de oxigênio da molécula de água e os hidrogênios das hidroxilas são bastante diferentes (1,81 e 2,84 Å), sendo a menor distância correspondente à transferência de carga. Essas observações corroboram com os

valores de volume das células unitárias, pois quanto maior a interação existente na região interlamelar, menor é o espaçamento basal e, conseqüentemente, menor é o volume.

Deve-se enfatizar que todos os mapas da Figura 46 foram construídos com o mesmo corte de isosuperfície, logo eles permitem justamente comparar as intensidades das interações das moléculas de água nos compostos, pelos lóbulos vermelhos e azuis.

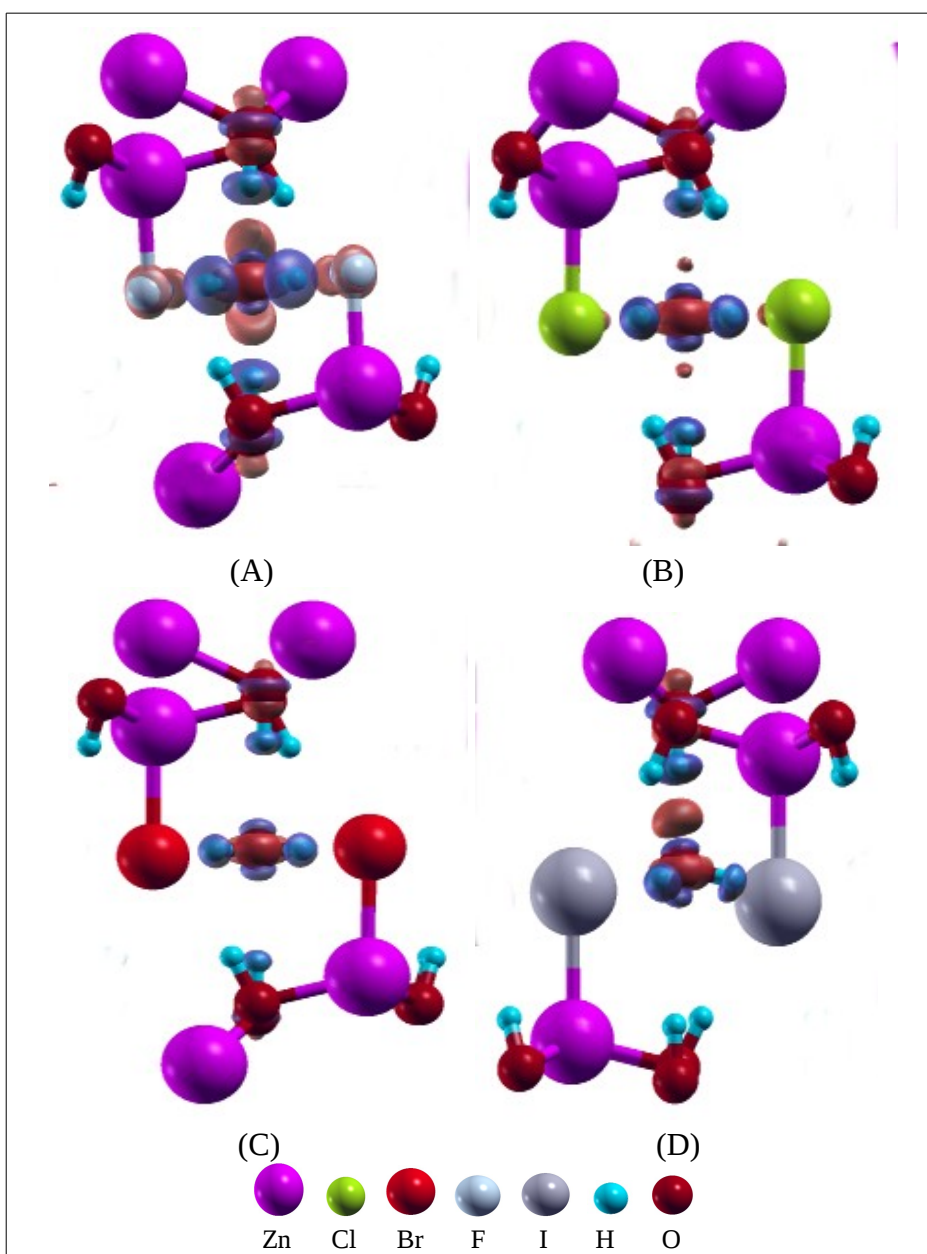


Figura 46: Diferença de densidade de carga para os compostos (A) ZHF (B) ZHC (C) ZHB (D) ZHI.  $\rho(\text{ZHA}) - \rho(\text{ZHA-água}) - \rho(\text{água})$ . Corte de isosuperfície de 0,003 elétrons/ Bohr<sup>3</sup>. Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.

### 5.16 – Análise vibracional de ZHA

Os espectros de absorção na região do infravermelho mostram bandas de absorção entre 600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a deformação angular de hidroxilas. A vibração do tipo wagging da molécula de água também está presente nessa região, tanto como a deformação angular entre os átomos de oxigênio e zinco. As bandas de absorção entre 1520 a 1640  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à deformação angular da molécula de água. Essas bandas de absorção se deslocam para número de onda maiores com o aumento da eletronegatividade dos halogênios, devido a maior interação da deformação da molécula de água com o halogênio. As bandas de absorção na região de 3210 a 3620  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a estiramentos simétricos e assimétricos da molécula de água e aos estiramentos das hidroxilas das lamelas.

A Figura 47 permite visualizar os deslocamentos das bandas de absorção e suas intensidades para os compostos ZHF, ZHC, ZHB e ZHI, mostrando também as suas diferenças, as quais são muito evidentes. Pode-se observar também um descolamento das bandas de absorção do estiramentos das moléculas de água para números de onda menores dos compostos ZHF, ZHC e ZHB. Esse deslocamento ocorre devido a diferença de eletronegatividade dos halogênios. O composto ZHF apresenta grandes interações dos fluoretos com a molécula de água, favorecendo as ligações de hidrogênio. Esse fator proporciona o alargamento das bandas de estiramento da molécula de água e o deslocamento para números de onda menores.

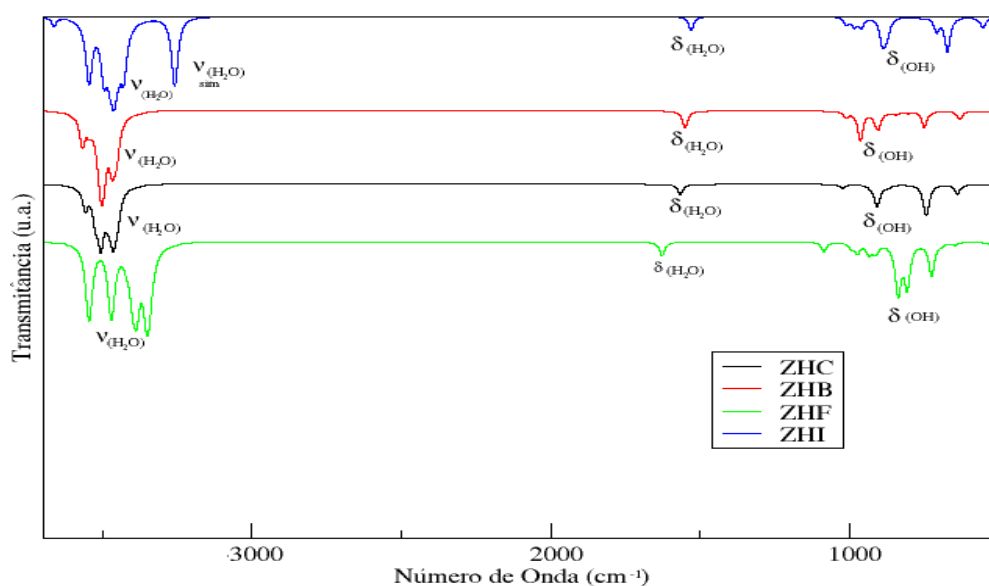


Figura 47: Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos ZHF, ZHC, ZHB e ZHI

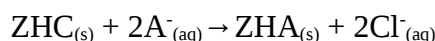


Pela simulação dos espectros de absorção desses compostos, nota-se que os compostos ZHF, ZHC, ZHB e ZHI apresentam frequências de vibração bastante distintas, as quais poderiam ser utilizadas para a caracterização dos mesmos. Vale mencionar também que essa grande distinção das frequências acarreta a uma grande diferença das funções de partição vibracionais desses compostos, alterando significativamente a ocupação dos estados dos modos de vibração.

### 5.17 – Análise termodinâmica das trocas aniônicas

As estruturas ZHF, ZHB e ZHI foram utilizadas no estudo do processo de troca aniônica do composto ZHC. Como já foi dito anteriormente, os ânions foram calculados como gases carregados negativamente em um caixa cúbica e uma correção experimental foi feita para o efeito de hidratação.

A reação em estudo ocorre em meio aquoso e não há transição entre os tipos IIa e IIb dos hidroxissais, ou seja, o ânion coordenado no zinco tetraédrico é retirado da estrutura e o ânion da solução aquosa assume o seu lugar.



A Tabela 9 apresenta os valores de variação de energia livre de Gibbs das trocas aniônicas do composto ZHC, variação de entalpia e a contribuição entrópica (TΔS) para o processo. Todos esses valores foram normalizados em relação ao número de cátions de zinco presentes na célula unitária.

$$\Delta G = \frac{(G_{\text{ZHA}} + 2G_{\text{Cl}}) - (G_{\text{ZHC}} + 2G_{\text{A}})}{N_{\text{Zn}}}$$

Onde os valores de  $G_{\text{ZHA}}$  e  $G_{\text{ZHC}}$  são a energia livre de Gibbs do composto com o ânion substituído e do composto ZHC, respectivamente. Os valores de  $G_{\text{Cl}}$  e  $G_{\text{A}}$  são a energia livre de Gibbs do cloreto e do ânion de troca em meio aquoso, respectivamente. O valor  $N_{\text{Zn}}$  representa o número de cátions de zinco nas estruturas estudadas.

Os valores negativos de variação de energia livre de Gibbs indicam espontaneidade do processo. Logo, somente o processo correspondente à substituição do cloreto por iodeto é

espontâneo termodinamicamente. Nota-se também que esse mesmo processo é exotérmico ( $\Delta H < 0$ ), ou seja, essa troca aniônica acarreta uma diminuição de energia interna. Percebe-se também que somente a troca aniônica com fluoreto é favorável entropicamente devido aos valores de entropia dos cloretos e fluoretos aquosos. Nota-se também que, pelos valores de variação de energia livre de Gibbs, é possível que a espontaneidade termodinâmica dos processos seja bastante sensível a temperatura.

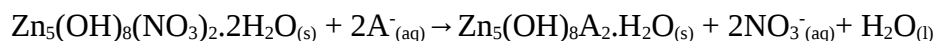
**Tabela 9:** Estudo termodinâmico do processo de troca aniônica para o composto ZHC a 298,15 K e a 1 atm

	$\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	T $\Delta S$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
ZHC → ZHF	1,91	3,35	1,44
ZHC → ZHC	0,00	0,00	0,00
ZHC → ZHB	1,99	-0,27	-2,26
ZHC → ZHI	-1,62	-4,61	-2,99

Pelos cálculos dos processos de troca aniônica, observa-se também que a contribuição entrópica é altamente influenciada pelos ânions em estudo. Esses cálculos mostram também que a contribuição vibracional para o processo é bastante importante.

Ishikawa et al. estudou o processo de troca aniônica do composto ZHC com os ânions carbonatos e sulfatos. Esses experimentos foram conduzidos a 30 °C (303,15 K) com a adição de sólidos de ZHC em soluções de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e repouso por 24 h. Os sólidos obtidos foram lavados e secados a 70 °C e analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e por difração de raio X por policristais (ISHIKAWA, 2007). Os sólidos tratados com os ânions carbonato e sulfato não apresentaram padrões de difração diferentes, porém os espectros obtidos apresentaram bandas de absorção pouco intensas características de estiramento de carbonato (1497 e 1388 cm<sup>-1</sup>) e sulfato (1200 e 1113 cm<sup>-1</sup>). Pôde-se concluir então que o composto ZHC não substitui os seus cloretos facilmente com os ânions carbonato e sulfato, e a seguinte ordem de seletividade foi descoberta: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup>.

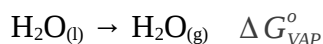
Como já foi mencionado na metodologia do trabalho, as estruturas ZHF, ZHC, ZHB e ZHI também foram utilizadas para a troca aniônica do composto ZHN. A reação proposta para essas trocas modifica o tipo dos hidroxissais: há uma transição de um hidroxissal do tipo Iib para um do tipo Iia.



A Tabela 10 apresenta os valores de variação de energia livre de Gibbs das trocas aniônicas do composto ZHN, variação de entalpia e a contribuição entrópica (TΔS) para o processo. Todos esses valores foram normalizados em relação ao número de cátions de zinco presentes na célula unitária.

$$\Delta G = \frac{(G_{\text{ZHA}} + 2G_{\text{NITRATO}} + G_{\text{ÁGUA}}) - (G_{\text{ZHN}} + 2G_{\text{A}})}{N_{\text{Zn}}}$$

Onde os valores de  $G_{\text{ZHA}}$  e  $G_{\text{ZHN}}$  são a energia livre de Gibbs do composto com o ânion substituído e do composto ZHC, respectivamente. Os valores de  $G_{\text{NITRATO}}$  e  $G_{\text{A}}$  são a energia livre de Gibbs do cloreto e do ânion de troca em meio aquoso, respectivamente. O valor  $N_{\text{Zn}}$  representa o número de cátions de zinco nas estruturas estudadas. O valor  $G_{\text{ÁGUA}}$  representa a energia livre de Gibbs da água liberada durante a troca aniônica. Essa propriedade termodinâmica da água líquida foi calculada pela água gasosa e foi corrigida por uma energia livre de Gibbs de vaporização experimental (LIDE, 2003).



$$\Delta G_{\text{VAP}}^{\circ} = G_g^{\circ} - G_l^{\circ}$$

Os valores negativos de variação de energia livre de Gibbs indicam espontaneidade de todos os processos de troca aniônica. Nota-se também que todos os processos são exotérmicos ( $\Delta H < 0$ ), ou seja, essa troca aniônica acarreta uma diminuição de energia interna. Percebe-se também que somente as trocas aniônicas com fluoreto e com cloreto são favoráveis entropicamente.

**Tabela 10:** Estudo termodinâmico do processo de troca aniônica para o composto ZHN a 298,15 K e a 1 atm

	$\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	TΔS (kcal mol <sup>-1</sup> )
ZHN → ZHF	-7,64	-4,52	3,12
ZHN → ZHC	-9,55	-7,87	1,68
ZHN → ZHB	-7,55	-8,14	-0,59
ZHN → ZHI	-11,17	-12,48	-1,31
ZHN → ZHN	0,00	0,00	0,00

Trabalhos experimentais de troca aniônica com o composto ZHN mostram que todas as trocas com esses ânions são possíveis, porém alguns são retidos com maior facilidade (THOMAS, 2011). Thomas et al. mostrou por experimentos de difração de raio X por policristais que as trocas com os ânions cloretos e fluoretos apresentam modificações perceptíveis nas estruturas. O difratograma do precipitado formado com fluoreto mostrou picos alargados enquanto que o padrão de difração com cloreto se modificou, deslocando os picos do espaçamento basal para ângulos maiores, bem próximo ao parâmetro  $c$  do composto ZHC. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos precipitados obtidos mostraram que os nitratos não são totalmente removidos pelos fluoretos, devido a bandas de estiramento característicos de nitrato (THOMAS, 2011). Deve-se mencionar também que a temperatura e a duração dos experimentos de troca aniônica não foram reportadas nesse trabalho.

Aliando os resultados experimentais reportados por Thomas et al., percebe-se que, termodinamicamente, as reações de troca aniônica são favoráveis. Porém, um estudo de barreira de energia dos processos poderia prever a facilidade da entrada desses ânions na estrutura do ZHN. Thomas et al. discute justamente esse aspecto cinético nesse mesmo artigo, propondo que a dificuldade da entrada desses ânions está bastante relacionada à grande hidratação dos ânions. Infelizmente, o cálculo de barreira energética para esse tipo de processo se torna, no momento, impossível devido ao envolvimento de estado sólido com líquido. E outro problema em relação a esse sistema, é a alteração dos vetores de translação das células unitárias envolvidas no processo, sendo impossível a computação dessas variações no caminho de reação. As únicas variáveis possíveis no cálculo de caminho de reação são as coordenadas atômicas com os parâmetros de rede constantes.

### **5.18 – Estrutura de $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$ (ZHN-N)**

Por motivos de simplicidade, o composto  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2NH_3$  será designado com a sigla ZHN-N. Essa estrutura é descrita na literatura como uma modificação do composto ZHN (BENARD, 1995). Essa modificação consiste na substituição das moléculas de água coordenadas ao zinco tetraédrico pela molécula de amônia. Na Tabela 11 podem ser encontrados os valores simulados e experimentais dos parâmetros de rede da célula unitária do composto ZHN-N. A Figura 48 ilustra a estrutura da célula unitária reduzida de ZHN-N.

**Tabela 11:** Valores simulados e experimentais dos parâmetros de rede de ZHN-N

	ZHN-N		
	Simulado	Experimental	Erro relativo (%)
a (Å)	21,293	20,781	2,46
b (Å)	6,3443	6,2151	2,08
c (Å)	5,5167	5,4952	0,39
$\alpha$ (°)	89,08	90,00	1,02
$\beta$ (°)	92,90	92,24	0,71
$\gamma$ (°)	90,50	90,00	0,55

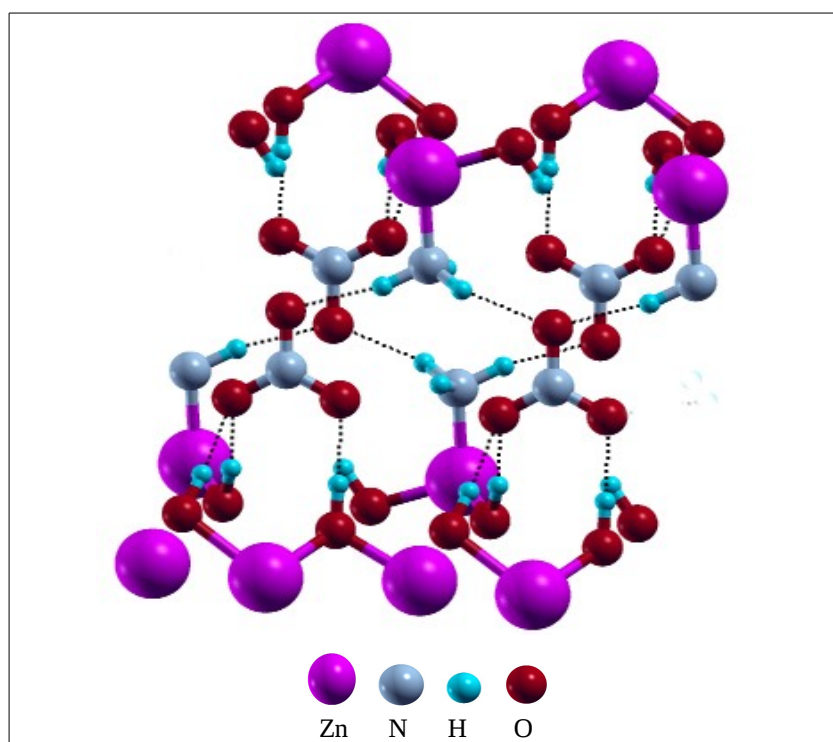


Figura 48: Ligações de hidrogênio do composto ZHN-N (linhas pontilhadas escuras)

A molécula de amônia do composto ZHN-N possui um comportamento similar ao da molécula de água presente no composto ZHN. Deve-se mencionar que um estudo de rotação das moléculas de amônia não foi necessário para esse composto a fim de se alcançar um ponto de mínimo de energia. Os ânions de nitrato estão perpendiculares em relação às lamelas e suas conformações possuem uma grande influência da molécula de amônia. Cada nitrato se permite

fazer cinco ligações de hidrogênio, sendo duas ligações com as moléculas de amônia e três ligações com as hidroxilas das lamelas. Pode-se notar também que o espaçamento basal do composto ZHN-N é maior em comparação com o do composto ZHN. Isso se deve simplesmente à molécula de amônia que possui um volume maior que a molécula de água. Nota-se também que o valor do ângulo  $\beta$  da célula unitária de ZHN-N é bem próximo ao valor do composto ZHN, mostrando que o modelo empregado nesse trabalho foi capaz de prever a estrutura substituída com amônia. Caso os valores dos ângulos fossem bastante diferentes, outros mínimos locais correspondentes a outros politipos poderiam ser alcançados. Isso acontece, por exemplo, com o composto d-ZHN que possui um politipismo diferente do composto hidratado ZHN e requer a construção de uma nova estrutura inicial. Como já foi informado na metodologia desse trabalho, todas as estruturas desidratadas e substituídas foram baseadas nas estruturas otimizadas de ZHC e ZHN. Logo, o modelo de ZHN foi incapaz de prever a estrutura experimental reportada de d-ZHN. Porém esse modelo pôde alcançar um ponto de mínimo correspondente a outro politipo.

Do ponto de vista teórico, pôde-se perceber até agora que os modelos de célula unitária reduzida empregados nesse trabalho foram excelentes para a previsão de estruturas com o mesmo politipo ou com pequenas variações dos ângulos da célula inicial do cálculo.

### 5.19 – Análise vibracional de ZHN-N

A Figura 49 ilustra o espectro de absorção na região do infravermelho do composto ZHN-N. As bandas de absorção na região de 540 a 970  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a deformação angular das ligações das hidroxilas das lamelas. A banda de absorção em 1026  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento simétrico do ânion nitrato. As bandas de absorção em 1298 e 1383  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento assimétrico dos ânions nitratos. Essas bandas de absorção dos nitratos sugerem também que os mesmos se encontram não coordenados na região interlamelar (simetria pontual  $D_{3h}$ ) e são bem próximos aos valores reportados de ZHN por Stählin et al (STÄHLIN, 1971). A banda de absorção em 1613  $\text{cm}^{-1}$  é assinalado como a deformação angular simétrica da molécula de amônia. A banda na região entre 3148 a 3740  $\text{cm}^{-1}$  corresponde aos estiramentos das moléculas de amônia e de hidroxilas. Esses valores de número de onda para os modos da molécula de amônia mostram que essa está coordenada ao zinco tetraédrico, devido aos desvios em relação aos números de onda dos modos da amônia no estado gasoso.

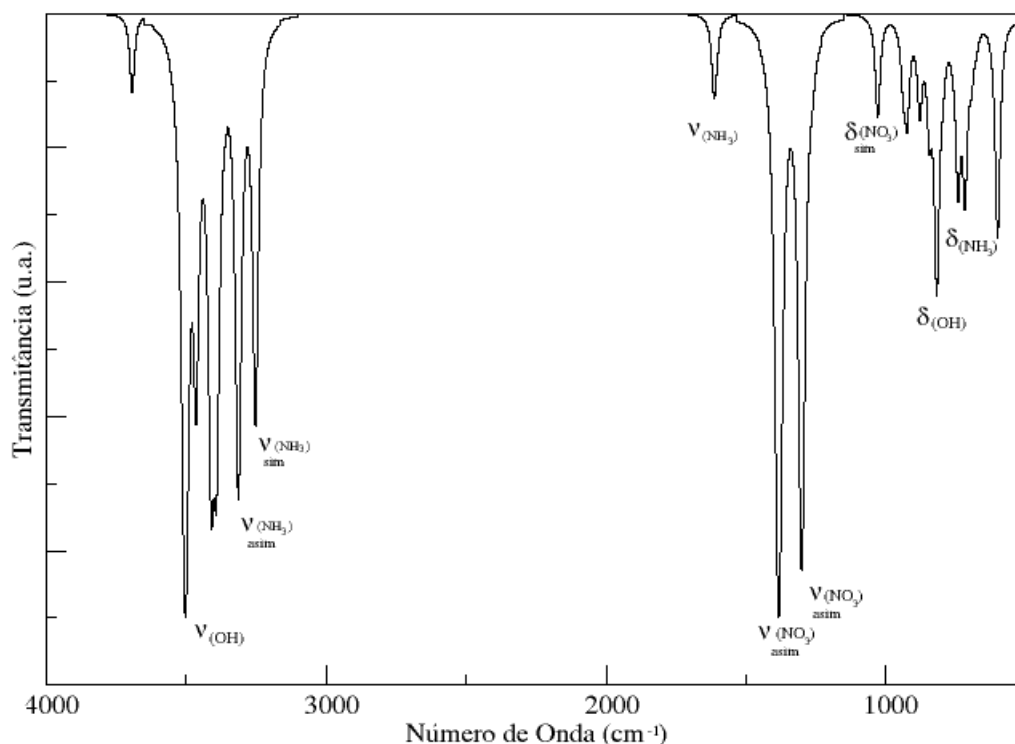


Figura 49: Espectro de absorção na região do infravermelho do composto ZHN-N

## 5.20 – Cálculos de transferência de densidade de carga do composto ZHN-N

Cálculos de diferença de densidade de carga foram executados para estudar as interações existentes no composto ZHN-N. Pela Figura 50, pode-se observar a interação dos ânions nitratos com as lamelas. Observa-se que os nitratos interagem fortemente com as hidroxilas das lamelas e com as moléculas de amônia coordenadas aos zínco tetraédricos. Diferentemente do composto ZHN-N, as hidroxilas possuem um grande papel, ao invés das moléculas de amônia, na conformação dos ânions nitratos. Para o composto ZHN, pôde-se observar que a molécula de água tem uma grande importância na conformação perpendicular dos ânions nitratos. Nota-se também que os hidrogênios da molécula de amônia não transferem carga com a mesma intensidade, diferente da molécula de água do composto ZHN, cujos hidrogênios transferem densidades de carga iguais.

Ambos os nitratos na região interlamelar são equivalentes do ponto de vista químico. Essa característica também está presente no composto ZHN. Esse cálculo também permite inferir que não há transferência de carga entre os nitratos, pois as densidades de cada nitrato foram

subtraídas individualmente da densidade total de ZHN-N. Vale ressaltar que esse estudo de interações na região interlamelar corrobora com a descrição estrutural (Figura 48) do composto ZHN-N.

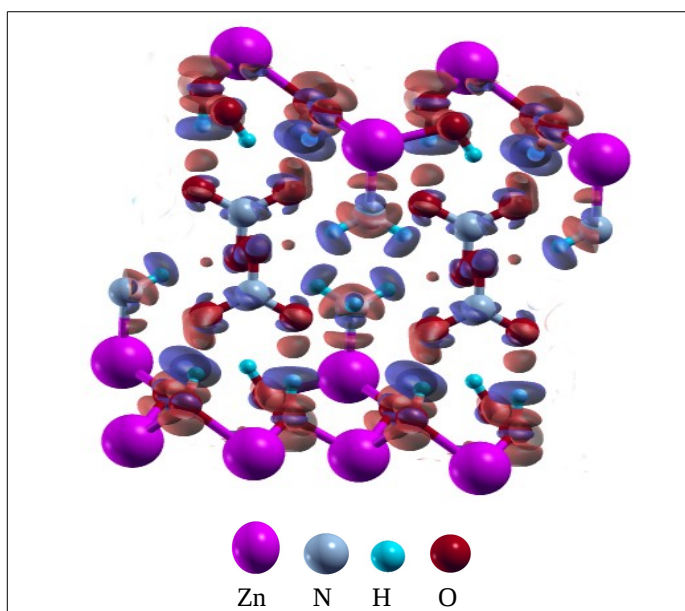


Figura 50: Diferença de densidade de carga do composto ZHN-N:  $\rho(\text{ZHN-N}) - \rho(\text{ZHN-N sem nitrato}) - \rho(\text{nitrato})$ . Corte de isosuperfície de 0,00175 elétrons/ Bohr<sup>3</sup>. Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.

Para fins de comparação, a Figura 51 apresenta as diferenças de densidade de carga do composto ZHN e ZHN-N com os mesmos cortes de isosuperfície. Pela Figura 51, nota-se pelo tamanho dos lóbulos vermelhos (aumento de densidade de carga) que os nitratos do composto ZHN recebem mais carga que os do composto ZHN-N. Essa figura também evidencia a relevância das interações das moléculas de água e amônia com os nitratos dos compostos, pois somente se consegue visualizar as transferências de carga das moléculas de água para os nitratos (ZHN) e das hidroxilas para os nitratos (ZHN-N).



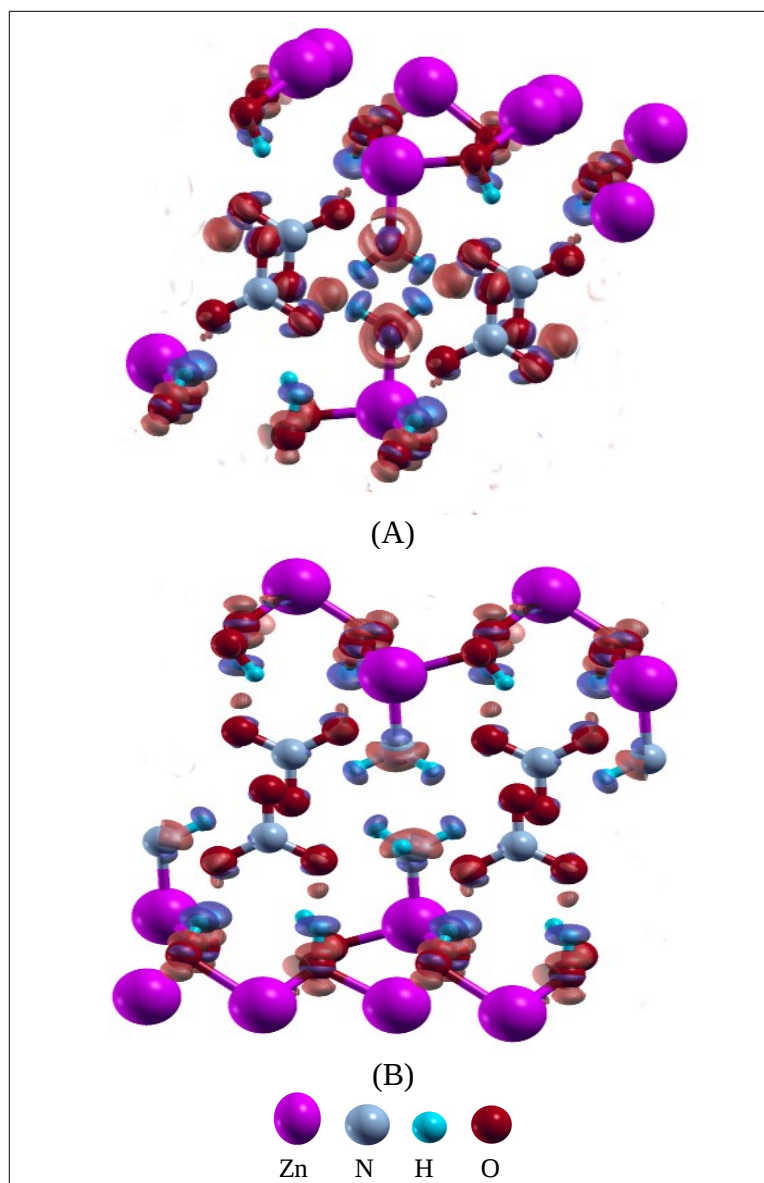
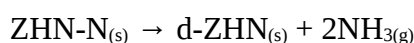


Figura 51: Diferenças de densidade de carga de (A) ZHN:  $\rho(\text{ZHN}) - \rho(\text{ZHN sem nitrato}) - \rho(\text{nitrato})$  e de (B) ZHN-N:  $\rho(\text{ZHN-N}) - \rho(\text{ZHN-N sem nitrato}) - \rho(\text{nitrato})$ . O corte de isosuperfície de ambas as figuras é de 0,003 elétrons/ Bohr<sup>3</sup>. Lóbulos vermelhos representam aumento de carga e lóbulos azuis representam diminuição de carga.

### **5.21 – Estudo termodinâmico da saída de molécula de amônia do composto ZHN-N**

Igualmente o composto ZHN, experimentos termogravimétricos do composto ZHN-N foram conduzidos para o estudo de sua estabilidade térmica do composto e as reações químicas ocorridas com o aumento de temperatura (BENARD, 1994). Para o composto ZHN, pôde ser observado que a saída das moléculas de água ocorre com o aparecimento de um pico endotérmico. Também é proposto no mesmo trabalho que os ânions nitratos da região interlamelar se coordenam com os zínco tetraédricos. Logo, é de se esperar que a retirada das moléculas de água do composto ZHN e a saída das moléculas de amônia do composto ZHN-N resultem na mesma estrutura: d-ZHN. Entretanto, Benard et al. reportou que esse fenômeno não ocorre para o composto ZHN-N. Com o aumento de temperatura, não há o aparecimento dos padrões de difração correspondentes do composto d-ZHN.

Com as frequências vibracionais e a energia de ponto zero (ZPE) em mãos, pôde-se calcular a energia livre de Gibbs do composto ZHN-N a diversas temperaturas e, dessa forma, prever a variação de energia livre de Gibbs do processo de saída das moléculas de amônia. O gráfico da Figura 52 foi construído a partir da seguinte reação química:



Na equação química acima, duas moléculas de amônia são retiradas da estrutura ZHN-N porque a estrutura utilizada nesse cálculo foi a reduzida. Caso a estrutura de célula unitária convencional fosse usada nessa equação química, então quatro moléculas de amônia deveriam ser contabilizadas no cálculo.

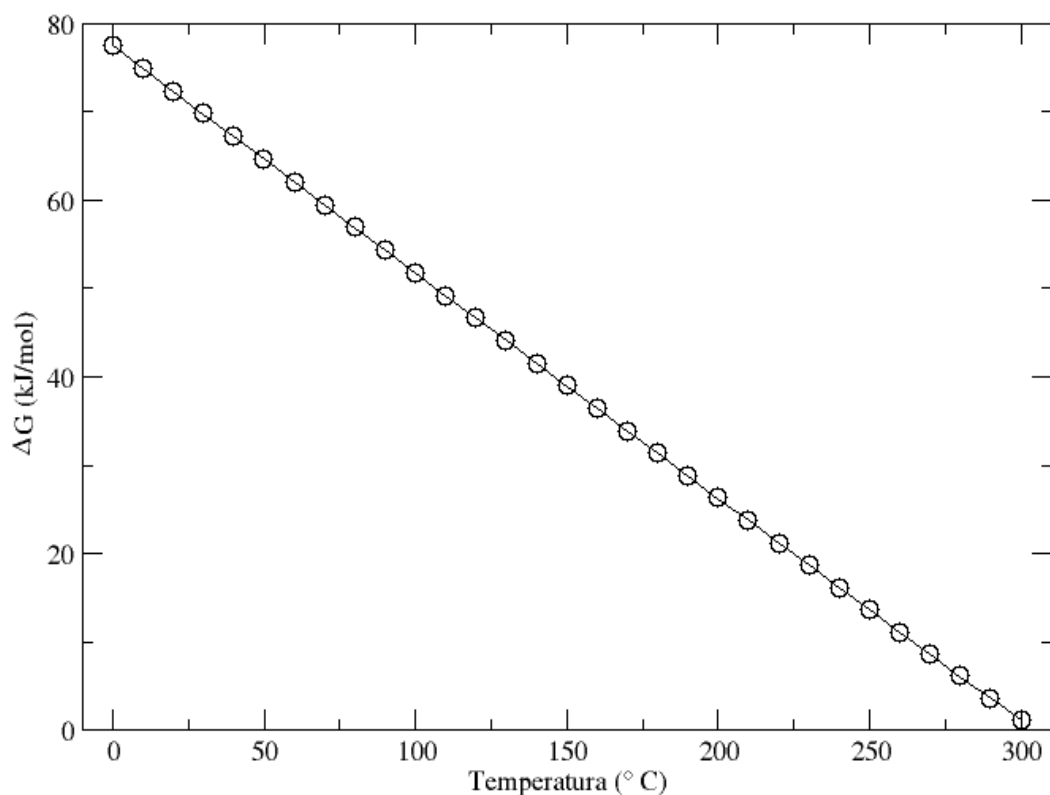


Figura 52: Gráfico de variação de energia livre de Gibbs do processo da saída de amônia de ZHN-N em relação a temperatura em graus celsius a 1 atm.

Pode-se observar pela Figura 52 que a variação de energia livre de Gibbs desse processo não se torna negativo em nenhum valor de temperatura no intervalo de 0 a 300 °C. Logo, esse processo não se torna espontâneo nessa faixa de temperatura. Esse resultado corrobora com as observações experimentais publicadas por Benard et al. Nota-se então que a estrutura d-ZHN não pode ser obtida pelo tratamento térmico do composto ZHN-N, devido à termodinâmica da reação. Observa-se também que, nessa faixa de temperatura, outros processos são termodinamicamente favoráveis, como por exemplo a formação de uma nova fase a qual foi reportada por Benard et al.

Percebe-se também pela Figura 52, a dependência linear entre a variação de energia livre de Gibbs e a temperatura que mostra justamente que as variações de entalpia e de entropia do processo são praticamente constantes, como pode ser visto na escala utilizada do eixo de  $\Delta(\Delta G)/\Delta T$  na Figura 53. A Figura 53 também mostra a maximização da entropia do sistema,

pois os valores do gráfico são negativos, e que, com o aumento da temperatura, a variação de entropia tende a diminuir.

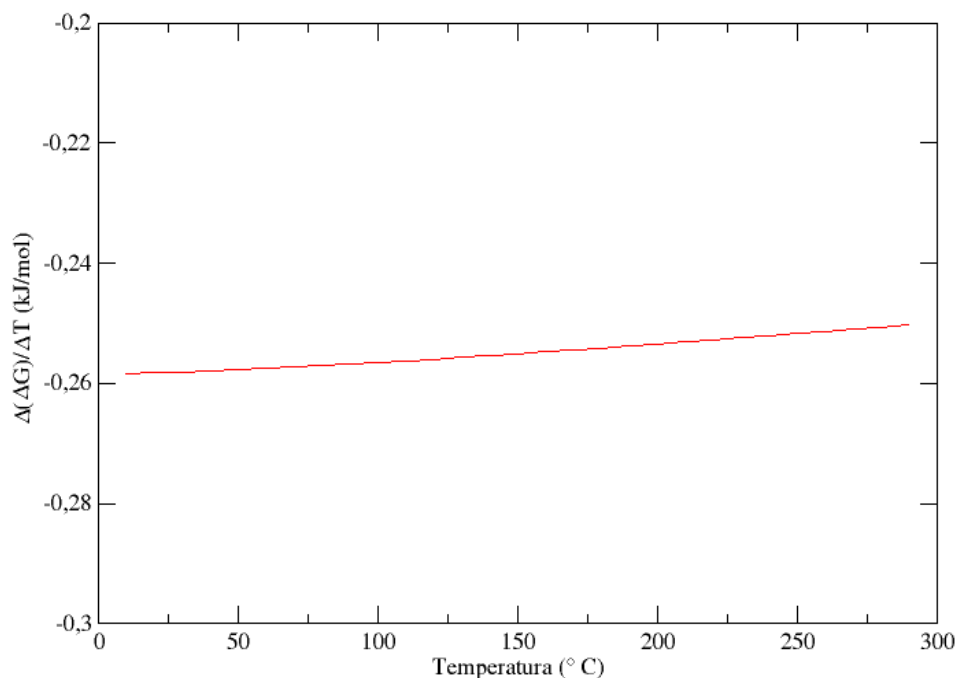


Figura 53: Gráfico da diferença da variação de energia livre de Gibbs da saída de amônia do composto ZHN-N em relação à temperatura ( $\Delta T = 10$ )

## 6 – Conclusões e perspectivas futuras

Os compostos tipo hidrotalcitas e os hidroxissais compartilham de muitas aplicações, sejam elas catalíticas ou estruturais. Devido a sua natureza lamelar, muitas moléculas ou até mesmo complexos carregados negativamente são intercalados na região interlamelar a fim de aperfeiçoar suas funcionalidades ou retirar certos efeitos indesejáveis. Sabe-se também que a simulação computacional é uma excelente ferramenta para a previsão de propriedades de compostos. Porém, até o exato momento nenhum trabalho teórico foi conduzido para os hidroxissais, sendo esse o primeiro.

Ainda que as simulações computacionais se mostrem uma ótima ferramenta, elas devem possuir um baixo custo computacional para viabilizar suas execuções. Nesse trabalho, foi empregado um modelo teórico elaborado no grupo GFQSI que reduz o volume das células

unitárias, minimizando conseqüentemente os custos computacionais. Esse modelo de redução já foi testado para os compostos tipo hidrotalcita com os cátions  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Al^{3+}$  e se mostrou bastante adequado para tais compostos. A principal diferença entre os compostos tipo hidrotalcita e os hidroxissais do tipo II é o aparecimento de sítios tetraédricos, modificando significativamente as interações da região interlamelar. Devido a essa característica estrutural, foi necessário executar testes criteriosos para a validação desse modelo de redução nesses hidroxissais. As células unitárias dos compostos ZHC e ZHN foram reduzidas mantendo os seus politipos característicos e suas otimizações de geometria previram parâmetros de redes e posições atômicas bem próximas dos valores experimentais. As frequências calculadas e os difratogramas por policristais simulados também mostraram bastante concordância com os valores experimentais.

Pôde-se concluir então que a metodologia empregada nesse trabalho se mostrou bastante adequada para a simulação desses hidroxissais IIa e IIb. Os compostos do tipo I são semelhantes aos compostos tipo hidrotalcita e, como já foi dito anteriormente, essa metodologia já foi testada para alguns hidróxidos duplos lamelares. Logo, não seria incondicente afirmar que essa metodologia poderia ser válida também para os hidroxissais do tipo I. Vale ressaltar também que além de vários resultados inéditos, esse trabalho também possibilitou elaborar uma metodologia sistemática para a simulação de outros variantes de hidroxissais.

As estruturas desidratadas iniciais foram construídas a partir das estruturas hidratadas otimizadas e foram otimizadas com os mesmos critérios. O gráfico de variação de energia livre de Gibbs do processo de desidratação do composto ZHC em função da temperatura indica que a estrutura desidratada prevista seja a obtida pelo processo de calcinação, pois a temperatura correspondente a espontaneidade termodinâmica se encontra de acordo com os valores de temperatura de perda de massa experimentais. A estrutura desidratada d-ZHN simulada não possui o mesmo politipo de sua respectiva estrutura experimental e a temperatura de desidratação não pôde ser prevista por essa estrutura, porém esse fato não invalida a simulação porque essa estrutura prevista corresponde a um mínimo local, devido à ausência de frequências imaginárias. Pode-se inferir então que o modelo é adequado para a previsão de estruturas com o mesmo politipo, ou seja, com valores de ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  próximos. Os comprimentos das células unitárias não tiveram grande influência na otimização de geometria, visto que várias estruturas estudadas possuem valores de a, b e c bastante distintos e essas foram montadas pelas estruturas ZHC e ZHN otimizadas. Os resultados do

composto ZHN-N mostram também que a substituição de moléculas nessas estruturas pode ser simulada pelo modelo proposto.

Em termos estruturais, percebe-se que as interações presentes nos compostos do tipo IIa dependem fortemente da eletronegatividade dos ânions coordenados aos zínco tetraédricos. Para o ânion fluoreto, as interações entre a molécula de água e as hidroxilas das lamelas se tornam bastante intensas, ocorrendo uma grande transferência de carga. Os ânions cloreto e brometo também apresentam as mesmas interações, porém com intensidades diferentes. O composto com ânion iodeto ZHI apresenta interações diferentes devido a orientação da molécula de água, a qual recebe carga somente de uma hidroxila. No composto ZHN, os ânions nitratos interagem com as hidroxilas e mais fortemente com as moléculas de água coordenadas aos zínco tetraédricos, mostrando que as moléculas de água possuem um papel fundamental na conformação dos nitratos. O mesmo pôde ser observado no composto ZHN-N, pois a geometria piramidal das moléculas de amônia orienta mais facilmente os nitratos. O composto ZHN requisitou um estudo preliminar da orientação das moléculas de água, entretanto o composto ZHN-N não necessitou o mesmo estudo de rotação para as moléculas de amônia.

Os valores das variações de entalpia, energia livre de Gibbs e de TS puderam ser calculadas para as trocas aniônicas dos compostos ZHC e de ZHN com os ânions fluoreto, brometo, iodeto e cloreto, no caso de ZHN. Como já foi mencionado, os experimentos de troca aniônica do composto ZHC foram conduzidos somente com os ânions carbonato e sulfato. Os resultados obtidos aqui mostraram que os ânions cloretos somente são trocados pelos iodetos e essas são isoestruturais. A simulação das trocas aniônicas do composto ZHN mostrou que os nitratos são retirados da região interlamelar e uma molécula de água assume seus lugares, enquanto a segunda molécula de água é liberada do bulk. Essas trocas aniônicas já foram conduzidas experimentalmente (THOMAS, 2011) e foi reportado que esses ânions são removidos das soluções. Entretanto, as estruturas dos produtos obtidos não foram refinadas, mostrando mais uma vez o grande auxílio da simulação computacional para a interpretação de dados experimentais. Uma sequência de seletividade de retenção de ânion também foi construída experimentalmente (THOMAS, 2011). Porém, para a simulação dessa seletividade, seria necessário um cálculo de barreira energética desses processos, o qual seria impossível momentaneamente, devido ao envolvimento de dois estados físicos distintos (estado líquido e sólido) nessas trocas.

Os resultados apresentados também poderão ser úteis para outras simulações computacionais e, até mesmo, para outros trabalhos experimentais, visto que, até esse exato

momento, nenhuma simulação computacional direcionada aos hidroxissais foi feita e algumas estruturas obtidas aqui ainda não foram refinadas.

## 7 – Referências

ARIZAGA, G. G. C. Intercalation studies of zinc hydroxide chloride: ammonia and amino acids, *Journal of Solid State Chemistry* 185 (2012) 150–155

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: synthesis, properties and potential applications, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1143-1162

ARIZAGA, G. G. C.; MANGRICH, A. S.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; WYPYCH, F. Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn–Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids, *Journal of Colloid and Interface Science* 320 (2008) 168–176

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.

AUFFREDIC, J. P.; LOUËR, D. Etude thermodynamique de la décomposition thermique des hydroxynitrates de zinc, *J. Solid State Chem.*, 46 (1983) 245

AUFFREDIC, J. P.; LOUËR, D.; BONJOUR, E.; LAGNIER, R. Heat capacity of three zinc hydroxide nitrates in the range 5 to 300 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 1978, 10, 1077-1081

BEDIOUI, F. Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts—an overview. *Coord. Chem. Rev.* 1995, 144, 39–68.

BENARD, P.; AUFFREDIC, J. P.; LOUËR, D. A study of the thermal decomposition of ammine zinc hydroxide nitrates, *Thermochimica Acta*, 232 (1994) 65-76

BENARD, P.; AUFFREDIC, J. P.; LOUËR, D. An X-ray powder diffraction study of amine zinc hydroxide nitrate, *Powder Diffraction*, 1995, 10, pp 20-24. doi:10.1017/S0885715600014251.

BISWICK, T.; JONES, W.; PACU, A.; SERWICKA, E.; PODOBINSKI, J. The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  and  $ZnOHNO_3 \cdot H_2O$ , *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1171–1179

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

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory, resumo publicado na revista da Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Editora Livraria da Física, Juiz de Fora 2002

CARLINO, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 73-94.

CHOUILLET, C.; KRAFFT, J. M.; LOUIS, C., LAURON-PERNOT, H. Characterization of zinc hydroxynitrates by diffuse reflectance infrared spectroscopy – structural modifications during thermal treatment, *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 505–511

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and transesterification of vegetable oils, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2140-2143

COSTA, D. G. “Estudo Teórico de Hidróxidos Lamelares com Potencial Aplicação Tecnológica e Ambiental”, Tese (Doutorado em Química) UFJF, 2011

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  $\text{Cl}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  counteranions, *Phys. Chem. B* 2011, 115, 3531–3537

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; DINIZ, R.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A. Structural model proposition and thermodynamical and vibrational analysis of hydrotalcite-like compounds by DFT calculations, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 14133–14140

CURSINO, A. C. T.; MANGRICH A. S. M; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; MATTOSO N.; WYPYCH, F. Effect of confinement of anionic organic ultraviolet ray absorbers into two-dimensional zinc hydroxide nitrate galleries, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 22, No. 6, 1183-1191, 2011.

CURSINO, A. C. T.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; WYPYCH, F. Intercalation of anionic organic ultraviolet ray absorbers into layered zinc hydroxide nitrate, *Journal of Colloid and Interface Science* 347 (2010) 49–55



DEMEL, J.; KUBÁT, P.; JIRKA, I.; KOVÁR P.; POSPISIL, M.; LANG, K. Inorganic – Organic Hybrid Materials: layered zinc hydroxide salts with intercalated porphyrin sensitizers, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 16321–16328

GARCIA-MARTINEZ, O.; VILA, E.; MARTIN DE VIDALES, J. L.; ROJAS, R. M.; PETROV, K. On the thermal decomposition of the zinc (II) hydroxide chlorides  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  and  $\beta$ -Zn(OH)Cl, *Journal of Materials Science* 29 (1994) 5429 5434

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R. et al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials; *J. Phys. Condes. Mater.*; v. 21; p. 395502-395521; 2009 <http://www.quantum-espresso.org>

GRAUER, P.; SCHINDLER, P. Die Löslichkeitskonstanten der Zinkhydroxidchloride - Ein Beitrag zur Kenntnis der Korrosionsprodukte des Zinks, *Corrosion Science*, 1972, Vol. 12, pp. 405 - 414.

GROVES, J. T. High-valent iron in chemical and biological oxidations. *J. Inorg. Biochem.* 2006, 100 (4), 434–447.

HAWTHORNE, F. C.; SOKOLOVA, E. Simonkolleite,  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , a decorated interrupted-sheet structure of the form  $[M\phi_2]_4$  *The Canadian Mineralogist*, Vol. 40, pp. 939-946 (2002)

HEAD, J. D.; ZERNER, M. C. A Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno optimization procedure for molecular geometries, *Chemical Physics Letters*, Volume 122, Issue 3, 1985, 264 – 270

HOFFMAN, J. W.; LAUDER, I. Basic zinc chlorides, *Australian J. Chem.*, 21 (1968) 1439-1443

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*; v. 136 n. 3b p. b864-&, 1964.

HONGO, T.; IEMURA, T.; SATOKAWA, S.; YAMAZAKI, A. Chromate adsorption and pH buffering capacity of zinc hydroxy salts, *Applied Clay Science* 48 (2010) 455-459

ISHIKAWA, T.; MATSUMOTO, K.; KANDORI, K.; NAKAYAMA, T. Synthesis of layered zinc hydroxide chlorides in the presence of Al(III), *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1110-1118

ISHIKAWA, T.; MATSUMOTO, K.; KANDORI, K.; NAKAYAMA, T. Anion-exchange and thermal change of layered zinc hydroxides formed in the presence of Al(III), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 293 (2007) 135–145

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*; v. 140 n. 4a p. 1133-&, 1965.

KOKALJ, A.; CAUSA, M. XCrySDen: (X-window) CRYstaline Structures and DENsities, 2003. Disponível no endereço: <http://www.xcrysden.org>

KOZAWA, T.; ONDA, A.; YANAGISAWA, K.; KISHI, A.; MASUDA, Y. Effect of water vapor on the thermal decomposition process of zinc hydroxide chloride and crystal growth of zinc oxide, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 589–596.

LI, Y.; ZOU, Y.; HOU, Y. Synthesis and characterization of simonkolleite nanodisks and their conversion into ZnO nanostructures, *Cryst. Res. Technol.*, 46, No. 3, 305-308 (2011)

LI, P.; XU, Z. P.; HAMPTON, M. A.; VU, D. T.; HUANG, L.; RUDOLPH, V.; NGUYEN, A. V. Control preparation of zinc hydroxide nitrate nanocrystals and examination of the chemical and structural stability, *The Journal of Physical Chemistry*, 2012, 116, 10325-10332

LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 84, 2003-2004

LISBOA, F. S.; GARDOLINSKI, J. F. E. C.; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. Layered Metal Laurates as Active Catalysts in the Methyl/Ethyl Esterification Reactions of Lauric Acid, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 23, No. 1, 46-56, 2012

LOUËR, P. M.; LOUËR, D., GRANDJEAN, D. Etude structurale des hydroxynitrates de Nickel et de Zinc. I. classification structurale, *Acta Crystallogr.*, B Struct. Sci. 29 (1973) 1696

MAHMOUDIAN, M. R.; BASIRUM, W. J.; ALIAS, Y. , EBALDI, M. Facile fabrication of Zn/Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O flower-like nanostructure on the surface of Zn coated with poly (N-methyl pyrrole), *Applied Surface Science* 257 (2011) 10539–10544

MAKOV, G.; PAYNE, M. C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations, *Phys. Rev. B.*, v. 51, n. 7, p. 4014, 1995

MARANGONI, R.; MIKOWSKI, A.; WYPYCH, F. Effect of adsorbed/intercalated anionic dyes into the mechanical properties of PVA: layered zinc hydroxide nitrate nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science* 351 (2010) 384–391.

- MORIOKA, H.; TAGAYA, H.; KARASU, M.; KADOKAWA, J.; CHIBA, K. Effects of Zinc on the new preparation method of hydroxy double salts, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 4211 - 4216
- NOWACKI, W.; SILVERMAN, J. N. Die Kristallstruktur von Zinkhydroxychlorid II.  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 1H_2O$ , *Z. Kristallogr.* 115, (1961) 21-51.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865
- RASINES, I.; SETIÉN, J. I. M. Thermal analysis of  $\beta$ - $Co_2(OH)_3Cl$  and  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , *Thermochimica Acta*, 37 (1980) 239-246
- RAMESH, T. N. Observation of polytypism among the hydroxysalts of Ni(II) and Co(II), *Inorganic Chemistry Communications* 12 (2009) 832–834
- RAYÓN, E.; CEMBRERO, J.; MARÍ, B. Electrochromic switching of electrodeposited ZnO +  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  films, *Materials Letters* 65 (2011) 3424–3426
- ROJAS, R. M.; KOVACHEVA, D.; PETROV, K. Synthesis and cation distribution of the spinel cobaltites  $Cu_xM_yCo_{3-(x+y)}O_4$  (M = Ni, Zn) obtained by pyrolysis of layered hydroxide nitrate solid solutions, *Chem. Mater* 11 (1999), 3263-3267.
- SHISHIDO, T.; YAMAMOTO, M.; LI, D.; TIAN, Y.; MORIOKA, H.; HONDA, M.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation, *Appl. Catal., A Gen.* 303 (2006) 62
- SRIVASTAVA, O. K.; SECCO, E. A. Studies on metal hydroxy compounds. II. Infrared spectra of zinc derivatives  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -ZnOHCl, ZnOHF,  $Zn_5(OH)_8Cl_2$  and  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  *Canadian Journal of Chemistry*. Volume 45, 585 (1967)
- SRIVASTAVA, O. K.; SECCO, E. A. Studies on metal hydroxy compounds. I. Thermal analysis of zinc derivatives  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub>,  $\beta$ -ZnOHCl, ZnOHF and  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , *Canadian Journal of Chemistry*. Volume 45, 579 (1967)
- STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate,  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , *Acta Crystallogr.*, B 26 (1970) 860
- STÄHLIN, W.; OSWALD, H. R. The infrared spectrum and thermal analysis of zinc hydroxide nitrate, *Journal of solid state chemistry* 2, 252-255 (1971)

TAGAYA H.; SATO, S.; MORIOKA, H.; KADOKAWA, J.; KARASU, M.; CHIBA, K. Preferential intercalation of isomers of naphthalenecarboxylate ions into the interlayer of layered hydroxides, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1431-1433.

TANAKA, H.; FUJIOKA, A.; FUTOYA, A.; KANDORI, K.; ISHIKAWA, T. Synthesis and characterization of layered zinc hydrochlorides, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 2061–2066

TANAKA, H.; KANEDA, R.; FUJIOKA, A.; KANDORI, K.; ISHIKAWA, T. Synthesis and adsorption property of zinc rust of zinc hydroxynitrate, *Advanced Powder Technology* 21 (2010) 169–174

THOMAS, N.; RAJAMATHI, M. Near 100% selectivity in anion exchange reactions of layered zinc hydroxide nitrate, *Journal of Colloid and Interface Science* 362 (2011) 493–496

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review B*; v. 41 n. 11 p. 7892-7895, 1990.

WANG, Z. L.; Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *Journal of Physics: Condensated Matter* 16 (2004) 829 - 858

WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S.; MACHADO, G. S. Selective oxidation catalysts obtained by the immobilization of iron (III) porphyrins on layered hydroxide salts, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Second Edition, 2012, 1-17.

ZHANG, W.; YANAGISAWA, K. Hydrothermal synthesis of zinc hydroxide chloride sheets and their conversion to ZnO, *Chem. Mater.* 2007, 19, 2329-2334

ZIEBA, A.; PACULA, A.; SERWICKA, E. M.; DRELINKIEWICZ, A. Transesterification of triglycerides with methanol over thermally treated  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  salt, *Fuel* 89 (2010) 1961–1972

<http://www.ccdc.cam.ac.uk>