

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

Ana Carolina Ferreira Hammes

**Investigação de interações de moléculas de água e íons em materiais
lamelares contendo ferricianeto**

Juiz de Fora
2024

Ana Carolina Ferreira Hammes

**Investigação de interações de moléculas de água e íons em materiais
lamelares contendo ferricianeto**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão

**Juiz de Fora
2024**

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

Ferreira Hammes, Ana Carolina.

Investigação de interações de moléculas de água e íons em materiais lamelares contendo ferricianeto / Ana Carolina Ferreira Hammes. -- 2024.

81 f.

Orientador: Alexandre Amaral Leitão

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. HDL. 2. HSL. 3. Teoria do Funcional da Densidade. 4. Ferricianeto. 5. Troca iônica. I. Amaral Leitão, Alexandre, orient. II. Título.

Ana Carolina Ferreira Hammes

Investigação das interações de moléculas de água e íons em materiais lamelares contendo ferricianeto

Dissertação
apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em
Química
da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Mestre em
Química. Área de
concentração: Química.

Aprovada em 17 de julho de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Alexandre Cuin

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 09/07/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Cuin, Professor(a)**, em 17/07/2024, às 11:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Glauco Favilla Bauerfeldt, Usuário Externo**, em 17/07/2024, às 11:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Amaral Leitao, Professor(a)**, em 17/07/2024, às 11:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1853950** e o código CRC **FFFFB4A3**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Cesar e Vivian, a minha irmã Ana Beatriz e ao meu irmão Carlos Eduardo, sem o apoio de cada um de vocês eu não chegaria até aqui!

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Juiz de Fora, pelo espaço e oportunidade.

À CAPES, pelo auxílio financeiro e ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais e suporte.

Ao Prof. Dr. Alexandre Amaral Leitão, pelo apoio, orientação, dedicação, paciência e oportunidade de fazer parte do grupo de físico-química de sólidos e interfaces (GFQSI).

Ao Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces, em especial à Amanda, Isabelle e Márcio, por toda a contribuição, amizade, empatia, paciência e apoio.

À minha amiga, Julliana, por todas as palavras de incentivo, apoio e empatia que teve por mim ao longo desses anos na vida acadêmica.

À melhor amiga de toda a minha vida, Thaíssa, por sempre acreditar em mim mesmo quando eu não o fazia, por sempre estar presente quando preciso. Por nossas risadas compartilhadas que tiraram toda a ansiedade que tinha em mim nos momentos mais difíceis.

Ao meu pai, Ailton Cesar, por proporcionar o melhor que ele podia para me dar a base que me permitiu chegar até aqui. Mesmo que já não esteja mais comigo, você faz parte de cada conquista minha.

À minha mãe, Vivian, que sempre me deu palavras de conforto e força que fizeram cada dia ser um pouco mais fácil. Sua presença me fez chegar até onde estou e cada passo que dou é graças a determinação que me ensinou a ter.

Aos meus irmãos, Ana Beatriz e Carlos Eduardo, pelo apoio, dedicação e amor incondicional. Por me proteger e incentivar sempre que me sentia incapaz, sem vocês nada disso seria possível.

À minha família, meu mais sincero agradecimento por acreditarem no meu potencial e nos meus sonhos.

À minha tia e madrinha, Lea, que me fez acreditar que tudo é possível e por ter feito a diferença mesmo sem saber.

Às minhas avós, Lúcia e Joanna, que dedicaram seu amor a mim de todo o coração e mostraram todos os dias que acreditavam em cada escolha minha.

Aos meus amigos, em especial ao Guilherme, por fazer meus dias mais felizes e por acreditar no meu potencial a cada escolha que fiz.

À Amora e ao Koda, por tornarem minha vida mais leve, por fazerem cada minuto meu aqui valer à pena.

RESUMO

O ferricianeto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, é classificado como o complexo cianometálico mais estável frente aos demais cianetos de ferro, sendo este o principal complexo gerado nos efluentes da mineração aurífera. Ao descartar de forma inadequada seus efluentes, a mineração se torna uma das principais responsáveis pela degradação ou alteração da qualidade da água. A toxicidade deste complexo é um ponto relevante, dado que quando exposto à luz solar este sofre fotodecomposição liberando CN^- livre, sendo extremamente prejudicial a saúde. Este fato evidencia a necessidade de se retirar o ferricianeto dos efluentes gerados pela mineração aurífera. Com este objetivo, o presente trabalho visa estudar a possibilidade de utilizar compostos lamelares para a captura deste complexo, em especial os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e hidroxissais lamelares (HSL), por meio da avaliação da estabilidade estrutural de ferricianeto em materiais lamelares através de cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Análises baseadas na estrutura eletrônica como estrutura de bandas, densidade de estados projetada, diferença de densidade de cargas e cargas de Bader foram realizados com o objetivo de avaliar as propriedades eletrônicas dos dois materiais e auxiliar na predição das possíveis interações que ocorrem entre lamela e complexo, indicando assim se há intercalação deste. Os cálculos de fônons foram feitos a fim de analisar termodinamicamente a desidratação e troca iônica nos materiais formados. Para os cálculos, foi aplicado o funcional do tipo PBE-GGA, bases de ondas planas, condições de contorno periódicas e os pseudopotenciais foram do tipo Vanderbilt-Ultrasoft. Foi possível observar, a partir dos cálculos de estrutura eletrônica, a existência de interações significativas entre o complexo e a lamela em cada um dos materiais, indicando, assim, que ocorre a intercalação do ferricianeto tanto no HDL quanto no HSL. Em ambos materiais, o ferricianeto apresentou comportamento de uma base de Lewis, enquanto as hidroxilas da lamela agem como um ácido, recebendo densidade eletrônica do complexo. A combinação da análise termodinâmica e comparação de espaçamento basal com resultados experimentais permitiram definir as estruturas mais estáveis para o HSL e HDL hidratados, $\text{Zn}-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}-\text{Al}-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6].7\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Estes materiais são estáveis em temperatura ambiente preservando sua forma hidratada. Ademais, os cálculos que avaliaram a possibilidade de troca iônica indicaram que para ambos os materiais este processo

ocorre de forma espontânea. Este estudo sugeriu, então, que a remoção do íon ferricianeto por HDL ou HSL de águas residuais é viável.

Palavras-chave: HDL; HSL; DFT; troca iônica; ferricianeto.

ABSTRACT

Ferricyanide, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, is considered as the most stable cyanometallic complex among iron cyanides, making it the predominant complex found in effluents from gold mining operations. Improper disposal of effluents by mining operations is the major contributor to the degradation or alteration of water quality. The toxicity of this complex is a major concern, since as exposure to sunlight causes it to undergo photodecomposition, releasing CN^- , which is extremely harmful to health. This fact highlights the need to withdraw ferricyanide from effluents. To explore the potential of lamellar compounds, especially layered double hydroxides (LDH) and layered hydroxide salts (LHS), in capturing ferricyanide, ab initio calculations based on Density Functional Theory (DFT) with periodic boundary conditions and plane waves basis set were conducted. For all calculations, the GGA-PBE functional and Ultrasoft-Vanderbilt pseudopotentials were used. Analyses based on electronic structure, including band structure, project density of states (pDOS), charge density difference, and Bader charges were used to evaluate the electronic properties of the two materials. These analyses help predicting the possible interactions between lamella and complex, thereby indicating whether intercalation occurs. Phonon calculations were employed in order to thermodynamically analyze dehydration and ion exchange on the materials. Significant interactions between the complex and the lamella in both materials were observed, indicating that ferricyanide intercalation occurs in both LDH and LHS. In both materials, ferricyanide exhibited Lewis base behavior, while the hydroxyl species or groups of the lamellae acted as Lewis acid by receiving electron density from the complex. The combination of thermodynamic analysis and comparison of basal spacing with experimental results enabled us to define the most stable structures for hydrated HSL and HDL: $\text{Zn}-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg-Al}-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, respectively. These materials are stable at room temperature preserving its hydrated form. Furthermore, calculations evaluating the potential for ion exchange indicated that this process occurs spontaneously in both materials. This study suggests that removing ferricyanide ions using LDH or LHS from wastewater is feasible.

Keywords: LDH; LHS; DFT; ion exchange; ferricyanide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de um composto lamelar.....	18
Figura 2 – Representação esquemática de uma estrutura de uma hidrotalcita típica.....	20
Figura 3 – Representação da estrutura de um hidroxissal do tipo I.....	21
Figura 4 – Representação da estrutura de um hidroxissal do tipo II.....	22
Figura 5 – Estrutura otimizada do HDL (Mg-Al-[Fe ^{III} (CN) ₆]).....	43
Figura 6 – Estrutura otimizada do HSL (Zn-[Fe ^{III} (CN) ₆]).....	44
Figura 7 – Enumeração dos íons cianeto no complexo inserido no espaço interlamelar do HDL.....	45
Figura 8 – Enumeração dos íons cianeto em cada um dos complexos inseridos no espaço interlamelar do HSL.....	46
Figura 9 – Difractogramas de raios X simulados para os sistemas Mg-Al-[Fe ^{III} (CN) ₆] e Mg-Al-Cl (A) e Zn-[Fe ^{III} (CN) ₆] e Zn-Cl (B).....	47
Figura 10 – Caminho $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow L \rightarrow H \rightarrow A L \rightarrow M K \rightarrow H$ na primeira zona de Brillouin para o Mg-Al-[Fe ^{III} (CN) ₆] (HEX).....	48
Figura 11 – Estrutura de bandas para o Mg-Al-[Fe ^{III} (CN) ₆].....	48
Figura 12 – Caminho $X \rightarrow \Gamma \rightarrow Y L \rightarrow \Gamma \rightarrow Z N \rightarrow \Gamma \rightarrow M R \rightarrow \Gamma$ na primeira zona de Brillouin para o Zn-[Fe ^{III} (CN) ₆] (TRI).....	49
Figura 13 – Estrutura de bandas para o Zn-[Fe ^{III} (CN) ₆].....	49
Figura 14 – Densidade de estados (DOS) ampliada perto do nível de Fermi (A) e densidade de estados projetada (pDOS) (B) para os átomos que constituem o Mg-Al-[Fe ^{III} (CN) ₆].....	50
Figura 15 – Diferença de densidade de carga entre o Mg-Al-[Fe ^{III} (CN) ₆] e os fragmentos que o compõem, lamela e [Fe ^{III} (CN) ₆] ³⁻	51
Figura 16 – Densidade de estados (DOS) (A) e densidade de estados projetada (pDOS) (B) para os átomos que constituem o Zn-[Fe ^{III} (CN) ₆].....	52
Figura 17 – Diferença de densidade de carga entre o Zn-[Fe ^{III} (CN) ₆] e os fragmentos que o compõem, lamela e [Fe ^{III} (CN) ₆] ³⁻	52
Figura 18 – Gráfico de espaçamento basal versus número de moléculas de H ₂ O para o HDL.....	55
Figura 19 – Gráfico de espaçamento basal versus número de moléculas de H ₂ O para o HSL..	

.....	56
Figura 20 – ΔG de hidratação para o HDL.....	57
Figura 21 – Estrutura otimizada do HDL hidratado ($Mg-Al-[Fe^{III}(CN)_6].7H_2O$).....	58
Figura 22 – ΔG de hidratação para o HSL.....	59
Figura 23 – Estrutura otimizada do HSL hidratado ($Zn-[Fe^{III}(CN)_6].3H_2O$).....	59
Figura 24 – Enumeração dos íons cianeto no complexo inserido no espaço interlamelar do HDL hidratado.....	60
Figura 25 – Distâncias entre zinco e íons cianeto.....	61
Figura 26 – Enumeração dos íons cianeto em cada um dos complexos inseridos no espaço interlamelar do HSL hidratado.....	62
Figura 27 – Substituição de CN^- por (A) OH^- da lamela onde a ligação é realizada pelo carbono, (B) OH^- da lamela onde a ligação é realizada pelo nitrogênio, (C) OH^- provindo da água e formação de HCN e (D) H_2O	64
Figura 28 – Substituição de CN^- por (A) OH^- da lamela onde a ligação é realizada pelo carbono, (B) OH^- da lamela onde a ligação é realizada pelo nitrogênio, (C) OH^- provindo da água e formação de HCN e (D) H_2O	65
Figura 29 – ΔG de desidratação para o HDL.....	66
Figura 30 – ΔG de desidratação para o HSL.....	67
Figura A.1 – ΔH de hidratação para o HDL.....	78
Figura A.2 – ΔS de hidratação para o HDL.....	78
Figura A.3 – ΔH de hidratação para o HSL.....	79
Figura A.4 – ΔS de hidratação para o HSL.....	79
Figura B.1 – ΔH de desidratação para o HDL.....	80
Figura B.2 – ΔS de desidratação para o HDL.....	80
Figura B.3 – ΔH de desidratação para o HSL.....	81
Figura B.4 – ΔS de desidratação para o HSL.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distâncias de ligação entre os cátions que compõem a lamela do HDL.....	44
Tabela 2 - Distâncias de ligação entre os íons cianeto e o ferro(III) do complexo.....	45
Tabela 3 - Distâncias de ligação entre os íons cianeto e o ferro(III) de cada complexo.....	46
Tabela 4 - Cargas de Bader médias dos átomos que compõem o HDL e somatório das cargas de Bader de cada átomo do sistema.....	53
Tabela 5 - Cargas de Bader médias dos átomos que compõem o HSL e somatório das cargas de Bader de cada átomo do sistema.....	54
Tabela 6 - Espaçamento basal experimental e simulado para o HDL e o HSL.....	55
Tabela 7 - Distâncias de ligação entre os íons cianeto e o ferro(III) do complexo.....	61
Tabela 8 - Distâncias de ligação entre os íons cianeto e o zinco(II).....	62
Tabela 9 - Distâncias de ligação entre os íons cianeto e o ferro(III) de cada complexo.....	63
Tabela 10 - Energias das estrutura otimizadas.....	64
Tabela 11 - Energias das estrutura otimizadas.....	65
Tabela 12 - Estudo termodinâmico da reação de troca iônica usando o Mg-Al-Cl e o Mg-Al-NO ₃ como precursores. A entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs foram calculados a 298,15 K (kJ/mol).....	68
Tabela 13 - Estudo termodinâmico da reação de troca iônica usando o Zn-Cl e o Zn-NO ₃ como precursores. A entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs foram calculados a 298,15 K (kJ/mol).....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HDL	Hidróxido duplo lamelar
HSL	Hidroxissal lamelar
DOS	Densidade de estados
pDOS	Densidade de estados projetada
DDC	Diferença de Densidade de Carga
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DFPT	Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade
TRI	Triclínico
HEX	Hexagonal
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
GLP	Licença pública geral
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
LSDA	Aproximação da Densidade Local de Spin
LDA	Aproximação da Densidade Local
Pwscf	<i>Plane-Waves Self Consistent Field</i>
XC	Troca e correlação
n-SCF	<i>non-Self Consistent Field</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
ZFS	Superfícies de Fluxo Zero
ZPE	Energia do Ponto Zero
PW91	Perdew-Wang

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof

US *Ultra-Soft*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	RECURSOS HÍDRICOS.....	16
1.1.1	Compostos lamelares.....	18
1.1.1.1	<i>Hidróxidos Duplos Lamelares.....</i>	19
1.1.1.2	<i>Hidroxissais Lamelares.....</i>	21
2	OBJETIVOS.....	24
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
3.1	SISTEMAS POLIELETRÔNICOS.....	25
3.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer.....	26
3.2	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	27
3.2.1	Aproximação de Densidade Local (LDA).....	31
3.2.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).....	31
3.3	CÁLCULO COM SPIN POLARIZADO.....	32
3.4	TEOREMA DE BLOCH.....	33
3.5	APROXIMAÇÃO DE PSEUDOPOTENCIAL.....	34
3.5.1	Pseudopotenciais <i>ultra-soft</i>.....	35
3.6	CÁLCULOS DE PÓS-PROCESSAMENTO.....	35
3.6.1	Densidade de estados e densidade de estados projetada.....	36
3.6.2	Diferença de densidade de carga.....	37
3.6.3	Cargas de bader.....	38
3.7	ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	38
4	METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1	ANÁLISE ESTRUTURAL.....	43
5.1.1	Difratograma de raios X.....	47
5.2	ANÁLISE ELETRÔNICA.....	47
5.3	ANÁLISE DE HIDRATAÇÃO.....	54
5.3.2	Energia de hidratação.....	56
5.3.2	Análise estrutural dos materiais hidratados.....	60
5.4	ANÁLISE DE ESTABILIDADE.....	63

5.5	TERMODINÂMICA DE DESIDRATAÇÃO.....	66
5.6	TROCA IÔNICA.....	67
5.6.1	Troca Iônica HDL.....	68
5.6.2	Troca Iônica HSL.....	69
6	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS.....	73
	ANEXO A – Energia de hidratação para o HDL e HSL.....	78
	ANEXO B – Termodinâmica de desidratação para o HDL e HSL.....	80

1 INTRODUÇÃO

Nessa sessão está descrita a contextualização do trabalho.

1.1 RECURSOS HÍDRICOS

Diversos fatores como crescimento populacional, expansão da industrialização, mudanças climáticas, necessidade de aumento da produção de alimentos, urbanização crescente e a poluição devido a várias atividades antropogênicas, afetam a gestão eficiente de recursos hídricos e a disponibilidade de água potável.¹⁻³ Os sete principais setores responsáveis pela utilização e poluição de mais de 70% da água doce do mundo são as indústrias alimentar, a têxtil, de produtos farmacêuticos, de energia, de produtos químicos, de mineração e a de manufatura.⁴ Tradicionalmente, a gestão de recursos hídricos é focada em satisfazer as necessidades humanas sem que haja as devidas preocupações com o meio ambiente, levando ao crescimento substancial da demanda hídrica, que tem como consequência a vulnerabilização destes recursos. Estudos afirmam que a demanda hídrica vem aumentando a uma taxa de 1% ao ano nas últimas 4 décadas e que a gestão ineficaz destes levará a escassez e má qualidade da água, prevendo que até o ano de 2050 uma a cada 4 pessoas se encontrará em um país com escassez de água doce.^{3,5}

O relatório mundial das nações unidas de 2023 sobre o desenvolvimento de recursos hídricos enfatiza a importância de uma gestão eficaz destes, onde um ponto de suma importância é a realização de tratamento e recuperação das chamadas águas residuais.⁵ O descarte inadequado das águas residuais causam impactos ao meio ambiente, à economia e à saúde humana de forma expressiva. Dada a gravidade do cenário atual, estudos acerca da degradação de contaminantes em efluentes vem se destacando.⁶⁻⁸

Como mencionado, a indústria da mineração é uma das principais responsáveis pela produção de águas residuais e efluentes com contaminantes, como, por exemplo, metais pesados e arsênio.⁹ Isso se dá pelas enormes quantidades de água contaminada geradas desde a extração até o processamento do mineral, onde o descarte inadequado afeta a qualidade das águas superficiais e subterrâneas levando a contaminação dos solos, diminuição da qualidade do ecossistema e qualidade do ar. Tais problemas vêm gerando uma grande preocupação. O uso, descarte e gestão ineficazes de água contaminada são os principais fatores a serem resolvidos por esta indústria.¹⁰

Inicialmente, a extração do ouro era realizada com o mercúrio em um processo denominado amalgamação. Este processo consiste na adição do mercúrio aos sedimentos que contém o ouro elementar, que juntos formam o amálgama. Um dos fatores de maior impacto ambiental ocorre durante a recuperação do ouro puro, pelo aquecimento do amálgama. Esse processo sublima o mercúrio na atmosfera, causando a contaminação do ar, solo e água, intoxicando, tanto quanto seres humanos quanto animais.¹¹

Inúmeras pesquisas foram realizadas para selecionar um substituto para o mercúrio e dois processos foram considerados promissores: a cianetação e a flotação de ouro.¹¹ A cianetação, em específico, se tornou a mais promissora técnica de recuperação de ouro sendo possível obter até cerca de 98% de ouro puro.¹¹ A cianetação, por motivos econômicos e técnicos, é, atualmente, a principal técnica hidrometalúrgica de recuperação de ouro utilizada no mundo inteiro. A razão disso se deve ao cianeto ser um dos poucos reagentes que possui a capacidade de formar um íon complexo bastante estável com o ouro ($[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$), mesmo quando este se encontra em concentrações mínimas, possibilitando assim a separação do ouro dos demais metais presentes.¹²

No entanto, com o passar do tempo, assim como no caso do mercúrio, pesquisas relataram a contaminação de solos e da água por cianeto a partir dos efluentes gerados na mineração aurífera.^{6,13,14} Esse processo produz efluentes que podem conter altos teores de cianeto livre que reagem com metais, levando a formação de diversos complexos cianometálicos que, dada a alta complexidade, dificultam o processo de tratamento de efluentes.^{12,15} O cianeto forma complexos estáveis com diversos cátions metálicos, incluindo o ferro, que se encontra presente em abundância no solos e minérios em que o ouro é extraído. Na mineração aurífera, observa-se a formação dos íon complexos denominados de ferrocianeto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, e ferricianeto, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. O íon complexo comumente encontrado é o ferricianeto por possuir maior estabilidade frente aos demais complexos, o que dificulta seu processamento.^{12,14-16}

Os compostos de cianeto com maior teor de toxicidade são o cianeto livre e aqueles que liberam o cianeto livre. O CN^- , quando em contato com o organismo de seres humanos e animais, distribui-se rapidamente afetando processos vitais ao bloquear o transporte de oxigênio.¹⁷ O ferricianeto, quando exposto a luz sofre fotodecomposição, liberando cianeto, sendo classificado como altamente tóxico para a saúde humana e para o meio ambiente.^{6,13} Conseqüentemente, torna-se importante a remoção deste complexo dos efluentes da

mineração aurífera como forma de prevenção.^{6,15}

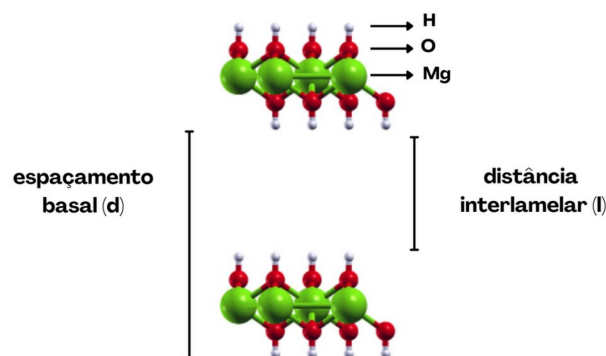
Desta forma, o estudo de novas tecnologias voltadas à remoção de poluentes da água é de extrema importância, e nesse sentido, compostos lamelares tem se destacado como um método alternativo de tratamento de efluentes, já que detêm a capacidade de reter as espécies contaminantes, além de apresentarem um baixo custo.^{18,19}

1.1.1 Compostos lamelares

Os compostos lamelares estão em uma classe de materiais nos quais os cristais são formados a partir do empilhamento de unidades de estruturas bidimensionais denominadas lamelas. As lamelas encontram-se ligadas entre si por meio de forças relativamente mais fracas, de diversas naturezas, como por exemplo, interações do tipo van der Waals, dipolares e transferência de carga, enquanto os átomos que a compõem encontram-se conectados através de forças físicas fortes (ligações covalentes e interações iônicas). Este fator tem por consequência a existência de propriedades e características físicas semelhantes entre os compostos lamelares. Dentro dos diversos tipos de classes de compostos que detêm estruturas lamelares o exemplo mais simples destes materiais é o grafite.²⁰⁻²³

Há diversos exemplos deste tipo de composto a serem citados, além do grafite, como: os hidróxidos lamelares, os hidróxidos duplos lamelares, os argilominerais, os fosfatos de zircônio, os hidroxissais lamelares, dentre outros. Para esta classe de compostos há alguns conceitos importantes a serem definidos: distância interlamelar (l), que é o espaçamento existente entre a superfície de duas lamelas consecutivas e o espaçamento basal (d), definido como sendo o somatório da espessura da lamela mais a distância interlamelar (Figura 1).^{23,24}

Figura 1 – Representação esquemática de um composto lamelar.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A distância interlamelar é flexível, e isto permite que estes compostos incorporem espécies em seu interior. Desta forma, esta distância existente entre as lamelas pode aumentar ou diminuir, dependendo do tamanho e da orientação da espécie a ser incorporada, além do grau de hidratação e da interação entre intercalante e a lamela. Este processo de incorporação denomina-se intercalação. Devido a possibilidade de intercalar espécies em seu interior e da incorporação de espécies em sua superfície (adsorção), os materiais lamelares vêm nas últimas décadas chamando bastante atenção por suas diversas aplicações como catalisadores, suportes de catalisadores, trocadores iônicos, etc.²⁴⁻²⁸

É válido ressaltar que a intercalação das espécies se dá de acordo com a carga da lamela. Assim, baseando-se na densidade de carga presente em suas lamelas é possível classificá-las como:²⁴

(I) lamelas carregadas positivamente, como é o caso dos hidróxidos duplos lamelares e dos hidroxissais lamelares, os quais são estabilizados a partir da incorporação de espécies aniônicas no espaço interlamelar;^{24,25,28}

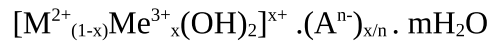
(II) lamelas neutras, como é o caso do grafite e dos hidróxidos tipo-brucita;^{24,29}

(III) lamelas carregadas negativamente, como é o caso dos calcogenatos de metais de transição e das esmectitas.²⁴

Neste trabalho o foco se dará na investigação da formação, grau de hidratação e das interações presentes dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e hidroxissais lamelares (HSLs) de zinco contendo ferricianeto. Ambos os materiais têm lamelas catiônicas, sendo trocadores aniônicos e também denominados “argilas aniônicas”. Estes materiais serão descritos a seguir.

1.1.1.1 Hidróxidos Duplos Lamelares

O termo “hidróxido duplo lamelar” refere-se a características estruturais do composto, como a presença na lamela de dois cátions metálicos com diferentes cargas. Os HDLs são também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita (do inglês, *hydrotalcite-like compounds*). Este tipo de composto é formado quando uma parte dos cátions divalentes, M^{2+} , dos hidróxidos tipo-brucita são substituídos por cátions trivalentes, Me^{3+} , produzindo, assim, lamelas carregadas positivamente que detém a seguinte composição:²⁸



Onde A^{n-} refere-se a um ânion de carga n -, m refere-se ao grau de hidratação e x refere-se a fração de cátions trivalentes no HDL.

É válido lembrar que os compostos tipo-brucita são hidróxidos lamelares com lamelas neutras de composição $M^{2+}(OH)_2$, em que M^{2+} pode ser: Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Cd^{2+} . Neste tipo de composto os cátions se encontram coordenados aos grupamentos hidroxilas formando octaedros.^{28,31}

A hidrotalcita (Figura 2) é uma argila aniônica natural que detém ânions carbonato, CO_3^{2-} , intercalados entre as lamelas de hidróxido duplo de magnésio, Mg, e alumínio, Al, que contém a seguinte composição:^{28,30,31}

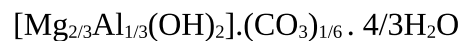
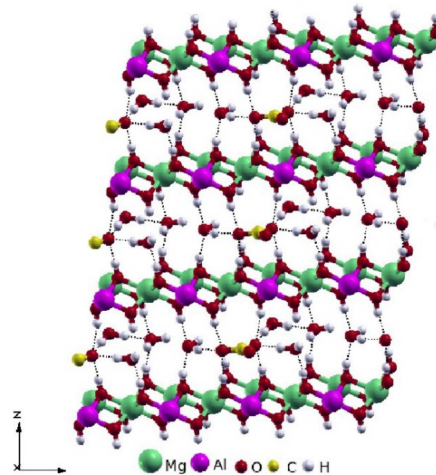


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de uma hidrotalcita típica.



Fonte: Adaptado de Costa (2011).²⁸

Esta argila aniônica foi a primeira a ter sua estrutura cristalina resolvida, sendo classificada como um dos maiores representantes dos HDLs e por isso empresta seu nome a esta classe de compostos. Nos HDLs os cátions divalentes podem ser: Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Cu^{2+} ; enquanto os cátions trivalentes podem ser: Al^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Sc^{3+} .^{24,26} A razão existente entre quantidade de cátions trivalentes com o total ($Me^{3+}/M^{2+}+Me^{3+}$) pode variar entre $0,14 < x < 0,50$, e esta dita a densidade de carga existente na lamela e como consequência influencia as propriedades destes compostos como a

capacidade de realizar trocas iônicas e a sua organização estrutural.^{28,32,33}

A necessidade de neutralização de carga leva a intercalação, por inserção no espaço interlamelar, de ânions de compensação. É possível obter a intercalação com uma infinidade de ânions, geralmente hidratados, e alguns exemplos destes são:^{27,32,34}

- (i) Haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- (ii) Complexos aniônicos de metais de transição ($[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, etc.);
- (iii) Oxoânions não-metálicos (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , etc.);
- (iv) Ânions orgânicos (acetato, tereftalato, dodecilsulfonato, etc.).

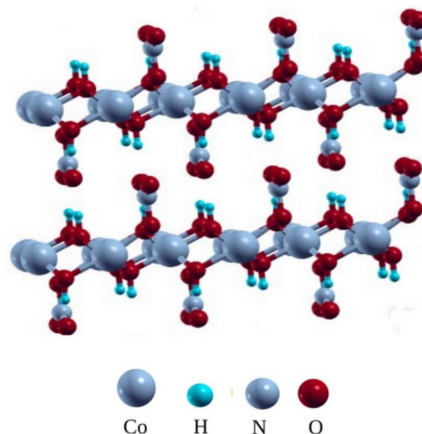
Estas espécies inseridas no espaço interlamelar são substituíveis e isso lhes confere a capacidade de realizar trocas iônicas, como consequência disso, estes compostos detêm diversas aplicações. Além deste fator há inúmeras características dos HDLs que enfatizam a sua aplicação como trocadores iônicos. Uma distância interlamelar flexível favorece a intercalação de vários tipos de ânions, onde a capacidade de estabilização deste ânion dita a facilidade com que o HDL em questão se formará.^{32,34-36}

1.1.1.2 Hidroxissais Lamelares

Assim como os HDLs, os hidroxissais lamelares (HSL) são materiais que apresentam uma estrutura similar a da brucita, onde sua estrutura pode ser obtida a partir da estrutura da brucita por meio de duas possíveis modificações, são elas:^{27,37,38,39}

Tipo I: substituições dos cátions divalentes da lamela por outros cátions que possuem a mesma valência, associadas a substituições de alguns grupamentos hidroxilas por ânions mono ou divalentes (Figura 3);³⁹

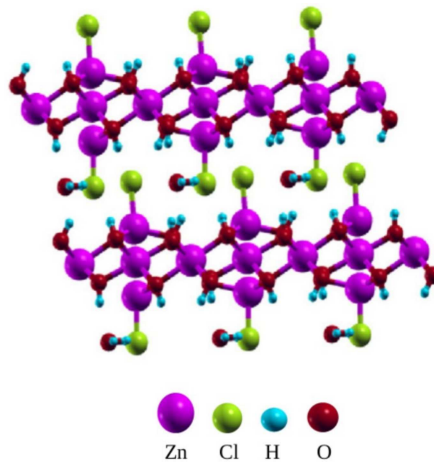
Figura 3 – Representação da estrutura de um hidroxissal do tipo I.



Fonte: Adaptado de Costa *et al.* (2011).⁴⁰

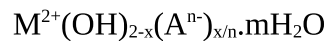
Tipo II: substituição de alguns octaedros da lamela por dois tetraedros de cátions divalentes formando desta forma vacâncias, ou seja, as substituições em questão resultam no aparecimento de cargas positivas na lamela (Figura 4).³⁹

Figura 4 – Representação da estrutura de um hidroxissal do tipo II.



Fonte: Adaptado de Tavares (20).³⁷

A composição dos HSLs do tipo II pode ser representada pela seguinte fórmula empírica:³⁸



Onde M^{2+} refere-se a um cátion divalente (ex.: Ni^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , etc.), A^{n-} refere-se a um ânion de carga n- e m refere-se ao grau de hidratação.

Os hidroxissais lamelares do tipo I não apresentam ânions em sua região interlamelar, já que não há carga gerada em sua lamela durante o seu processo de constituição. Desta maneira, diferentemente dos HSLs do tipo I, os hidroxissais do tipo II possuem ânions presentes em seu espaço interlamelar, isso ocorre devido a carga gerada durante a modificação que estes possuem, se comparados com a estrutura da brucita. Ou seja, a presença destes ânions tem como objetivo balancear a carga gerada. É válido pontuar que apesar da similaridade, estruturalmente, os hidroxissais lamelares tanto do tipo I quanto do tipo II são mais complexos que a brucita.^{27,37,38,40}

Desta maneira, dada a capacidade de troca iônica e de intercalação de diversas espécies aniônicas, os HDLs e os HSLs podem ser aplicados com o objetivo de remover ânions indesejáveis da água, sendo empregados então como um método eficiente e alternativo

de tratamento de diversos efluentes, sejam eles quais forem. Estes compostos apresentam grandes vantagens como aliar a sua imensa capacidade de retenção de espécies que são possíveis contaminantes ao baixo custo relacionado a sua aplicação e sua biocompatibilidade.^{27,32,35,36,38,39}

É válido ressaltar que os materiais formados a partir de trocas iônicas precisam ter propriedades físicas e químicas conhecidas para que seja possível realizar seu processamento e aplicação de forma eficaz.

2 OBJETIVOS

Investigar as estruturas de materiais tipo HDL e HSL intercalados com ferricianeto, bem como a verificação da possibilidade de formação desses materiais por troca iônica, seu grau de hidratação e interações que mantêm o empilhamento das lamelas e a estabilidade dos ânions.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (a) realizar a proposição de modelos de HDL contendo Mg e Al e hidroxissal de Zn com ferricianeto como íon interlamelar, bem como a otimização de suas respectivas estruturas;
- (b) avaliar as possíveis interações do ferricianeto no meio interlamelar;
- (c) avaliar a quantidade de moléculas de água que podem estar presentes na estrutura;
- (d) realizar as análises eletrônicas das estruturas otimizadas. Calcular a densidade de estados (DOS), densidade de estados projetada (pDOS), diferença de densidade de cargas eletrônicas e as cargas de Bader;
- (e) analisar a possibilidade de troca de ligante CN^- por água e por OH^- ;
- (f) sugerir a partir de qual material seria possível realizar uma troca iônica;
- (g) Realizar a análise termodinâmica da perda de moléculas de água.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nessa sessão está descrita a fundamentação teórica aplicada no trabalho.

3.1 SISTEMAS POLIELETRÔNICOS

Quando se trata de sistemas com muitos elétrons, os modelos que são utilizados para átomos mais simples não são adequados, e isto se deve ao fato destes métodos não considerarem as interações eletrônicas. Além disto, há um grande número de procedimentos que devem ser realizados dificultando, assim, encontrar a solução da equação de Schrödinger. Dito isso, o Hamiltoniano para n-elétrons é dado por^{41,42}

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{Ze'^2}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

O operador \hat{H} pode ser dividido em duas partes:

$$\hat{h}(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} \quad (3.2)$$

e

$$\hat{g}(r_i, r_j) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{Ze'^2}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

Desta forma podemos reescrever o operador \hat{H} da seguinte forma,

$$\hat{H} = \hat{h}(r_i) + \hat{g}(r_i, r_j) \quad (3.4)$$

Nesta expressão, o segundo termo contém a energia potencial da interação elétron-elétron, enquanto que o primeiro contém a energia cinética para n-elétrons e a energia potencial elétron-núcleo com carga Ze' . O hamiltoniano em questão não considera a parte de spin do orbital e muito menos outras interações, como consequência este é considerado incompleto.

3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Born e Oppenheimer afirmam que os movimentos dos elétrons e dos núcleos podem ser separados com o objetivo de simplificar a equação de Schrödinger para estudar as moléculas, isso por que as ordens de magnitude de suas cargas são as mesmas. Além deste fato um ponto importante é que, quando comparada ao do núcleo, a massa do elétron é muito pequena, tendo como consequência que a velocidade do elétron seja muito maior que a do núcleo. Dito isto, a movimentação do núcleo pode ser considerada como sendo desprezível. Assim, a partir disso, os estudiosos notaram que ao considerar o núcleo fixo em um determinado referencial, o hamiltoniano poderia ser simplificado.⁴³

O hamiltoniano total para um átomo polietrônico é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1} \nabla^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} - \sum_j \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (3.5)$$

Onde α e β são referentes aos núcleos, enquanto i e j são referentes aos elétrons. O primeiro termo trata da energia cinética do núcleo, o segundo termo da energia cinética dos elétrons, o terceiro termo da energia potencial internuclear, o quarto termo da energia potencial de interação núcleo-elétron e o quinto termo da interação intereletrônica.

Pela aproximação de Born-Oppenheimer, a parte eletrônica pode ser separada da parte nuclear no hamiltoniano descrito acima. Nesta aproximação a função de onda é descrita como⁴³

$$\varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{r}, \vec{R}) + \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.6)$$

Onde ϕ é a função de onda da parte nuclear e Ψ é a função de onda da parte eletrônica. Resumindo, a aproximação faz a consideração de que os elétrons se adaptam quase que instantaneamente as posições nucleares, o que, da “visão” dos elétrons, é como se os núcleos estivessem fixados. Assim, as coordenadas eletrônicas se tornaram parâmetros apenas para a função de onda nuclear, enquanto que as coordenadas eletrônicas se tornaram parâmetros para a função de onda eletrônica.⁴³

No entanto, apesar da separação total das coordenadas eletrônicas e nucleares ainda é impossível obter a solução exata para o Hamiltoniano eletrônico de um sistema polietrônico, dada a existência do termo de interação elétron-elétron, que une as variáveis eletrônicas.

Desta forma, faz-se necessário introduzir novas aproximações para que seja possível realizar o tratamento de sistemas polieletrônicos. No presente trabalho, o tratamento das interações eletrônicas se dará através da aplicação da teoria do funcional da densidade (DFT).

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A teoria do funcional da densidade é um método *ab initio* utilizado para descrever os sistemas quânticos de muitos corpos, como por exemplo, sólidos, moléculas, etc. Seu formalismo foi estabelecido durante o ano de 1964 pelos dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn. Em seus teoremas, Hohenberg e Kohn, demonstraram que a densidade eletrônica contém toda informação necessária que se pode obter da função de onda de muitos elétrons. Desta forma, quando conhecida a densidade eletrônica do estado fundamental de um determinado sistema, torna-se possível determinar diversas propriedades de interesse deste.⁴⁴

A DFT é aplicada com o intuito de estudar a estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos, e baseia-se no fato de que a energia do sistema de interesse pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N)|^2 \quad (3.7)$$

Para este caso o autovalor obtido é um funcional de densidade, $E[\rho]$, onde para uma dada densidade eletrônica há apenas um valor de energia correspondente. É importante lembrar que a vantagem de tratar a energia total e outros observáveis como um funcional da densidade está no fato de que a densidade eletrônica depende apenas de três variáveis, como mostrado na equação 3.7, as coordenadas espaciais de cada ponto, x, y, e z (\vec{r}).

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) afirma que um dado potencial externo ao sistema, $U(r)$, é determinado, exceto por uma constante, a partir da densidade eletrônica no estado fundamental da partícula, assim, ao determinar o Hamiltoniano, as autofunções para todos os estados, seja excitado ou fundamental, são definidas.⁴⁴

Demonstração: Para um sistema de N-elétrons que pode ser descrito pelo hamiltoniano não relativístico abaixo:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U} \quad (3.8)$$

onde \hat{T} é a energia cinética, \hat{V}_e é o operador de repulsão elétron-elétron, o qual inclui a repulsão Coulombiana e os termos de troca e correlação, e \hat{U} é o potencial externo. Estes são dados por:

$$\hat{T} \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(r) \nabla \psi(r) dr \quad (3.9)$$

$$\hat{V}_e \equiv \int v(r) \psi^*(r) \psi(r) dr \quad (3.10)$$

$$\hat{U} \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|r-r'|} \psi^*(r) \psi^*(r') \psi(r') \psi(r) dr dr' \quad (3.11)$$

\hat{U} pode ser dado também por,

$$\hat{U} = \sum_i^N \sum_{\alpha} -\frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} = \sum_i v(r_i) \quad (3.12)$$

Rearranjando a expressão 3.7 a densidade eletrônica pode ser descrita da seguinte forma:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_2, dr_3, \dots, dr_n \quad (3.13)$$

onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano. Inicialmente, faz-se a suposição que o estado fundamental não é degenerado.

A energia total do sistema é expressa por

$$E = \int \Psi \hat{H} \Psi dr_1 dr_2 \dots dr_n = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.14)$$

Podemos reescrever a expressão da energia como:

$$E = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (3.15)$$

O número de elétrons, N , e o potencial externo, \hat{U} , definem completamente o sistema

de muitos corpos. Assim, o potencial externo, \hat{U} , é um funcional único de $\rho(r)$, exceto por uma constante. Ou seja, este teorema demonstra que partindo da densidade eletrônica torna-se possível obter o potencial externo, \hat{U} , e como consequência obtém-se também a função de onda eletrônica da qual todas as informações do sistema estudado nesse estado podem ser extraídas.

Já o segundo teorema HK afirma que a densidade eletrônica que minimiza o funcional é a densidade eletrônica exata do estado fundamental. Ou seja, este teorema indica que mesmo que haja um número infinito de possíveis densidades para um dado sistema, apenas a do estado fundamental possui a capacidade de minimizar a energia do sistema. Isto torna possível a aplicação do princípio variacional com o objetivo de determinar a energia no estado fundamental. Desta maneira, para que esta seja minimizada, a energia deve satisfazer a seguinte equação:⁴⁴

$$\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \quad (3.16)$$

Demonstração: Sabe-se que a forma dos operadores energia cinética e de repulsão eletrônica é a mesma para qualquer sistema eletrônico. Assim, o funcional universal pode ser definido como:

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle \quad (3.17)$$

É preciso ressaltar que para um dado $\tilde{\rho}(r)$ há um $\tilde{v}(r)$ correspondente, e por assim dizer, um hamiltoniano \tilde{H} e $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_n)$.

A função $\tilde{\Psi}(r_1, r_2, \dots, r_n)$ pode ser utilizada como uma tentativa de função para um dado sistema com potencial externo $v(r)$. Aplicando o princípio variacional, tem-se

$$E = E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(r)\rho(r) dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int v(r)\tilde{\rho}(r) dr \quad (3.18)$$

$$E_0 = E_v[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (3.19)$$

E_v representa o funcional da energia total com relação ao potencial externo $v(r)$. Esta afirmação é verdadeira desde que satisfaça as seguintes condições

$$\tilde{\rho}(r) \geq 0$$

$$\int \tilde{\rho}(r) dr = N$$

Observa-se, então, que os teoremas de HK não demonstram uma forma de calcular a energia dos sistemas. Anos mais tarde, Walter Kohn e Lu Jeu Sham, propuseram um conjunto de equações que tinham como objetivo calcular a energia do sistema. Nesta teoria, um sistema de partículas interagentes submetidas a um determinado potencial externo é substituído por um sistema e partículas não-interagentes, ou seja, partículas independentes que são submetidas a um potencial arbitrário de Kohn-Sham.⁴⁵

$$v_{ef}^{KS} = v_{ext}(\rho(\vec{r})) + v_H(\rho(\vec{r})) + v_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (3.20)$$

onde $v_{ext}(\rho(\vec{r}))$ é o potencial externo criado pelos núcleos atômicos, $v_H(\rho(\vec{r}))$ é o potencial de Hartree e $v_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é o potencial de troca e correlação. A partir do potencial arbitrário torna-se possível calcular a energia do sistema

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = 0 \quad (3.21)$$

Esta expressão é denominada de equação de Kohn-Sham, em que o termo H_{KS} é o hamiltoniano de Kohn-Sham.

$$H_{KS} = \frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\vec{r})) + V_H(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (3.22)$$

A solução da equação é obtida de forma iterativa, ou seja, inicialmente, faz-se uma sugestão para a densidade eletrônica, $\rho[r]$, que determinará um potencial arbitrário $v_s[\rho, r]$, que por sua vez determina a equação de Kohn-Sham. Esta equação é diagonalizada para que o autovalores sejam obtidos, e assim, um nova densidade eletrônica é obtida, $\rho_i[r]$. Faz-se, então, a análise de forma a determinar se $\rho[r]$ e $\rho_i[r]$ são comparáveis. Caso os valores sejam aproximados, o cálculo se encerra e o sistema converge. No entanto, caso esses valores não possam ser considerados próximos a densidade encontrada torna-se o novo *input* do cálculo gerando um novo ciclo, onde todas as etapas anteriores são repetidas para este novo valor de densidade.⁴⁵

Sabe-se que a qualidade do funcional da densidade depende diretamente da precisão da aproximação que é escolhida para o funcional da energia de troca e correlação. Desta forma, foram desenvolvidos diversos métodos de aproximações com o objetivo de obter funcionais eficientes, dentre eles temos a aproximação de densidade local (do inglês, *Local Density Approximation*, LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*, GGA).

3.2.1 Aproximação de Densidade Local (LDA)

A aproximação de densidade local é a mais simples e comumente utilizada aproximação para o tratamento das interações de troca e correlação. Na LDA, faz-se a consideração de que a densidade eletrônica próxima a um ponto varia de maneira lenta, com isso, torna-se possível tratar um sistema real de um gás não-homogêneo como se este fosse localmente homogêneo. Com isso, a energia de troca e correlação por partícula pode ser descrita pela seguinte expressão:⁴⁶

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d^3r = \int \rho(\vec{r}) (\varepsilon_X^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C^{LDA}(\rho(\vec{r}))) d^3r \quad (3.23)$$

onde $\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por elétron no ponto \vec{r} . Esta aproximação tem sido aplicada com sucesso para prever diversas propriedades de sistemas em que a densidade é homogênea, porém, esta pode vir a falhar quando o sistema detém alta densidade localizada. Assim, para que estes sistemas sejam melhor descritos, foram inseridos no funcional da energia de troca e correlação, os efeitos desta não homogeneidade na densidade. Ou seja, foi realizada uma expansão da LDA que denomina-se Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

3.2.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Na Aproximação do Gradiente Generalizado, a sua energia de troca e correlação é dada em função da densidade de partículas e também do gradiente de densidade, $\nabla\rho(\vec{r})$. Podendo ser expressa por^{41,47}

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(\vec{r})) F_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d^3r \quad (3.24)$$

A função $F_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ é denominada *enhancement factor* que tem como objetivo alterar a energia LDA de acordo com a variação de densidade eletrônica próxima a r. Os diferentes métodos de GGA vem da variação da função $F_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$, alguns exemplos de GGA's são o Perdew-Wang (PW91) e Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).^{48,49}

3.3 CÁLCULO COM SPIN POLARIZADO

Durante o ano de 1972 deu-se início a idealização dos cálculos com spin polarizado baseados na teoria do funcional de densidade (DFT). Estes apresentam grande utilidade quando o objetivo é descrever as propriedades magnéticas de elétrons desemparelhados em materiais que se encontram no estado sólido. Este tipo de cálculo é uma ótima ferramenta quantitativa na determinação de momentos magnéticos de spin, podendo também ser empregado para o entendimento de alguns mecanismos básicos que geram magnetismo em determinados materiais.^{50,51}

Nestes cálculos as densidades de spin, $n_i^+(r)$ e $n_i^-(r)$, que são descritas em termos de spin *up* e spin *down*, $\phi_i^+(r)$ e $\phi_i^-(r)$, podem ser expressas por:

$$n^\pm = \sum |\phi_i^\pm(r)|^2 \quad (3.25)$$

Assim as equações de KS para os orbitais podem ser expressas por,

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^\pm(r) \right) \phi_i^\pm(r) = \varepsilon_i^\pm \phi_i^\pm(r) \quad (3.26)$$

onde:

$$V_{eff}^\pm(r) = V_{ext}(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}^\pm(r) + V_{xc}^\pm(r) \quad (3.27)$$

e

$$V_{xc}^\pm(r) = \frac{\delta E_{xc}[n_i^+(r)n_i^-(r)]}{\delta n_i^\pm(r)} \quad (3.28)$$

Em que V_{xc}^\pm pode deter valores distintos para as direções de spin mesmo que não haja

um campo magnético externo. Os dois termos explicitados pelas equação supracitadas são desconhecidos e por isso precisam ser aproximados. Duas das aproximações mais aplicadas nesse caso são a aproximação do gradiente generalizado (GGA), que detém uma dependência dos gradientes das densidades de spin, e a aproximação de densidade local de spin (LSDA), que também detém uma dependência relacionada as densidades de spin.

3.4 TEOREMA DE BLOCH

As amostras macroscópicas não podem ser simuladas computacionalmente, já que apresentam uma grande quantidade de átomos e por assim dizer de elétrons. Porém, alguns sólidos apresentam uma simetria translacional em nível atômico suficiente para que seja possível considerar estes como sendo uma célula unitária que se encontra sujeita a condições de contorno periódica. Assim, torna-se possível reduzir o número de átomos que compõem o sólido de maneira que este possa finalmente ser simulado computacionalmente.

Desta forma, tratou-se os elétrons independentes das equações de KS⁴⁵ como elétrons de Bloch e o potencial, $V_{ef}(\vec{r})$, foi definido como um potencial periódico podendo ser expresso pela equação abaixo⁵²

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_{ef}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.29)$$

onde \vec{R} é definido como um vetor da rede de Bravais. Portanto, é possível que os autoestados do Hamiltoniano possam apresentar a forma de ondas planas com a periodicidade da rede de Bravais podendo ser escritos de acordo com o teorema de Bloch.^{41,52,53}

Durante o ano de 1929, Felix Bloch, afirmou que tratando-se de um sólido periódico é possível expressar as funções de onda do Hamiltoniano de um elétron na forma de uma onda plana multiplicada por uma função que apresente a mesma periodicidade da rede.

$$\Phi_i^{KS}(\vec{r}) = e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{r}) \quad (3.30)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda da zona de Brillouin e $u_i(\vec{r})$ é a função de mesma periodicidade, a qual pode ser expressa da seguinte forma

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (3.31)$$

Observa-se na equação acima que a função periódica é expandida por um somatório infinito de vetores de onda no espaço recíproco. Dada essa expansão, tratar esta função computacionalmente torna-se impossível e como consequência disto é necessário truncá-la por meio de critérios de convergência convenientes. Com o objetivo de evitar este problema e truncar o somatório da equação anterior aplica-se o que denominamos de energia de corte (E_{cut}).

$$E_{cut} \geq \frac{|\vec{G}|^2 \hbar^2}{2m} \quad (3.32)$$

Esta expressão apresenta o conceito de energia de corte, demonstrando que o somatório da equação 3.31 pode ser limitado pelos vetores \vec{G} do espaço recíproco que estejam localizados no interior de uma esfera com raio igual a $|\vec{G}|$.

3.5 APROXIMAÇÃO DE PSEUDOPOTENCIAL

Um átomo pode ser dividido entre os elétrons de caroço e os elétrons de valência. Os elétrons de caroço são definidos como sendo os elétrons que se encontram localizados nos orbitais mais internos e por isso não participam de quaisquer ligações químicas, além de sofrerem muita influência do núcleo. Os elétrons de valência por outro lado são aqueles que se encontram nos orbitais mais externos e que por consequência disto participam das ligações químicas fornecendo assim as propriedades físicas de um sólido.

Quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos as funções de onda que representam os elétrons de caroço permanecem praticamente inalteradas, ou seja, estes não são significativamente perturbados pelo rearranjo eletrônico da valência, podendo então ser tratados como se estes se encontrassem congelados. Logo, o átomo que, inicialmente, era composto pelo núcleo e por todos os elétrons é substituído pelo que denominamos de pseudo-átomo, descrito por um caroço iônico e pelos elétrons de valência. Este caroço iônico compreende os elétrons mais internos que se encontram em estado fundamental e o núcleo.⁵³

Portanto, a aproximação do pseudopotencial possibilita que as funções de onda

eletrônica sejam expandidas fazendo uso do menor número de ondas planas possível.⁵³ Além disto, considerando que as propriedades dos sólidos se encontram fortemente associadas com as ligações químicas espera-se que o congelamento dos elétrons de caroço exerça pouca ou quase nenhuma influência nas propriedades obtidas através desta aproximação. Esta aproximação possui uma grande vantagem ao associar baixo tempo e poder computacional em cálculos em que a estrutura simulada possui um vasto número de átomos, esta vantagem se dá devido a redução considerável no conjunto de bases que são utilizadas para a realização destes cálculos. Inúmeros métodos de construção destes pseudopotenciais foram desenvolvidos com o passar das décadas, como por exemplo, os pseudopotenciais de norma conservada e os *ultra-soft*.⁵⁴

3.5.1 Pseudopotenciais *ultra-soft*

Os cálculos de estrutura eletrônica que fazem uso dos pseudopotenciais *ultra-soft* detêm a densidade de carga, obtida utilizando somente as pseudo-funções, menor que a densidade de carga total do sistema. Esse fato se dá como consequência da carga deficitária em cada elétron de caroço, devido a não conservação da norma nesta região. Faz-se necessário, então, corrigir a diferença observada entre estas densidades para que assim o termos do Hamiltoniano de Kohn-Sham dependentes da densidade possam ser descritos de maneira correta. A correção final neste caso é realizada ao final de cada ciclo autoconsistente.⁵⁴

A energia eletrônica total para os pseudopotenciais *ultra-soft* detém a seguinte forma,

$$E_e^{US} = \sum_S \langle \phi_n(\vec{r}) | \nabla^2 + V^{ps-US} | \phi_n(\vec{r}) \rangle + \int V_{loc} \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (3.33)$$

O pseudopotencial *ultra-soft* é capaz de descrever a energia eletrônica total de forma eficiente, mantendo as condições de transferibilidade, contudo, precisando de um conjunto de ondas planas muito menor.

3.6 CÁLCULOS DE PÓS-PROCESSAMENTO

Cálculos de diferença de densidade de cargas, das cargas de Bader e de densidade de

estados são cálculos realizados após a otimização das geometrias dos sistemas estudados.

3.6.1 Densidade de estados e densidade de estados projetada

A densidade de estados (DOS, do inglês *Density of States*) é uma propriedade importante para os sólidos e é utilizada para se obter informações relevantes acerca da sua estrutura eletrônica. É definida como sendo uma função somente da energia e que determina o número de estados de um elétron por unidade de energia. Esta densidade designada pelo símbolo $g(\epsilon)$ é dada por:

$$g(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) d\vec{k} \quad (3.34)$$

Onde i é o índice de banda, o termo $\delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}})$ trata-se da função delta de Dirac em que $\epsilon_{i,\vec{k}}$ são os autovalores de Kohn-Sham. A Integração presente na expressão 3.34 é realizada sobre todos os vetores \vec{k} na primeira zona de Brillouin. Ou seja, a densidade, $g(\epsilon)$, em um determinado intervalo $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ é determinada por meio da soma de todos os estados que podem estar ocupados que detenham energia neste intervalo.

O cálculo da densidade de estados projetada (pDOS, do inglês *projected Density of States*) possibilita a separação do momento angular dos estados pela projeção de funções de onda atômicas sobre as funções de onda de Kohn-Sham, e é dada por:^{42,51}

$$g_{j,m}(\epsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_i \int_{\vec{k}} \delta(\epsilon - \epsilon_{i,\vec{k}}) |\langle \Psi_{j,m} | \phi_i \rangle|^2 d\vec{k} \quad (3.35)$$

Onde m é o momento angular de um dado orbital atômico de projeção e j é o índice do átomo de projeção. Observa-se que a equação 2 é muito parecida a equação 1 sendo diferenciadas apenas pela presença do termo de projeção das funções de onda de Kohn-Sham nos orbitais atômicos.

A partir dos cálculos de densidade de estados ou de estrutura de bandas de um sólido torna-se possível determinar se o material estudado se classifica como condutor, semicondutor ou isolante. A basicidade e acidez de Lewis de sítios do material pode ser analisada a partir do cálculo de densidade de estados projetada. Quando comparada a basicidade de duas

estruturas, o material que apresenta maior caráter básico é aquele que possui maior densidade de estados da banda de valência próximo ao nível de Fermi (energia do estado quântico ocupado de maior energia), isso ocorre dada a sua tendência em doar elétrons. No entanto, ao comparar a acidez de duas estruturas, aquele que apresentará o caráter mais ácido é aquele que detém maior densidade de estados na banda de condução mais próxima do nível de Fermi demonstrando sua maior probabilidade em receber elétrons.

3.6.2 Diferença de densidade de carga

A densidade de carga é definida como sendo uma propriedade local, isso significa que esta se encontra relacionada a qualquer ponto \vec{r} do espaço direto do sólido, onde esta é expressa por:

$$\rho(\vec{r}) = e^2 \sum_{n\vec{k}} |\phi_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (3.36)$$

Onde n é o índice de banda e e é a carga do elétron ($1,6021733 \cdot 10^{-19}$ Coulomb). Esta equação demonstra que a distribuição de densidade de carga pode ser descrita por um somatório de funções de onda de certas bandas e de pontos \vec{k} .

A diferença de densidade de carga é dada pela remoção de átomos ou moléculas do sistema estudado e pode ser exemplificada através da equação 3.37 abaixo:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) - \sum_A \rho_A(\vec{r}) \quad (3.37)$$

Onde $\rho_s(\vec{r})$ é a densidade de carga do sistema completo e $\sum_A \rho_A(\vec{r})$ é o somatório das densidades de carga dos fragmentos. Ou seja, para este cálculo subtrai-se do sistema completo os diversos fragmentos que o compõe, sejam eles átomos ou moléculas. Vale ressaltar que para este tipo de cálculo deve-se ser cuidadoso já que devem ser utilizadas as mesmas bases de cálculo para o sistema completo e para seus fragmentos em separado, sendo assim, em seus cálculos devem ser utilizadas as mesmas energias de corte e amostragem de pontos \vec{k} .

Este cálculo é uma ferramenta eficaz para a realização de uma análise qualitativa

acerca das interações existentes entre a superfície e as espécies que são inseridas nela. A imagem fornecida como resultado deste indica os locais onde houveram diminuição ou aumento na densidade de carga indicando, assim, a migração da densidade de carga pela estrutura.

3.6.3 Cargas de bader

De acordo com Richard Bader, em 1990,⁵⁵ para separar uma dada molécula em regiões espaciais que possam delimitar seus átomos, faz-se o uso da densidade de carga eletrônica, onde essas regiões serão diferenciadas umas das outras através de superfícies de fluxo zero (ZFS do inglês, *Zero Flux Surface*) como observado na expressão 3.38.

$$\nabla\rho(\vec{r})\cdot n(\vec{r})=0 \quad (3.38)$$

Em que $\nabla\rho(\vec{r})$ é o gradiente da densidade eletrônica e $n(\vec{r})$ é o vetor normal.

A densidade de carga alcança um ponto de mínimo tornando possível a identificação da separação dos núcleos. Esta definição tornou-se uma ótima aproximação para realizar a determinação da carga eletrônica total de um átomo por meio da integral da densidade eletrônica presente no núcleo do átomo e nas proximidades deste.

3.7 ANÁLISE TERMODINÂMICA

A termodinâmica estatística possibilita obter diversas grandezas como por exemplo a entropia, a entalpia e a energia livre de Gibbs das reações através dos resultados dos cálculos fornecidos pela DFT. A partir da obtenção dos valores destas grandezas torna-se possível calcular quais reações são favoráveis ou não, além de ser possível determinar se é a entropia ou a entalpia que apresenta maior contribuição para a energia de Gibbs da reação. A energia livre de Gibbs é dada pela seguinte expressão:⁵⁶

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3.39)$$

onde ΔH é a entalpia, T é a temperatura absoluta e ΔS é a entropia. É válido ressaltar que a partir do valor obtido para ΔG torna-se possível classificar a reação quanto a sua

espontaneidade, dado que para $\Delta G > 0$ a reação é classificada como não espontânea e para $\Delta G < 0$ espontânea.⁵⁶

A entalpia pode ser definida pela equação 3.40 :

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (3.40)$$

onde para sólidos o termo $p\Delta V$ é desprezível, sendo assim é possível igualar a variação de entalpia a variação de energia interna representada pelo termo ΔU . Para um sólido a energia interna pode ser particionada da seguinte maneira:⁵⁶

$$H(T) \approx U(T) = E_{elec} + E_{vib}(T) + E_{ZPE} \quad (3.41)$$

onde E_{elec} é a energia eletrônica, $E_{vib}(T)$ é a energia vibracional (em função da temperatura) e E_{ZPE} é a energia do ponto zero, e estas podem ser expressas, respectivamente, por:⁵⁶

$$E_{vib}(T) = \sum_i^{3N-6} \frac{\hbar \omega_i}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.42)$$

$$E_{ZPE} = \sum_i^{3N-6} \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad (3.43)$$

onde i é o índice de modo vibracional e o termo $\hbar \omega_i$ é a energia vibracional do modo i .

A entropia pode ser descrita em função das suas contribuições, desta forma, a contribuição vibracional desta pode ser escrita da seguinte maneira:⁵⁶

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

sendo k_B a constante de Boltzmann.

Para moléculas gasosas, contabiliza-se outros graus de liberdade para entalpia e entropia, desta forma, estas podem ser expressas pelas equações 3.45 e 3.46.⁵⁶

$$H(T) = E_{elec} + E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + k_B T \quad (3.45)$$

$$S = S_{elec} + S_{vib} + S_{rot} + S_{trans} \quad (3.46)$$

onde $E_{rot}(T)$, $E_{trans}(T)$, S_{rot} e S_{trans} são expressas, respectivamente, por:

$$E_{rot}(T) = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{para moléculas não lineares} \quad (3.47)$$

$$E_{rot}(T) = k_B T \quad \text{para moléculas lineares} \quad (3.48)$$

$$E_{trans}(T) = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.49)$$

$$S_{rot}(T) = k_B \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \quad \text{para moléculas não lineares} \quad (3.50)$$

$$S_{rot}(T) = k_B \ln \left[\frac{\sqrt{\pi I_A I_B}}{\sigma} \left(\frac{8 \pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + 1 \quad \text{para moléculas lineares} \quad (3.51)$$

$$S_{trans}(p, T) = k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{2 \pi M k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T}{p} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (3.52)$$

sendo I_A , I_B e I_C são os principais momentos de inércia, σ é o número de simetria da molécula e M é a massa molecular.⁵⁶

4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Os cálculos computacionais foram realizados utilizando o pacote computacional QUANTUM-ESPRESSO,⁵⁷ que é um software de licença pública geral (GPL, do inglês General Public Licence) que se baseia na teoria do funcional de densidade (DFT) com condições de contorno periódicas e base de ondas planas.^{44,45} Para os potenciais de troca e correlação foi utilizado o funcional do tipo GGA-PBE⁴⁷ e os pseudopotenciais utilizados foram do tipo Vanderbilt-Ultrasoft.⁵⁴ O principal programa que compõe este pacote permite calcular densidade de carga, energia total e estrutura eletrônica de moléculas e sólidos que detenham condições de contorno periódicas.

Os modelos estruturais utilizados foram obtidos a partir dos modelos desenvolvidos por Costa³² e Tavares⁴⁰. Os modelos selecionados são o hidróxido duplo lamelar (HDL) de magnésio e alumínio em que $x=1/3$, composto por 45 átomos e o hidroxissal lamelar (HSL) de zinco composto por 63 átomos. Foram, então, realizados testes de convergência para a energia de corte e a amostragem de pontos \mathbf{k} seguiu o critério de Monkhost-Pack para cada um dos modelos adotados.⁵⁸ Para ambas as estruturas a energia de corte foi definida em 60 Ry e a amostragem de pontos \mathbf{k} foi de $2 \times 2 \times 2$ para o HDL e de $3 \times 3 \times 1$ para o HSL. Com a definição destes parâmetros foi possível realizar a otimização da geometria completa da célula unitária, relaxando as posições atômicas e os parâmetros de rede.

Em seguida, foram testadas diversas conformações com a finalidade de encontrar a posição mais estável para o íon complexo de ferricianeto, dentro do espaço interlamelar de cada estrutura. Para o HDL foram testados seis sítios onde seria possível realizar a inserção do complexo, enquanto que para o HSL foram testados apenas 3 possíveis sítios. Neste estudo, as estruturas que apresentaram menor energia eletrônica foram adotadas como as estruturas finais a serem utilizadas nos cálculos posteriores.

Uma vez definidas as estruturas desidratadas dos materiais contendo ferricianeto, foram realizados cálculos de pós-processamento como estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados projetada (pDOS), cargas de Bader e diferença de densidade de carga. Os cálculos de estrutura de bandas, DOS e pDOS foram feitos com o objetivo de analisar o comportamento eletrônico dos compostos com geometria já otimizada. Já o cálculo de diferença de densidade de carga (DDC) foi utilizado como uma forma de computar e expressar de forma qualitativa as interações existentes entre a lamela e o composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em cada uma das estruturas. A DDC foi então calculada

através da equação 4.1.

$$\Delta\rho_{DIFF} = \rho_{material} - (\rho_{lamela} + \rho_{ferricianeto}) \quad (4.1)$$

O cálculo das cargas de Bader foi relevante para a auxiliar na compreensão das interações que ocorrem entre o complexo e a lamela.

Os cálculos de fônons realizados baseiam-se na aproximação harmônica dentro da teoria de Perturbação do Funcional da densidade (DFPT - do inglês, *Density-Functional Perturbation Theory*).⁵⁸ Este tipo de cálculo fornece os modos vibracionais que foram utilizados para a realização da análise termodinâmica de desidratação, troca iônica e para a obtenção das energias de hidratação da inserção de cada molécula de água. Assim, as frequências vibracionais obtidas por este fornecem as contribuições de vibração térmica de rede e a energia de ponto zero (ZPE), possibilitando assim o cálculo do ΔG , ΔH e ΔS que viabilizam as análises mencionadas.

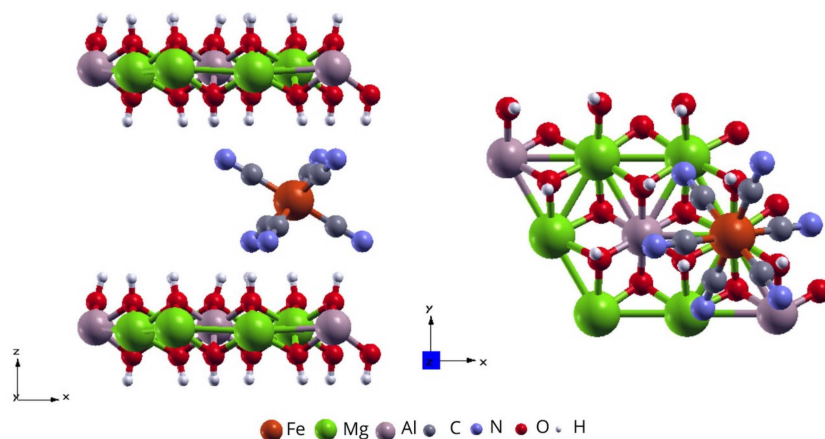
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE ESTRUTURAL

A partir dos modelos estruturais desenvolvidos por Costa³² e Tavares⁴⁰ para o hidróxido duplo lamelar (HDL) e para o hidroxissal de zinco (HSL), respectivamente, foram criados os sistemas a serem estudados neste trabalho. No modelo desenvolvido para o HDL, foi utilizada uma única lamela e uma célula unitária 3x3 de composição $Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2$, contendo uma carga +3. A lamela é composta por 45 átomos, com parâmetros de rede $a = b = 3,0481 \text{ \AA}$, $c = 9,95 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ caracterizando uma estrutura hexagonal. Por outro lado, no modelo do HSL utilizou-se uma única lamela e uma célula unitária 1x3 de composição $Zn_5(OH)_8$, contendo uma carga +6. Sua lamela é composta por 63 átomos com parâmetros de rede $a = 5,65 \text{ \AA}$, $b = 18,87 \text{ \AA}$, $c = 11,54 \text{ \AA}$, $\alpha = 88^\circ$, $\beta = 77^\circ$ e $\gamma = 99^\circ$ caracterizando um triclinico.

A segunda etapa do trabalho consistiu na inserção do íon complexo de ferricianeto em ambas as estruturas, onde para isto foi preciso realizar testes de sítios para que fosse possível determinar a posição em que o íon complexo se encontrasse melhor acomodado no espaço interlamelar de cada uma. Para o HDL foram testados seis sítios, ou seja, seis posições para a intercalação do ferricianeto entre as lamela. Ao analisar as energias obtidas para cada sítio testado, observou-se uma diferença abaixo de 0,1 kJ/mol de uma estrutura para outra, indicando que os diferentes pontos de partidas para as otimizações levaram à mesma estrutura final, que se encontra representada na Figura 5.

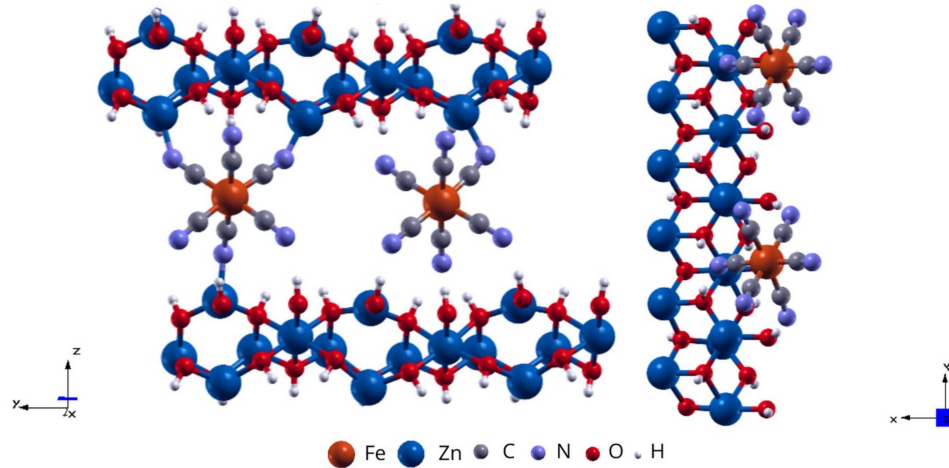
Figura 5 – Estrutura otimizada do HDL (Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆]).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O mesmo procedimento foi realizado para o hidroxissal de zinco, porém nesse caso foram testados apenas 3 sítios, dado que para neutralizar a carga da lamela foi necessário inserir dois complexos de hexacianoferrato(III). Do mesmo modo que para o HDL, os sítios testados levaram a uma mesma estrutura final representada na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura otimizada do HSL (Zn-[Fe^{III}(CN)₆]).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Para o Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆] ao medir as distâncias de ligação existentes entre os cátions que compõem a estrutura encontra-se o parâmetro *a* da célula unitária. As distâncias medidas entre os cátions que compõem a lamela do HDL encontram-se reportados na Tabela 1.

Tabela 1 – Distâncias entre os cátions que compõem a lamela do HDL.

Ligação	Distância (Å)
[Al-Mg ₁]*	3,0577
[Al-Mg ₂]	3,0436
[Al-Mg ₃]	3,0436
[Al-Mg ₄]*	3,0413
[Al-Mg ₅]	3,0491
[Al-Mg ₆]	3,0532
Média	3,0481
Experimental	3,0420

Os valores marcados com o símbolo ‘’ indicam, respectivamente, o maior e o menor valor de distância.

Nota: dado experimental reportado de Belloto *et al.*⁵⁹

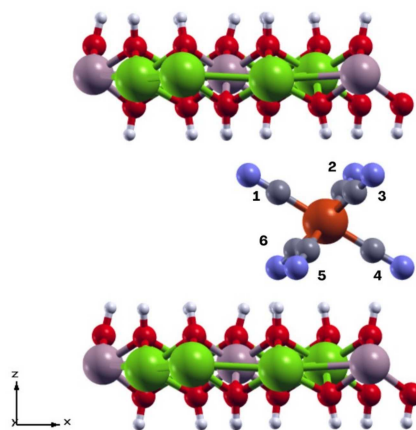
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Ao analisar os parâmetros de rede *a* encontrados observa-se que se assemelham com o

valor de $a = 3,0420 \text{ \AA}$ experimental reportado para o composto do tipo-hidrotalcita, $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$.⁶⁰ Comparando o valor médio encontrado com o valor experimental chega-se a um erro de 0,20%, indicando que a disposição atômica foi mantida mesmo após a inserção do íon complexo de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. Isso sugere que o comportamento de um composto do tipo-hidrotalcita típico é mantido.

Um ponto interessante de ser explicitado são as distâncias de ligação entre os íons cianeto e o ferro(III) do complexo observadas ao inserir o hexacianoferrato(III) no espaço interlamelar do HDL (Tabela 2). Para uma melhor compreensão, os íons cianetos foram enumerados de 1 a 6 de forma a diferenciá-los (Figura 7).

Figura 7 – Enumeração dos íons cianeto no complexo inserido no espaço interlamelar do HDL.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 2 – Distâncias de ligação entre os íons cianeto e ferro(III) do complexo.

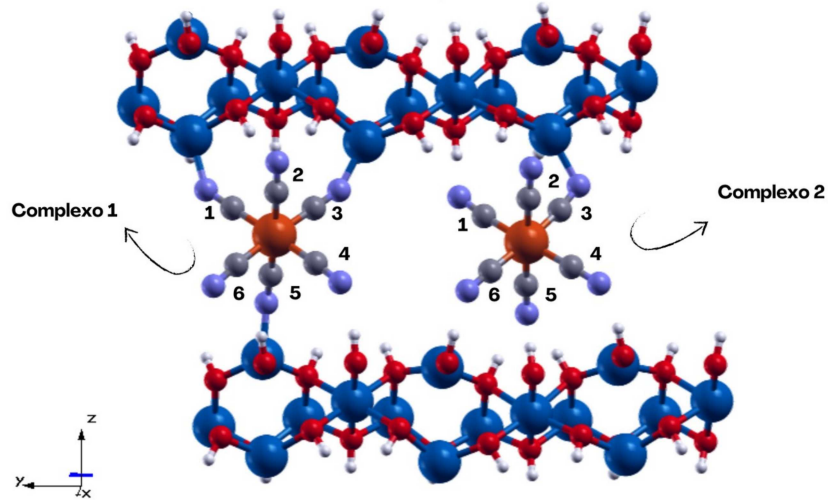
Ligação	Distância (Å)
[Fe-CN ₁]	1,9098
[Fe-CN ₂]	1,9098
[Fe-CN ₃]	1,9096
[Fe-CN ₄]	1,9105
[Fe-CN ₅]	1,9103
[Fe-CN ₆]	1,9103

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

As distâncias de ligação mantiveram-se muito próximas, dado que a alteração observada nestas é desprezível. O mesmo procedimento pode ser realizado para o Zn- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (Figura 8), onde a Tabela 3 demonstra as distâncias de ligação entre os íons

cianeto e o ferro(III) para cada um dos dois complexos presentes no meio interlamelar.

Figura 8 – Enumeração dos íons cianeto em cada um dos complexos inseridos no espaço interlamelar do HSL.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 3 – Distâncias de ligação entre os íons cianeto e o ferro(III) de cada complexo.

Ligação	Distância (Å)
[Fe-CN ₁] ⁻ (1)	1,9014
[Fe-CN ₂] ⁻ (1)	1,9021
[Fe-CN ₃] ⁻ (1)	1,9080
[Fe-CN ₄] ⁻ (1)	1,9201
[Fe-CN ₅] ⁻ (1)	1,8726
[Fe-CN ₆] ⁻ (1)	1,9237
[Fe-CN ₁] ⁻ (2)	1,9301
[Fe-CN ₂] ⁻ (2)	1,9126
[Fe-CN ₃] ⁻ (2)	1,8976
[Fe-CN ₄] ⁻ (2)	1,9297
[Fe-CN ₅] ⁻ (2)	1,9130
[Fe-CN ₆] ⁻ (2)	1,9114

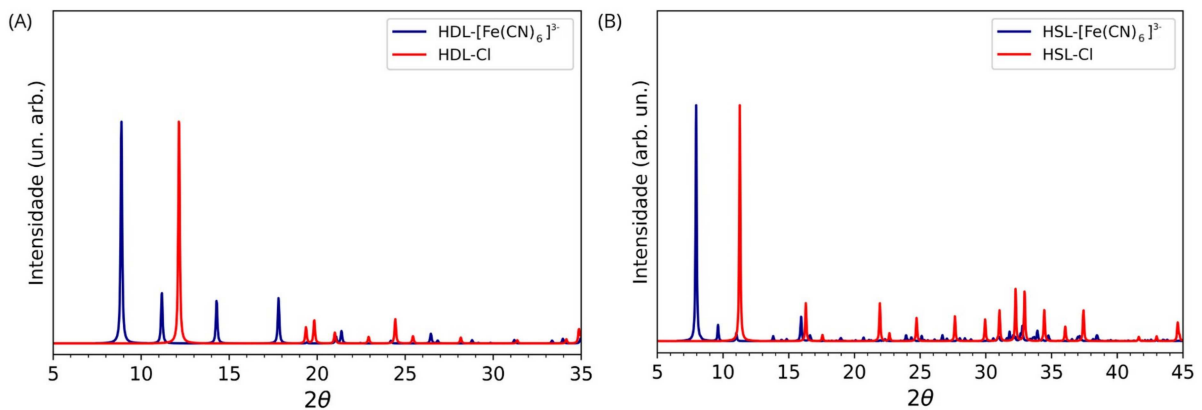
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

É possível verificar que as distâncias de ligação entre os cianetos e o ferro(III) de ambos os complexos mantiveram-se muito próximas, visto que a alteração observada nestas é negligenciável.

5.1.1 Difratoograma de raios X

Uma técnica de caracterização importante para confirmar a intercalação de espécies nos materiais lamelares é a difração de raios-X, uma vez que as reflexões (00l) estão relacionadas com o espaçamento basal. Assim, para este tipo de material o deslocamento do primeiro pico indica se a intercalação de uma determinada espécie no sistema distorce/altera a estrutura. Desta forma, a fim de verificar a alteração estrutural provinda da intercalação do ferricianeto nos modelos estruturais utilizados neste trabalho foi realizada a simulação dos difratogramas de raios X para ambos os sistemas. Os DRXs simulados para o Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆] e Mg-Al-Cl, e para o Zn-[Fe^{III}(CN)₆] e Zn-Cl, se encontram nas Figuras 9A e B, respectivamente.

Figura 9 - Difratoogramas de raios X simulados para os sistemas Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆] e Mg-Al-Cl (A) e Zn-[Fe^{III}(CN)₆] e Zn-Cl(B).



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Em ambos os padrões simulados de DRXs observa-se um deslocamento do primeiro pico (00l) em relação ao pico (00l) do material com íon cloreto em seu meio interlamelar, indicando que a intercalação do íon [Fe(CN)₆]³⁻ alterou os parâmetros de cela aumentando o espaçamento basal.⁶¹

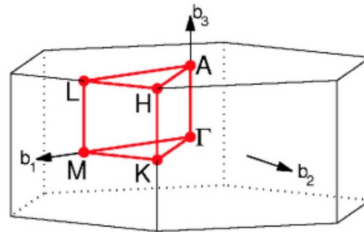
5.2 ANÁLISE ELETRÔNICA

Analisar a estrutura de bandas de um determinado cristal possibilita classificar este como condutor, semicondutor ou isolante. Isto é possível pois quando há um *gap* de energia entre o último orbital ocupado da banda de valência e o primeiro desocupado da banda de condução estes podem ser classificados como isolante ou semicondutor, e quando não há são

denominados como condutores. Baccaro afirma que um material semiconductor detém um *gap* maior que 0 eV e menor que 4 eV, enquanto que um isolante possui um *gap* acima de 4 eV.⁶²

Para o cálculo de estrutura de bandas do Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆] foi feita uma aproximação de simetria. Para esta aproximação foi necessário analisar os parâmetros de rede da estrutura otimizada, onde estes indicaram que a simetria aproximada para este sistema é hexagonal, dado os parâmetros de rede $a = b = 9,06 \text{ \AA}$ e $c = 8,80 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. Desta forma, o diagrama de estrutura de bandas foi calculado seguindo o caminho através dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin: $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow L \rightarrow H \rightarrow A | L \rightarrow M | K \rightarrow H$ (Figura 10).

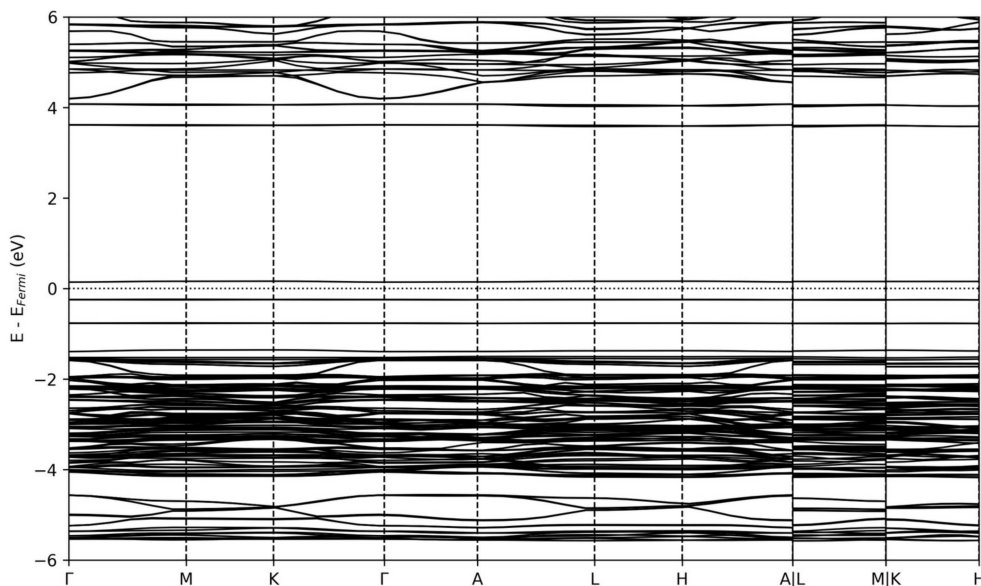
Figura 10 – Caminho $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow L \rightarrow H \rightarrow A | L \rightarrow M | K \rightarrow H$ na primeira zona de Brillouin para o Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆] (HEX).



Fonte: Adaptado de Setyawan *et al.* (2010).⁶³

A Figura 11 apresenta o diagrama de estrutura de bandas do Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆].

Figura 11 – Estrutura de bandas para o Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆].



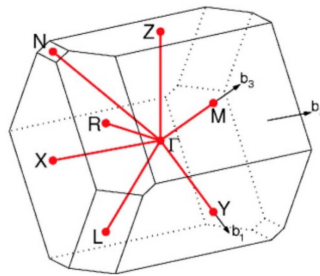
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Analisando o diagrama da Figura 11 observa-se que há um *gap* expressivo, com um valor igual a 3,93 eV que foi determinado a partir do cálculo n-SCF realizado. Desta forma,

visto que o *gap* se encontra na faixa de 0 a 4 eV este material pode ser classificado como semicondutor.⁶² Além disso, é possível classificar a natureza deste *gap*, como sendo *gap* indireto, dado que o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução não coincidem.

Este mesmo procedimento foi realizado para o $\text{Zn}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, onde considerando os parâmetros de rede da estrutura otimizada, em que $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$, chega-se a uma simetria aproximada de um sistema cristalino triclinico. Desta forma, o diagrama de estrutura de bandas foi calculado seguindo o caminho através dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin: $X \rightarrow \Gamma \rightarrow Y \mid L \rightarrow \Gamma \rightarrow Z \mid N \rightarrow \Gamma \rightarrow M \mid R \rightarrow \Gamma$ (Figura 12).⁶³

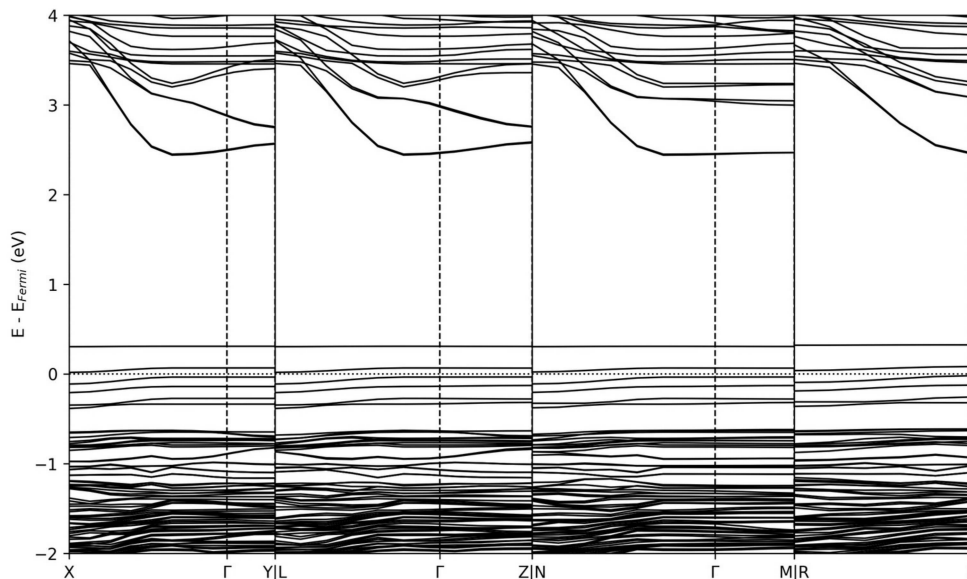
Figura 12 – Caminho $X \rightarrow \Gamma \rightarrow Y \mid L \rightarrow \Gamma \rightarrow Z \mid N \rightarrow \Gamma \rightarrow M \mid R \rightarrow \Gamma$ na primeira zona de Brillouin para o $\text{Zn}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (TRI).



Fonte: Adaptado de Setyawan *et al.* (2010).⁶³

A Figura 13 apresenta o diagrama de estrutura de bandas do $\text{Zn}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$.

Figura 13 – Estrutura de bandas para o $\text{Zn}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$.



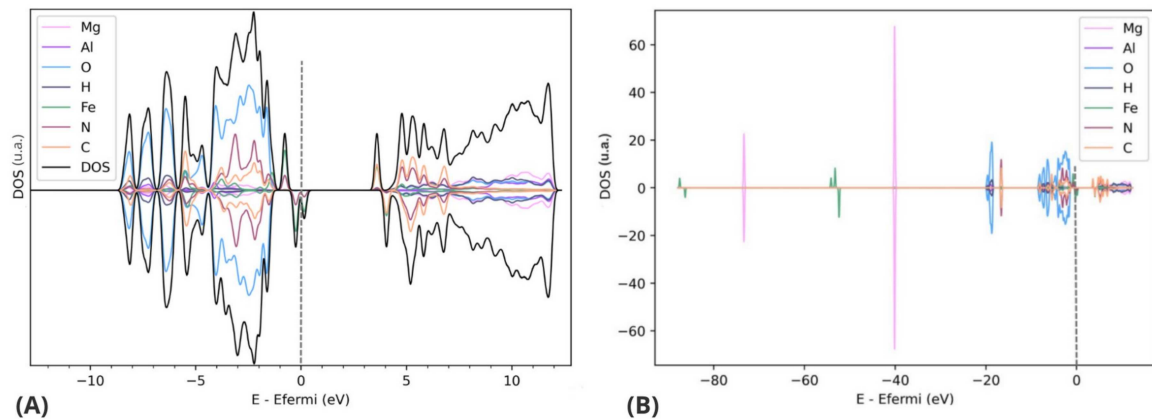
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Analogamente ao HDL, ao analisar o diagrama da Figura 13 observa-se que também há um *gap* expressivo de 2,26 eV, determinado a partir do cálculo n-SCF realizado. Logo,

para um *gap* maior que 0 e menor que 4 eV o material estudado pode ser classificado como semicondutor.⁶² Ademais, a natureza deste *gap*, assim como no caso anterior, é classificado como indireto.

Os cálculos de densidade de estados (DOS, do inglês *Density Of States*) e densidade de estados projetada (pDOS, do inglês *projected Density Of States*) são capazes de descrever o número de estados que se encontram disponíveis para serem ocupados. Logo, a partir destes cálculos torna-se possível analisar a acidez e basicidade de um determinado material. O material que apresenta maior caráter ácido será aquele que tiver uma maior densidade de estados na banda de condução próxima ao nível de Fermi, ou seja, que possui uma tendência maior em receber elétrons. Em contrapartida, aquele que apresenta uma maior densidade na banda de valência próxima ao nível de Fermi detém maior basicidade frente aos demais, indicando uma maior probabilidade em doar elétrons. A Figura 14 mostra o DOS e pDOS para os átomos do HDL, neste gráfico foram plotadas as curvas para os elétrons *up* e *down* separadamente devido a configuração do íon de Fe(III) que detém elétrons desemparelhados.

Figura 14 – Densidade de estados (DOS) ampliada perto do nível de Fermi (A) e densidade de estados projetada (pDOS) (B) para os átomos que constituem o Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆].



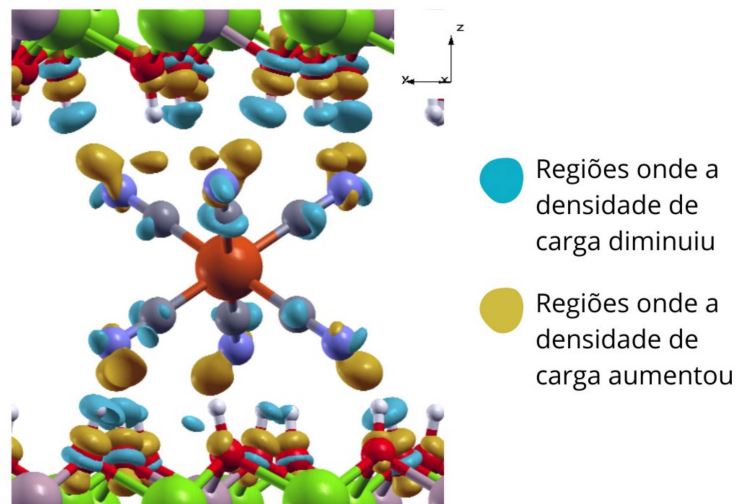
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Ao analisar a Figura 14B nota-se que apenas o carbono, nitrogênio e ferro apresentam alguma diferença entre os estados *up* e *down* confirmando que apenas estes apresentam spin polarizados, comportamento este que não é apresentado pelos átomos da lamela. Além disto, analisando a Figura 14A observa-se que os sítios que possuem o caráter mais básico, ou seja, que detém maior tendência em doar elétrons são aqueles que apresentam a densidade de estados mais próxima ao nível de Fermi, onde no caso do Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆] são sítios dos átomos que compõem o complexo que apresentam maior basicidade frente aos demais. Desta

forma, a hidroxila da lamela tende a interagir com o complexo. Isto é corroborado de forma qualitativa pela diferença de densidade de cargas representada na Figura 15.

O cálculo de diferença de densidade de carga (DDC) mostra de forma qualitativa estas interações indicando como funcionou a migração de densidade de carga em cada sistema. Para este cálculo os lobos amarelos indicam as regiões em que houve um aumento na densidade de carga naquela região, enquanto os lobos azuis indicam as regiões onde a densidade diminuiu. A Figura 15 apresenta a diferença de densidade de carga para o Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆] quando inserido o [Fe^{III}(CN)₆]³⁻, para a obtenção da imagem realizou-se o cálculo utilizando a equação 4.1 como base.

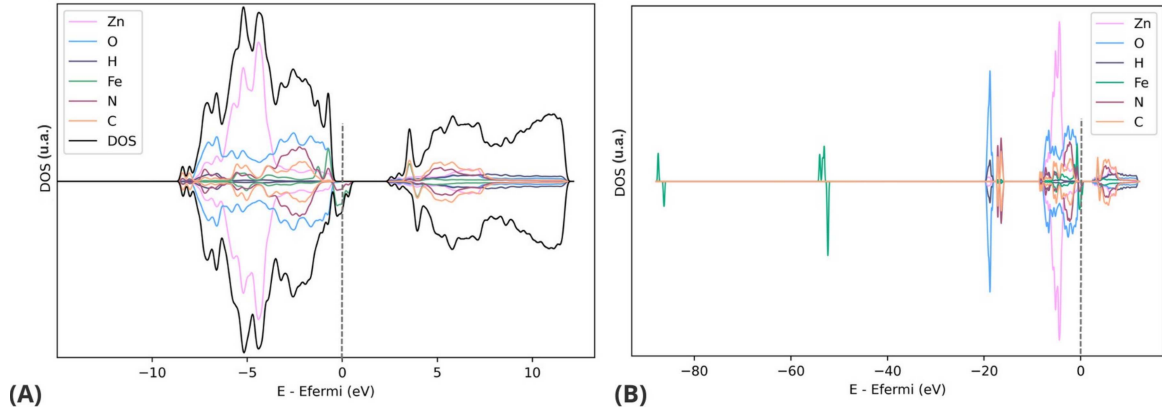
Figura 15 – Diferença de densidade de carga entre o Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆] e os fragmentos que o compõem, lamela e [Fe^{III}(CN)₆]³⁻.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Observa-se que a migração de densidade de carga sofrida pelo sistema indica que há transferência de carga ocorrendo entre os íons cianeto do complexo e as hidroxilas da lamela. A mesma análise pode ser realizada para a estrutura do HSL (Figura 16).

Figura 16 – Densidade de estados (DOS) (A) e densidade de estados projetada (pDOS) (B) para os átomos que constituem o $\text{Zn}-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$.

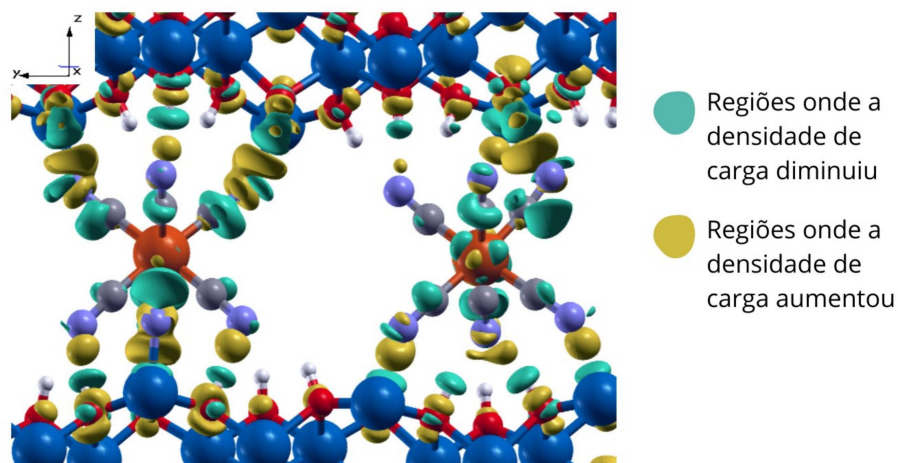


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Analisando a Figura 16A observa-se o mesmo comportamento apresentado pelo sistema anteriormente analisado, ou seja, assim como para o HDL, o complexo apresenta os sítios de maior basicidade e como consequência este detém a maior probabilidade em doar seus elétrons. Ademais, analisando a Figura 16B observa-se que apenas os átomos que compõem o complexo demonstram alguma diferença entre os estados *up* e *down*, indicando que a polarização de spin está localizada nos compostos de coordenação.

A partir dos resultados obtidos com o cálculo de DDC foi possível verificar que há interações ocorrendo entre a lamela e o complexo, em específico, entre os cianetos do complexo e as hidroxilas da lamela confirmando os resultados indicados pelo gráfico de DOS e pDOS. A Figura 17 apresenta a diferença de densidade de carga dada pela expressão 4.1.

Figura 17 – Diferença de densidade de carga entre o $\text{Zn}-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ e os fragmentos que o compõem, lamela e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Após a análise da DDC foi verificada a ocorrência de transferência de carga entre o complexo e a lamela. Percebe-se que estas transferências não estão muito localizadas, indicando que há muita interação acontecendo entre o ferricianeto e a lamela.

Ainda sobre as interações existentes entre lamela e complexo, os dados apresentados anteriormente são corroborados para os dois sistemas através da análise das cargas de Bader. O cálculo de cargas de Bader foi realizado de maneira a complementar as informações acerca das interações existentes, demonstrando de forma quantitativa as alterações nas cargas dos átomos após a intercalação do complexo, sugerindo assim as possíveis interações que ocorrem entre as lamelas do HDL e HSL e o ferricianeto que se encontra acomodado no espaço interlamelar (Tabelas 4 e 5).

Tabela 4 – Cargas de Bader médias dos átomos que compõem o HDL e somatório das cargas de Bader de cada átomo do sistema.

Átomo	Lamela	[Fe ^{III} (CN) ₆] ³⁻	HDL
Mg	1,7479	-	1,7414
Al	3,0000	-	3,0000
O	-1,9153	-	-1,9445
H	0,9992	-	0,9997
Fe	-	1,0434	1,0754
C	-	1,9357	1,9479
N	-	-2,6097	-2,5343
SOMA	+3,0000	-3,0000	+2 (Mg-Al), -2 [Fe ^{III} (CN) ₆]

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Um ponto relevante a ser discutido é o somatório da contribuição de carga de cada um dos átomos que compõem a lamela do HDL e aqueles que compõem o complexo. Quando somada a contribuição dos 45 átomos da lamela chegamos a uma carga de Bader total de +3,0000 antes da inserção do complexo e para os 13 átomos do complexo chega-se a um valor de -3,0000. Após o processo de intercalação, esse somatório para carga vai para +2,0000 e -2,0000, respectivamente.

Desta forma, ao analisar esses valores para as cargas de Bader, verifica-se que há alterações na carga total do complexo e da lamela quando inserido o complexo no espaço interlamelar, indicando, assim, a existência de interações acontecendo entre o complexo e a lamela por meio de transferência de carga. A mesma análise pode ser feita para o HSL.

Tabela 5 – Cargas de Bader médias dos átomos que compõem o HSL e somatório das cargas de Bader de cada átomo do sistema.

Átomo	Lamela	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$	HSL
Zn _{oh}	1,3826	-	1,3502
Zn _{td}	1,3214	-	1,3030
O	-1,5851	-	-1,6371
H	0,9863	-	0,9994
Fe	-	1,0287	1,0746
C	-	1,9354	1,9471
N	-	-2,6075	-2,5147
SOMA	+6,0000	-6,0000	+4 (Zn), -4 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$

*O índice “oh” indica o Zn octaédrico e “td” indica o Zn tetraédrico.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Para o HSL ao somar a contribuição dos 63 átomos da lamela chega-se a uma carga de Bader total para ela de +6,0000 antes da inserção do complexo e para os 26 átomos dos complexos chega-se a um valor de -6,0000. Após o processo de intercalação, esse somatório para carga vai para +4,0000 e -4,0000, respectivamente. Ou seja, assim como para o HDL ao analisar os valores calculados para as cargas de Bader, verifica-se que há alterações na carga total do complexo e da lamela após a intercalação, indicando que há transferência de carga.

5.3 ANÁLISE DE HIDRATAÇÃO

É válido lembrar que um conceito importante a ser discutido e comparado com os dados experimentais é o espaçamento basal (l). O espaçamento basal é composto do tamanho da lamela mais a distância existente entre duas lamelas adjacentes, sabe-se que a distância interlamelar (d) varia de acordo com a espécie a ser intercalada, ou seja, quanto maior o raio desta espécie maior será d e como consequência maior será l . Este parâmetro é muito utilizado para verificação de intercalação de espécies, ou seja, a alteração neste indica se aquela espécie se encontra acomodada ou não no espaço interlamelar.^{23,24}

Marangoni reportou a intercalação do ferricianeto com um espaçamento basal de 11,20 Å quando este se encontra alocado no meio interlamelar do hidroxissal de zinco e de 10,70 Å quando este é intercalado no espaço interlamelar do hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio.⁶¹ Após a otimização das estruturas desidratadas foram encontrados os espaçamentos basais de 11,10 Å e 9,95 Å para o Zn- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ e o Mg-Al- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, respectivamente. A Tabela 6 agrupa os valores experimentais e simulados para o espaçamento basal do HDL e

HSL.

Tabela 6 – Espaçamento basal experimental e simulado para o HDL e o HSL.

Espaçamento basal (Å)	
Experimental (HDL)	10,70
Simulado (HDL)	9,95
Experimental (HSL)	11,20
Simulado (HSL)	11,10

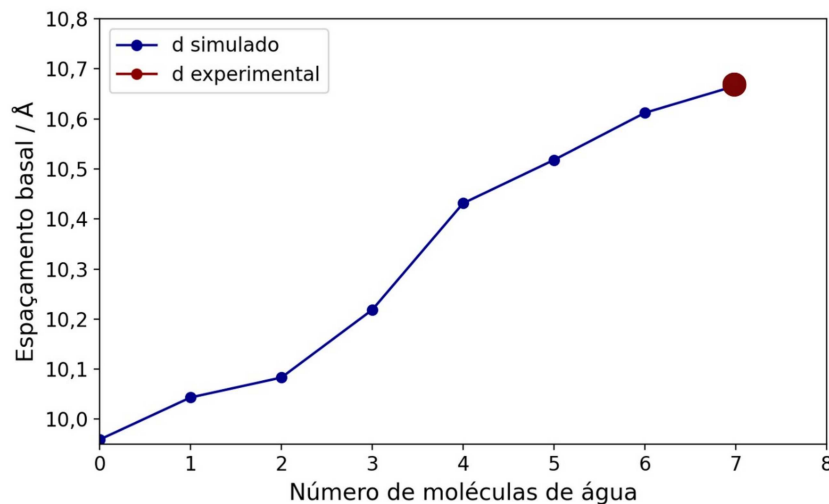
Nota: dados experimentais reportados de Marangoni.⁶¹

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Quando comparados os valores experimentais e calculados do espaçamento basal encontra-se uma diferença de 0,87% para o HSL e de 6,96% para o HDL. Apesar do valor baixo observado nas diferenças calculadas, estas ainda podem ser minimizadas uma vez que as estruturas utilizadas para o procedimento experimental encontravam-se hidratadas, enquanto que as estruturas iniciais simuladas neste trabalho encontram-se desidratadas.

A inserção de moléculas de água tende a tornar mais próximos os dados teóricos dos experimentais, uma vez que as diferenças encontradas para o espaçamento basal são negativas. Foram realizados os testes da quantidade de moléculas de água que poderiam estar presentes no espaço interlamelar de cada um dos sistemas estudados. Fez-se a introdução de uma molécula de água por vez realizando a otimização da estrutura a cada inserção de uma nova molécula onde, com os resultados obtidos, gerou-se a relação explicitada no gráfico (Figura 18) entre o número de moléculas de águas e o espaçamento basal da estrutura.

Figura 18 - Gráfico de espaçamento basal versus número de moléculas de H₂O para o HDL.

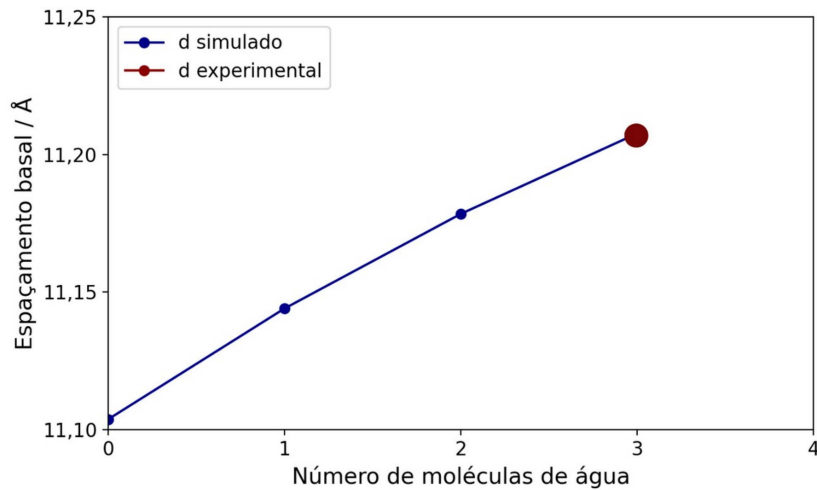


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A partir da Figura 18 observa-se que quando o número de moléculas de águas inseridas no Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆] é igual 7 o espaçamento basal simulado é semelhante ao espaçamento basal experimental apresentando uma diferença de 0,32%, sugerindo assim que este seja o número provável de moléculas de água para o Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆] hidratado.

O mesmo procedimento foi realizado para o HSL, gerando a relação explicitada no gráfico (Figura 19) entre o número de moléculas de águas e o espaçamento basal da estrutura.

Figura 19 - Gráfico de espaçamento basal versus número de moléculas de H₂O para o HSL.

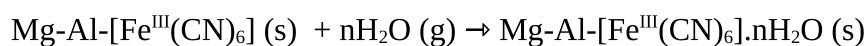


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Através da Figura 19 verifica-se que quando o número de moléculas de águas inseridas no Zn-[Fe^{III}(CN)₆] é igual três o espaçamento basal simulado converge ao espaçamento basal experimental apresentando uma diferença de 0,07%, sugerindo, desta forma, que este é o número provável de moléculas de água para o Zn-[Fe^{III}(CN)₆] hidratado.

5.3.2 Energia de hidratação

Para auxiliar na definição e caracterização da estrutura hidratada mais estável tanto para o HDL quanto para o HSL, calculou-se através do cálculo de fônons a energia de hidratação destes materiais. Dado que as moléculas de água e o íon intercalado interagem de forma apreciável. Assim, a energia de hidratação para o HDL estudado foi calculada considerando a seguinte reação:

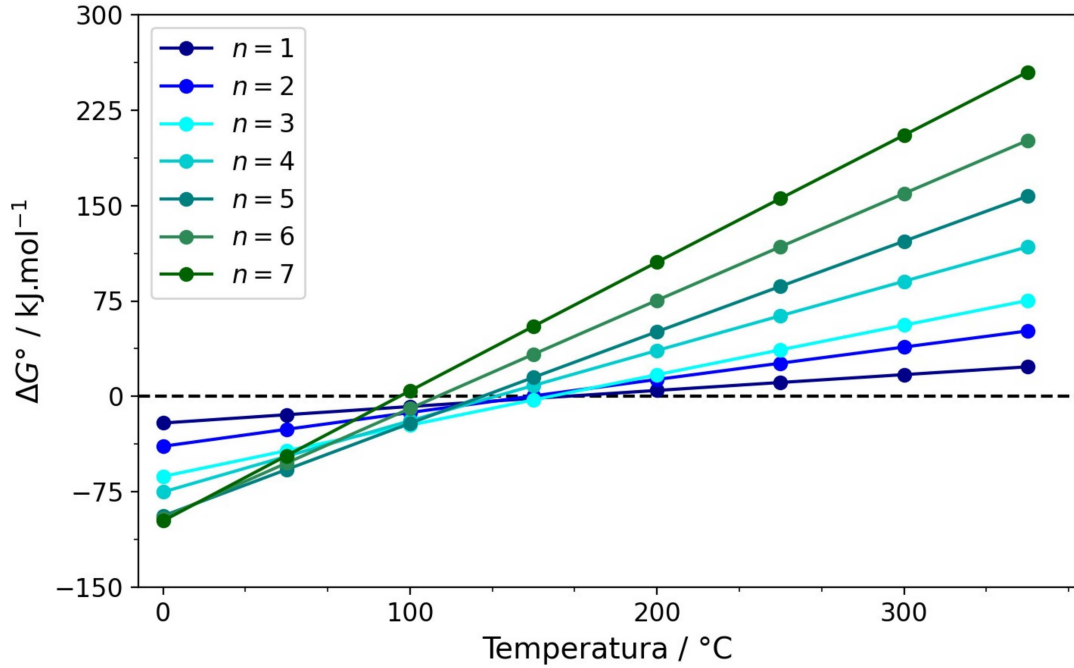


Onde n é o número de moléculas de água inseridas no HDL. A expressão utilizada para a

construção do gráfico (Figura 20) é dada por:

$$\Delta G = G_{HDL-Hidratado} - (G_{HDL-desidratado} + nG_{H_2O}) \quad (5.1)$$

Figura 20 – ΔG de hidratação para o HDL.

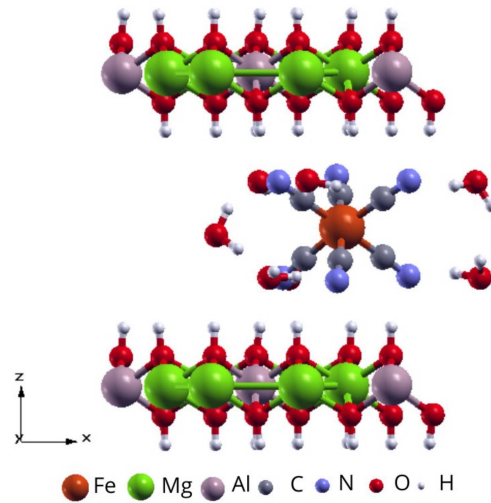


*O n indica o número de moléculas de água.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

O gráfico demonstra que a estrutura mais estável a 25°C é aquela que contém sete moléculas de água em seu meio interlamelar assim como foi sugerido pela análise do espaçamento basal. Desta forma, a estrutura utilizada nas próximas análises será a do Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆].7H₂O (Figura 21).

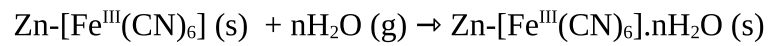
Figura 21 – Estrutura otimizada do HDL hidratado (Mg-Al-[Fe^{III}(CN)₆].7H₂O).



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

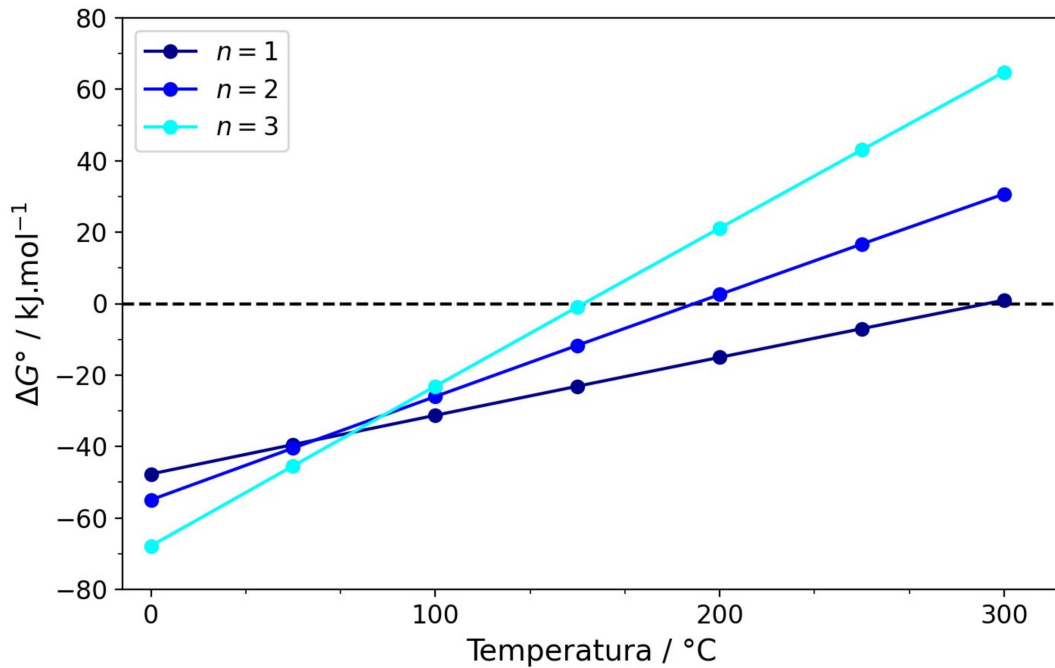
É válido ressaltar que neste estudo os valores obtidos para o ΔH e o ΔS são negativos para todos os valores de n em toda a faixa de temperatura estudada (Figura A.1 e A.2 – Anexo A).

Do mesmo modo, foi realizada a análise da energia de hidratação para o HSL, onde esta foi obtida considerando a seguinte reação:



Onde n é o número de moléculas de água inseridas no HSL. A expressão utilizada para a construção do gráfico (Figura 22) é dada por:

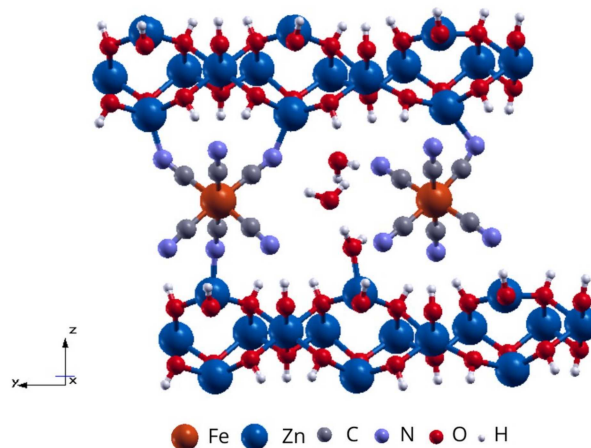
$$\Delta G = G_{\text{HSL-Hidratado}} - (G_{\text{HSL-desidratado}} + nG_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (5.2)$$

Figura 22 – ΔG de hidratação para o HSL.

*O n indica o número de moléculas de água.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A partir da Figura 22 nota-se que assim como na análise do espaçamento basal a estrutura mais estável a 25°C para o HSL hidratado é aquela que contém três moléculas de água em seu meio interlamelar. Assim, a estrutura utilizada nas próximas análises será a do $\text{Zn-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$ (Figura 23).

Figura 23 – Estrutura otimizada do HSL hidratado ($\text{Zn-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$).

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

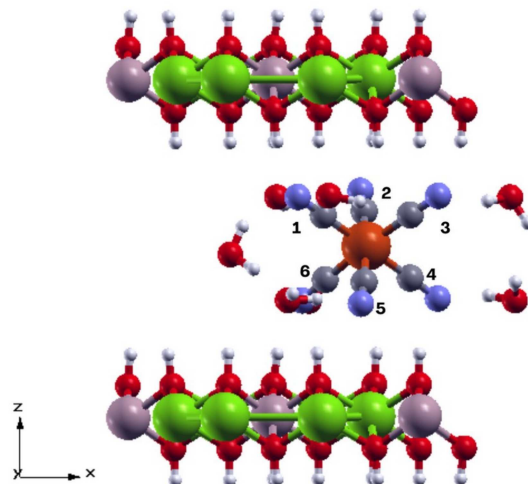
Uma observação relevante desta análise de hidratação é que os valores obtidos para o ΔH e ΔS são negativos para todas as estruturas analisadas em toda a faixa de temperatura estudada (Figura A.3 e A.4 – Anexo A). Ademais, através destes resultados é possível admitir

que os modelos estruturais usados tanto para o HDL quanto para o HSL são consistentes com os resultados experimentais reportados.

5.3.2 Análise estrutural dos materiais hidratados

A partir da estrutura otimizada do HDL hidratado é possível notar um afastamento entre a lamela e o complexo quando comparada ao material desidratado, indicando que ocorreu um aumento no espaço interlamelar (l). Além deste afastamento observa-se que ocorrem também pequenas variações nas distâncias dos íons cianeto para o ferro(III) (Tabela 7).

Figura 24 – Enumeração dos íons cianeto no complexo inserido no espaço interlamelar do HDL hidratado.



Fonte: Elaborada pela autora (2024)

Ao avaliar a Figura 24 nota-se que a presença das águas no meio interlamelar alterou o direcionamento das hidroxilas da lamela, alinhando-as. Esse comportamento é o oposto do observado quando há apenas o complexo no meio interlamelar.

Tabela 7 - Distâncias de ligação entre os íons cianeto e ferro(III) do complexo.

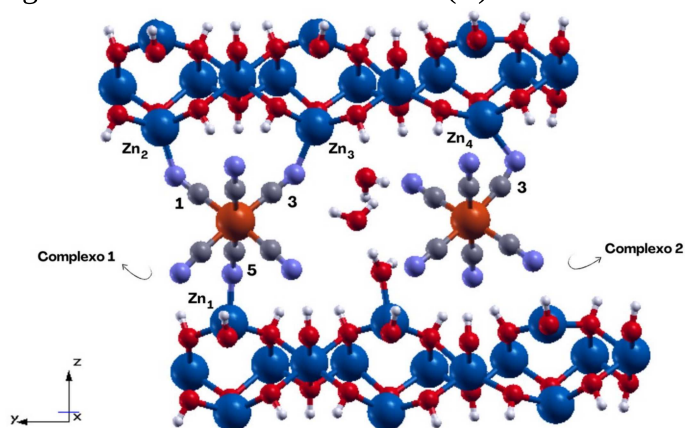
Ligação	Distância (Å)
[Fe-CN ₁]	1,9026
[Fe-CN ₂]	1,8976
[Fe-CN ₃]	1,8972
[Fe-CN ₄]	1,8890
[Fe-CN ₅]	1,8923
[Fe-CN ₆]	1,9035

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Essas variações nas distâncias mesmo que pequenas demonstram a influência da água na estrutura como um todo. No entanto, mesmo que um pouco maiores do que as observadas no HDL desidratado as variações não acarretam qualquer prejuízo na geometria do complexo, mantendo-se mesmo após a inserção das moléculas de água no meio interlamelar.

Assim como para o HDL, ao avaliar a estrutura otimizada do HSL hidratado e as distâncias entre os íons cianeto coordenados aos zínco da lamela nota-se a ocorrência de um afastamento entre a lamela e o complexo quando comparada ao material desidratado (Tabela 8).

Figura 25 – Distâncias entre zínco(II) e íons cianeto.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 8 - Distâncias de ligação entre os íons cianeto e zinco(II).

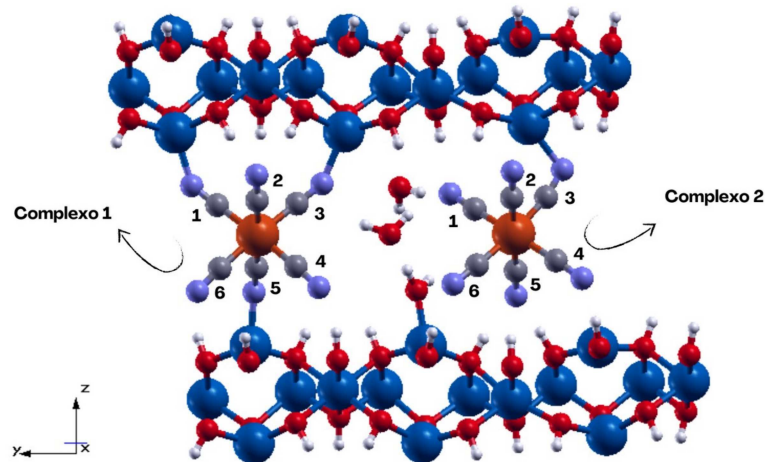
Ligação	Distância* (Å)	Distância (Å)
$[\text{Zn}_1-\text{CN}^-]_1$	1,9567	1,9662
$[\text{Zn}_2-\text{CN}^-]_3$	1,9825	1,9924
$[\text{Zn}_3-\text{CN}^-]_5$	1,9723	2,0367
$[\text{Zn}_4-\text{CN}^-]_2$	2,0490	2,0997

O símbolo ‘’ indica as distâncias para a estrutura desidratada.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Além disto, observa-se também pequenas variações nas distâncias dos íons cianeto para o ferro(III) indicando a influência da água na acomodação dos átomos do HSL (Tabela 9).

Figura 26 - Enumeração dos íons cianeto em cada um dos complexos inseridos no espaço interlamelar do HSL hidratado.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 9 - Distâncias de ligação entre os íons cianeto e o ferro(III) de cada complexo.

Ligação	Distância (Å)
[Fe-CN ⁻ ₁] (1)	1,9082
[Fe-CN ⁻ ₂] (1)	1,9021
[Fe-CN ⁻ ₃] (1)	1,9132
[Fe-CN ⁻ ₄] (1)	1,9218
[Fe-CN ⁻ ₅] (1)	1,8812
[Fe-CN ⁻ ₆] (1)	1,9241
[Fe-CN ⁻ ₁] (2)	1,9192
[Fe-CN ⁻ ₂] (2)	1,9034
[Fe-CN ⁻ ₃] (2)	1,8887
[Fe-CN ⁻ ₄] (2)	1,9178
[Fe-CN ⁻ ₅] (2)	1,9060
[Fe-CN ⁻ ₆] (2)	1,9066

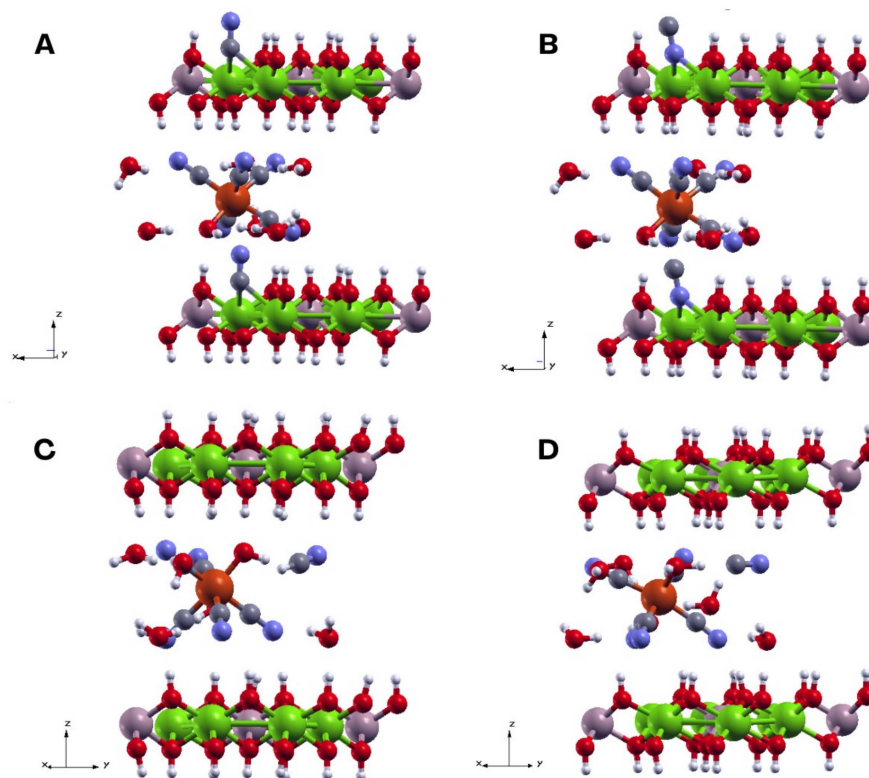
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

As variações nas distâncias evidenciadas na Tabela 9 são muito pequenas e por isso não alteram de forma apreciável a geometria do complexo, mantendo-se mesmo após a inserção das moléculas de água no meio interlamelar.

5.4 ANÁLISE DE ESTABILIDADE

Para avaliar a estabilidade do complexo dentro do espaço interlamelar de cada um dos materiais foi realizada a substituição de CN⁻ por H₂O, OH⁻ da lamela e a possibilidade de formação de HCN e OH⁻. A Figura 27 apresenta a estrutura otimizada de cada um dos casos mencionados para o HDL.

Figura 27 – Substituição de CN^- por (A) OH^- da lamela onde a ligação é realizada pelo carbono, (B) OH^- da lamela onde a ligação é realizada pelo nitrogênio, (C) OH^- provindo da água e formação de HCN e (D) H_2O .



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Essas estruturas detêm as energias apresentadas na tabela abaixo, onde o ΔE calculado é dado por:

$$\Delta E = E_{\text{Mg-Al-[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]} - E_{\text{substituído}} \quad (5.3)$$

Tabela 10 – Energias das estruturas otimizadas.

Tipo de substituição	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$
Mg-Al-[$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5$]- H_2O -CN (D)	85,54
Mg-Al-[$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5$]-OH-HCN (C)	112,61
Mg-Al-[$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5$]-OH-NC (B)	177,14
Mg-Al-[$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5$]-OH-CN (A)	196,48
Sem substituição - Mg-Al-[$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$]	0

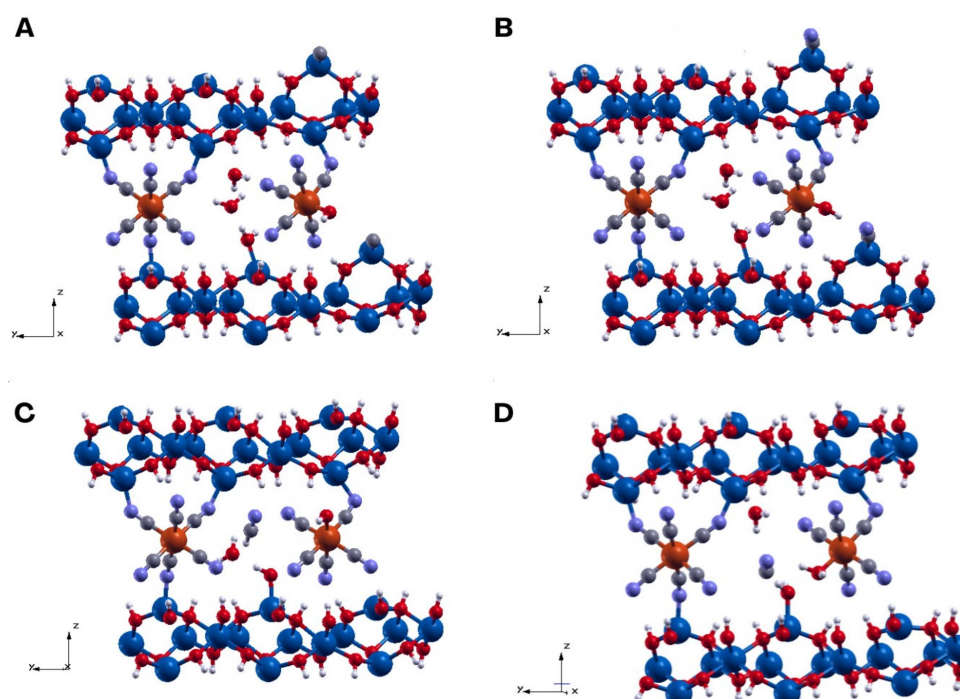
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Ao analisar os ΔE apresentados na Tabela 10 observa-se que quando o complexo encontra-se decomposto a energia eletrônica da estrutura é bem maior, ou seja, as estruturas formadas a partir da substituição do CN^- do complexo são menos estáveis. Assim, é possível afirmar que o complexo preserva sua estabilidade mesmo após ser inserido no meio

interlamelar.

O mesmo procedimento foi realizado para o HSL, gerando assim as estruturas otimizadas apresentadas na Figura 28.

Figura 28 – Substituição de CN^- por (A) OH^- da lamela onde a ligação é realizada pelo carbono, (B) OH^- da lamela onde a ligação é realizada pelo nitrogênio, (C) OH^- provindo da água e formação de HCN e (D) H_2O .



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Essas estruturas detêm as energias apresentadas na Tabela 11, onde o ΔE calculado é dado por:

$$\Delta E = E_{\text{Zn-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]} - E_{\text{substituído}} \quad (5.4)$$

Tabela 11 – Energias das estruturas otimizadas.

Tipo de substituição	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$
Zn- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ - H_2O -CN (D)	94,09
Zn- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ -OH-HCN (C)	73,74
Zn- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ -OH-CN (B)	65,65
Zn- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]$ -OH-NC (C)	82,56
Sem substituição - Zn- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$	0

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os valores positivos para o ΔE de cada substituição realizada demonstram que a energia eletrônica da estrutura é bem maior quando o complexo encontra-se decomposto, ou

seja, as estruturas formadas são menos estáveis. Desta maneira, é possível afirmar que sua estabilidade é conservada mesmo após a intercalação.

A partir destes resultados sugere-se que ambas as estruturas permitem o armazenamento do ferricianeto até uma certa quantidade mantendo sua estrutura estável para ser utilizado, após estudos, em diversas aplicações.

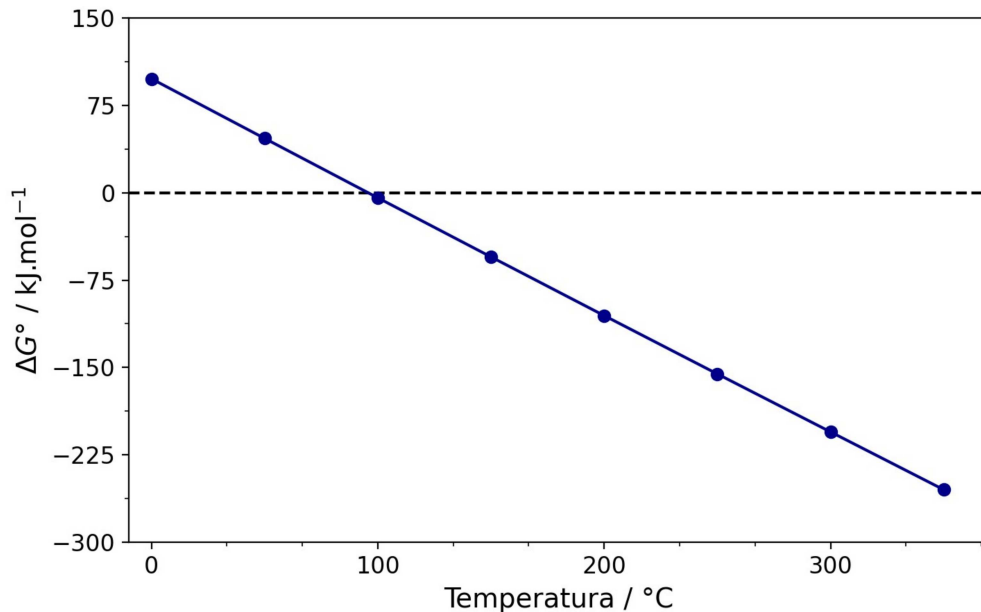
5.5 TERMODINÂMICA DE DESIDRATAÇÃO

Partindo das estruturas mais estáveis para cada um dos sistemas foi realizada a análise de desidratação destes. Onde o gráfico ΔG de desidratação (Figura 29), foi construído considerando as seguintes condições:



$$\Delta G = (G_{\text{HDL-desidratado}} + 7G_{\text{H}_2\text{O}}) - G_{\text{HDL-Hidratado}} \quad (5.5)$$

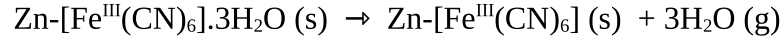
Figura 29 – ΔG de desidratação para o HDL.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

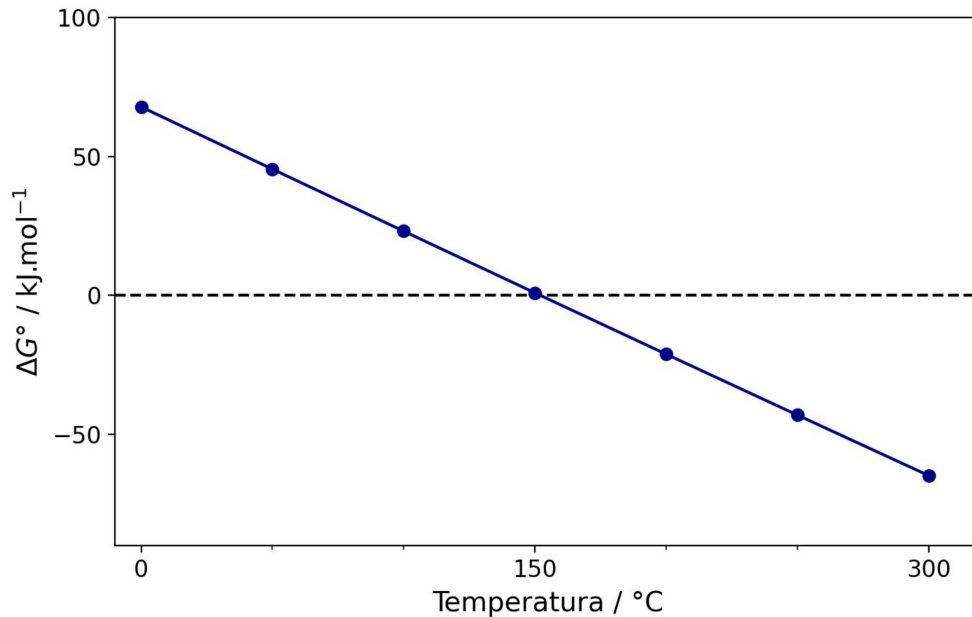
A partir de 100°C a desidratação do HDL ocorre de forma espontânea, visto que neste ponto o ΔG calculado detém um valor negativo. Assim, em temperatura ambiente, 25°C, o Mg-Al- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ tende a permanecer em sua forma hidratada.

Para o gráfico referente ao HSL (Figura 30) foram consideradas as seguintes condições:



$$\Delta G = (G_{\text{HSL-desidratado}} + 3G_{\text{H}_2\text{O}}) - G_{\text{HSL-Hidratado}} \quad (5.6)$$

Figura 30 – ΔG de desidratação para o HSL.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Em relação ao HSL a sua desidratação ocorre de maneira espontânea a partir de 150°C, uma vez que o valor obtido para o ΔG torna-se negativo. Deste modo, em temperatura ambiente, 25°C, o Zn- $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, assim como o HDL tende a permanecer em sua forma hidratada. Para ambas as estruturas os valores encontrados para o ΔH e o ΔS são positivos em toda a faixa de temperatura estudada (Figuras B.1, B.2, B.3 e B.4 – Anexo B). A única diferença importante entre os dois materiais é o intervalo de temperatura em que estes permanecem hidratados, o intervalo para o HSL é maior que o do HDL.

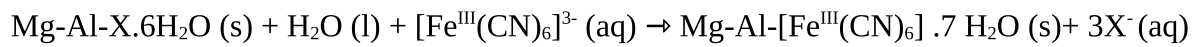
Assim como no estudo de estabilidade, a análise de desidratação do HSL e HDL sugere que é possível armazenar o complexo de forma estável, em outras palavras, este mantém sua estrutura à temperatura ambiente permitindo aplicá-lo posteriormente.

5.6 TROCA IÔNICA

Nessa sessão está descrito o estudo da possibilidade de realização de troca iônica.

5.6.1 Troca Iônica HDL

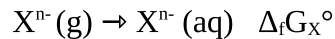
Os estudos acima acerca das propriedades do HDL foram realizados, a fim de entender e analisar a possibilidade de remoção de espécies aniônicas tóxicas provenientes de águas residuais. Assim, a possibilidade de troca iônica utilizando cloreto e nitrato como precursores foi investigada. As energias de troca iônica para o HDL foram calculadas considerando a seguinte reação:



Onde X representa as espécies NO_3^- e Cl^- que podem ser substituídas pelo o íon ferricianeto. A energia de Gibbs foi obtida através da seguinte expressão:

$$\Delta G = ((G_{\text{HDL-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]} + 3G_X^{(\text{aq})}) - (G_{\text{HDL-X}} + G_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} + G_{\text{H}_2\text{O}})) / N_{\text{Mg+Al}} \quad (5.7)$$

Em que $G_X^{(\text{aq})}$ segue a seguinte reação:



e é dado por

$$G_X^{(\text{aq})} = (G_X^{(\text{g})} + \Delta_f G_X^\circ) \quad (5.8)$$

Onde $G_X^{(\text{g})}$ é a energia livre de Gibbs do ânion X em fase gasosa e $\Delta_f G_X^\circ$ é a energia livre de Gibbs padrão de formação do íon hidratado a partir do seu estado gasoso. Estes $\Delta_f G^\circ$ foram obtidos através dos dados experimentais reportados por Lide.⁶⁴ O valor de $G_X^{(\text{g})}$ para cada um dos íons foi obtido através de cálculos DFT.

Tabela 12 – Estudo termodinâmico da reação de troca iônica usando o Mg-Al-Cl e o Mg-Al- NO_3 como precursores. A entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs foram calculados a 298,15K (kJ/mol).

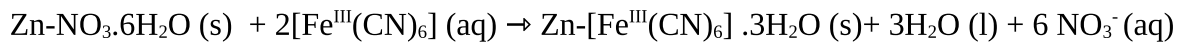
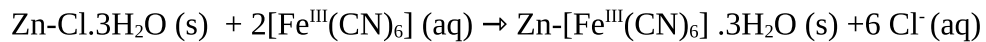
Ânion	TΔS	ΔH	ΔG
$3 \text{ Cl}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	-67,51	-95,25	-162,76
$3 \text{ NO}_3^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	-51,76	-105,84	-157,60

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os valores de energia de Gibbs indicam que a troca iônica de íons cloreto e nitrato pelo íon ferricianeto ocorre de forma espontânea em temperatura ambiente, ou seja, a troca deste ânion tóxico por outros ânions que apresentam menor teor de toxicidade é favorável. As reações apresentam um valor de ΔH negativo, sugerindo que a troca destes ânions detêm natureza exotérmica.

5.6.2 Troca Iônica HSL

As energias de troca iônica para o HSL foram calculadas considerando as seguintes reações:



A energia de Gibbs foi obtida através das seguintes expressões:

$$\Delta G = (G_{\text{HSL-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]} + 6 G_{\text{Cl}^-}) - (G_{\text{HSL-Cl}} + 2 G_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}) / N_{\text{Zn}} \quad (5.9)$$

$$\Delta G = ((G_{\text{HSL-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]} + 6 G_{\text{NO}_3^-} + 3 G_{\text{H}_2\text{O}}) - (G_{\text{HSL-NO}_3} + 2 G_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}})) / N_{\text{Zn}} \quad (5.10)$$

Onde a transformação do estado gasoso para o aquoso dos íons envolvidas em solução foi realizada utilizando a equação 5.8, e os valores de $\Delta_f G^\circ$ foram obtidos através dos dados experimentais reportados por Lide e os valores de $G_x^{(g)}$ foram obtidos por meio de cálculos DFT.

Tabela 13 – Estudo termodinâmico da reação de troca iônica usando o Zn-Cl e o Zn-NO₃ como precursores. A entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs foram calculados a 298,15K (kJ/mol).

Ânion	TAS	ΔH	ΔG
$6 \text{Cl}^- \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	14,03	-128,83	-142,86
$6 \text{NO}_3^- \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	98,66	-190,78	-92,12

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Assim como para o HDL, os valores obtidos de energia de Gibbs para o HSL

indicam que as reações de troca iônica propostas ocorrem de forma espontânea em temperatura ambiente, ou seja, a remoção do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é favorável. Ademais, analisando os valores de ΔH uma vez que estes são negativos há um indicativo que a natureza destas reações também é exotérmica.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram investigadas, por meio de cálculos DFT as interações, a estabilidade e a possibilidade de intercalação do complexo ferricianeto, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, no meio interlamelar do hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio e do hidroxissal lamelar de zinco. Para isto foram, inicialmente, realizados testes de sítios para os dois modelos estruturais adotados definindo a posição ideal deste complexo em cada estrutura. A inserção do complexo levou a modificações nas cargas totais das lamelas e do complexo, como pode ser observado nas cargas de Bader de cada um dos sistemas estudados. Além disso, durante a análise da diferença de densidade de carga observou-se que as modificações constatadas pelo cálculo de cargas de Bader provocaram transferência de carga entre os átomos de cianeto e as hidroxilas da lamela em ambos os sistemas. Logo, ambos os cálculos indicaram a existência de interações entre o complexo e a lamela, confirmando assim a possibilidade de intercalação do complexo.

Esta interação também é corroborada pelo cálculo de densidade de estados projetada uma vez que neste observa-se que a interação deverá ocorrer entre os íons cianeto e as hidroxilas da lamela devido ao maior grau de basicidade que os sítios do cianeto apresentam frente aos demais. Este comportamento esperado foi observado nos resultados supracitados. Ademais, uma informação de grande valia fornecida por este cálculo é que apenas os átomos constituintes do complexo apresentam spin polarizado.

Para o estudo da condutividade do material, foi feito o cálculo de otimização de estrutura, onde constatou-se um *gap* de 2,26 eV para o sistema $\text{Zn}-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ e de 3,93 eV para o sistema $\text{Mg-Al}-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, indicando que ambos podem ser classificados como sendo semicondutores. Ademais, foi possível constatar que ambos os *gaps* apresentaram uma natureza indireta.

O estudo termodinâmico da energia de hidratação, associado a análise do espaçamento basal, definiu as estruturas hidratadas mais estáveis para cada caso, onde para o HDL e HSL, o número de moléculas de água foi, respectivamente, sete e três. Além disso, através da análise termodinâmica de desidratação, do $\text{Mg-Al}-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6].7\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{Zn}-[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$, observou-se que ambos os sistemas permanecem em sua forma hidratada em temperatura ambiente, e esta se preserva até 100°C para o HDL e 150°C para o HSL.

O conjunto de resultados obtidos para a troca iônica de Cl^- e NO_3^- para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ para os dois sistemas levou a seguinte ordem de seletividade $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} > \text{Cl}^-$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} > \text{NO}_3^-$,

indicando que o processo de troca entre os ânions é viável e espontâneo.

O estudo realizado é importante na determinação da possibilidade de intercalação de íons ferricianeto em estruturas de hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares, onde a partir das análises realizadas sugere-se que a intercalação ocorre de forma espontânea demonstrando a viabilidade de captura dos íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Com auxílio de futuros estudos acerca da combinação de outros materiais com HDL e HSL, a fim de agregar estrutura ao sólido obtido, os resultados indicam que a possibilidade de retirada dos íons de ferricianeto de águas residuais é promissora a partir do processo de troca iônica.

REFERÊNCIAS

- 1 GOONETILLEKE, A.; LIU, A.; GARDNER, T.; **Urban Stormwater Reuse: An Agenda for Sustainable Development**; Global Sustainable Development Report; Brief for GSDR–2016 Update, United Nations: New York, NY, USA, 2016.
- 2 CARROL, S.; LIU, A.; DAWES, L.; HARGREAVES, M.; GOONETILLEKE, A.; **Role of land use and seasonal factors in water quality degradation**, *Water Resour. Manag.*, v. 27, p. 3433–3440, 2013 .
- 3 GREENWAY, J.; **Water resources management versus the world**[J], *AIMS Geosciences*, v. 7, p. 589-604, 2021.
- 4 CDP. 2018. **Treading Water: Corporate Responses to Rising Water Challenges**. CDP Global Water Report 2018. London, CDP Worldwide.
- 5 United Nations, **The United Nations World Water Development Report 2023: Partnerships and Cooperation for Water**. UNESCO, Paris. 2023.
- 6 RAZANAMAHANDRY, L. C. *et al.*; **Biodegradation of free cyanide by bacterial species isolated from cyanide-contaminated artisanal gold mining catchment area in Burkina Faso**, *Chemosphere*, Volume 157, 2016, Pages 71-78.
- 7 FARIA, B.; ROCHA, C.; **Olive Oil Mill Wastewater Degradation: Storage Effect**, *Chem. Eng. Technol.*, v. 46, p. 403-409, 2023.
- 8 IZÁRIO FILHO, H.J.; AGUIAR, L.G.; SIQUEIRA, A.F. *et al.*; **Degradation of Organic Carbon in Pharmaceutical Wastewater: a Kinetic Approach**. *Water Air Soil Pollut* **232**, v. 85, 2021.
- 9 SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N; DIAS, L. E. Dias.. **Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local**, *R. Bras. Ci. Solo*, 28:189-196, 2004
- 10 CELEBI, A.; ÖZDEMİR, S.. **Mining wastewater management and its effects on groundwater and ecosystems**, *Water Science and Technology*, v. 70, p. 1481–1487, 2014.
- 11 SOUZA, V. P.; LINS, F. F.. **Recuperação do ouro por amalgamação e cianetação: problemas ambientais e possíveis alternativas**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1989.
- 12 CIMINELLI, V. S. T. ; GOMES, A. D. **Princípios da cianetação**. In: Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente. Cap.3. p.59-94. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.
- 13 BRUGER, A. *et al.*; **On the volatilisation and decomposition of cyanide contaminations from gold mining**, *Science of The Total Environment*, Volume 627, p. 1167-1173, 2018.
- 14 MARSHALL, B.G., VEIGA, M.M.; DA SILVA, H.A.M. *et al.* **Cyanide Contamination**

of the Puyango-Tumbes River Caused by Artisanal Gold Mining in Portovelo-Zaruma, Ecuador. *Curr Envir Health Rpt*, v. 7, p. 303–310, 2020.

15 JOHNSON, C. **The fate of cyanide in leach wastes at gold mines:** An environmental perspective, *Applied Geochemistry*, vol. 57, p. 194-205, 2015.

16 PINEDA C.; **Estudio de la degradación de complejos fuertes de cianuro en soluciones acuosas, usando fotooxidación catalítica avanzada**, 2009. 124f. Doctorado en Ingeniería y ciencias aplicadas-Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del estado de Morelos, Cuercavana, 2009.

17 JASZCZAK, E.; POLKOWSKA, Ż.; NARKOWICZ, S.; NAMIEŚNIK, J.. **Cyanides in the environment—analysis—problems and challenges.** *Environ Sci Pollut Res.* vol. 24, p. 15929–15948, 2017.

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

19 GOH, K. *et al.*; **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions:** A review, *Water Res.* 42 (2008) 1343–1368.

20 MARANGONI, R.; GUIMARÃES, J.L.; RAMOS, L.P., WYPYCH, F. J. **Colloid and Interface Sci.**, v. 227 (2), p. 445, 2000.

21 SANCHEZ-ANDUJAR, M.; RIVAS-MURIAS, B; RINALDI, D.; CACIUFFO, R.; MIRA, J.; RIVAS, J.; SENARIS-RODRIGUEZ, M. A. **Magnetic order in the lamellar compounds $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$)**, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 272, p. 855- 856, 2004.

22 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; **Intercalation Compounds of graphite.** *Advances in Physics*, vol. 51, no.1, p. 1-186, 2002.

23 WYPYCH, F.; BUBNIAK, G.A.; HALMA, M. NAKAGAKI, S., *J. Colloid and Interface Sci.*, v. 264 (1), p. 203, 2003.

24 ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. **Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications.** *Solid State Ionics*, vol.178, p. 1143-1162, 2007.

25 NAKAGAKI, S. *et al.*; **Natural and synthetic layered hydroxide salts (LHS):** Recent advances and application perspectives emphasizing catalysis, *Progress in Solid State Chemistry*, Volume 64, 2021, 100335.

26 CHEN, L.; TU, Q.; YANG, X.; HU, X.; SUN, X.; LI, H.; **MgAl Layered Double Hydroxides intercalated with EDTA: Cu(II) Recovery and Mechanism**, *Chemistry Select*, v. 5, p. 11299, 2020.

- 27 TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; ANTUNES, F. P.; FONSECA, C. G.; NANGOI, I. M.; MORAES, P. I. R.; SOARES, C. V.; HADDAD, J. F. S.; LIMA, L. L.; SILVA, B. N. N.; LEITÃO, A. A.; **DFT calculations for structural prediction and applications of intercalated lamellar compounds**, Dalton Trans., v. 47, p. 2852-2866, 2018.
- 28 CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B.; **Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações**, Química nova, v. 21, p. 300-311, 1998.
- 29 NAKAMURA, K.; HIRANO, S.; SOMIYA, S.; **Hidrotalcite like crystal structural**, J. Am. Ceram. Soc., v. 58, p. 349, 1975.
- 30 COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; **Ab Initio Simulation of Changes in Geometry, Electronic Structure, and Gibbs Free Energy Caused by Dehydration of Hydrotalcites Containing Cl⁻ and CO₃²⁻ Counteranions**, J. Phys. Chem. B., v. 115, p. 3531-3537, 2011.
- 31 COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; DINIZ, R.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; **Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations**, J. Phys. Chem. C, v. 114, p. 14133-14140, 2010.
- 32 COSTA, Deyse Gomes da. **Estudo teórico de hidróxidos lamelares com potencial aplicação tecnológica e ambiental**. 2011. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.
- 33 FORANO, C. **Clay Surfaces – Fundamentals and Applications**, ed. by F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Academic Press, Amsterdam, 2004.
- 34 VACCARI, A. **Preparatio and catalytic properties of cationic and anionic clays**. Catal. Today; v.41, p. 53, 1998.
- 35 TAVARES, S. R.; HADDAD, J. F. S.; MORAES, P. I. R.; LEITÃO, A. A.; **Computational exploration of the anion exchange on the basal surface of layered double hydroxides by molecular dynamics**, Applied Surface Science, v. 513, p. 145743, 2020.
- 36 VELÁZQUEZ-HERRERA, F. D.; SAMPIERI, A.; PAREDES-CARRERA, P.; & Fetter, G.; **Retenção de poluentes líquidos aromáticos utilizando hidrotalcita, óxidos derivados mistos e hidrotalcita reconstruída**. Revista Internacional de Poluição Ambiental, v. 38, p. 1-10, 2022.
- 37 TAVARES, S. R.; VAISS, V. S.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A.; **Theoretical study of the anion exchange properties and the thermal decomposition of Zn₅(OH)₈(NO₃)₂.2H₂O and Zn₅(OH)₈(NO₃)₂.2NH₃**, Applied Clay Science, v. 114, p. 103-111, 2015.
- 38 TAVARES, S. R.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A.; **DFT study of the intercalation of layered double hydroxides and layered hydroxide salts with dodecylsulfate and dodecylbenzene sulfonate: Exfoliation and hydration properties**, Applied Clay Science, v. 143, p. 107-114, 2017.

- 39 LOUER, P. M.; LOUER, D.; GRANDJEAN, D.; **Etude Structurale des Hydroxynitrates de Nickel et de Zinc. I.** Classification Structurale, Acta Crystallogr. B Struct. Sci., v. 29, p. 1696-1703, 1973.
- 40 TAVARES FILHO, Sérgio Rodrigues. **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*.** 2013. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.
- 41 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.
- 42 ASCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Níveis eletrônicos em um potencial periódico: propriedades gerais.** In: ASCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Física do Estado Sólido. São Paulo: Cengage Learning, 2011. p. 141-163.
- 43 BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. **Zur Quantentheorie der Moleküle**, Annalen der Physik. Leipzig, v. 84, p. 457-484, 1927.
- 44 HOHENBERG, P; KOHN, W ; **Inhomogeneous electron gas.** Phys. Rev. B; v. 136; n. 3B; p. 864–B871, 1964.
- 45 KOHN, W.; SHAM, J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects.** Physical Review, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- 46 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. **Self-Interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems.** Phys. Rev. B, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- 47 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. **Generalized gradient approximation made simple.** Physical Review Letters, Whashington DC, v. 77, n. 18, p.3865-3868, 1996.
- 48 PERDEW, J. P.; WANG, Y. **Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.** Physical Review B., Whashington DC, v. 45, n. 23, p.13244-13249, 1992.
- 49 VON BARTH, VON U; HEDIN, L. **A local exchange-correlation potential for the spin polarized case.** Journal Of Physics C: Solid State Physics, Bristol, v. 5, n. 13, p. 1629-1642, 1972.
- 50 PANT, M.M.; RAJAGOPAL, A.K.. **Theory of inhomogeneous magnetic electron gas.** Solid State Communications, Londres, v. 10, n. 12, p. 1157-1160, 1972.
- 51 ASHCROFT, N.W; MERMIN, N.D.; **Solid State Physics**, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1976.
- 52 BLOCH, Felix. **Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern.**

Zeitschrift Für Physik, Berlim, v. 52, n. 7-8, p. 555-600, 1929.

53 PAYNE, M. C.; TETER, M.P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. **Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations** – molecular-dynamics and conjugate gradients. Rev. Mod. Phys. v. 64; n. 4; p. 1045-1097; 1992.

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

55 BADER, Richard F. W.. **Atoms in Molecules: a quantum theory.** Oxford: Clarendon Press, 1990.

56 ALVIM, R. S. et al. **Density-Functional Theory Simulation of the Dissociative Chemisorption of Water Molecules on the MgO(001) Surface.** The Journal Of Physical Chemistry C, v. 116, n. 1, p. 738-744, dez. 2011.

57 GIANNOZZI, P. et al. **Quantum ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials.** Journal of Physics: Condensed Matter., Bristol, v. 21, p. 95502-395521, 2009.

58 BARONI, S. et al. **Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory.** Reviews Of Modern Physics, v. 73, n. 2, p. 515-562, jul. 2001.

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

60 BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J. **A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry.**; J. Phys. Chem.; v. 100; p. 8527; p. 1996.

61 MARANGONI, Rafael. **Imobilização de nanopartículas de ferro em óxidos isolantes e semicondutores.** 2005. Dissertação (Mestrado em Química). Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

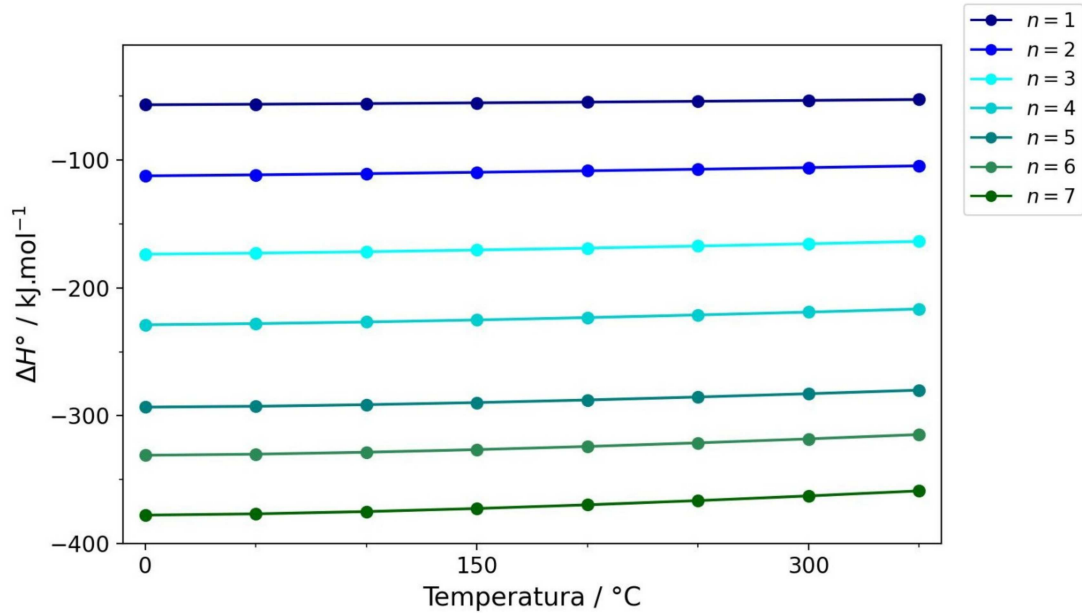
62 BACCARO, A. L. B. et al. **Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala.** Quim. Nova, Vol. 41, No. 3, 326-339, 2018.

63 SETYAWAN, Wahyu; et. al.; **High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools,** Computational Materials Science, 2010, v. 49, n. 2, p. 299-312.

64 LIDE, D.R., 2003. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 84rd ed., pp. 5–86. Internet version.

ANEXO A – Energia de hidratação para o HDL e HSL

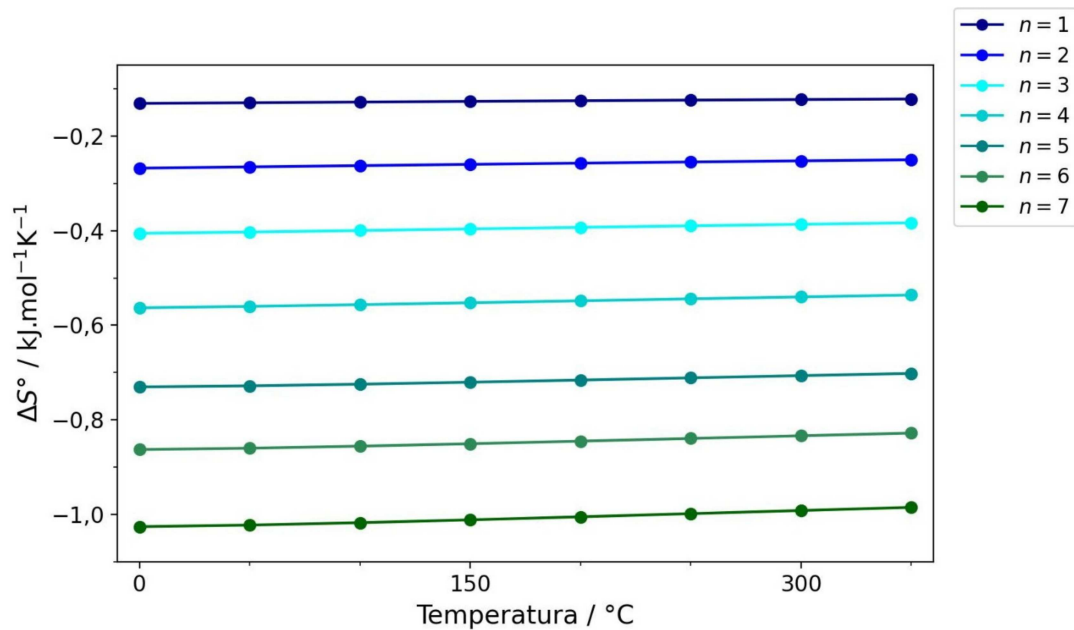
Figura A.1 – ΔH° de hidratação para o HDL.



*O n indica o número de moléculas de água.

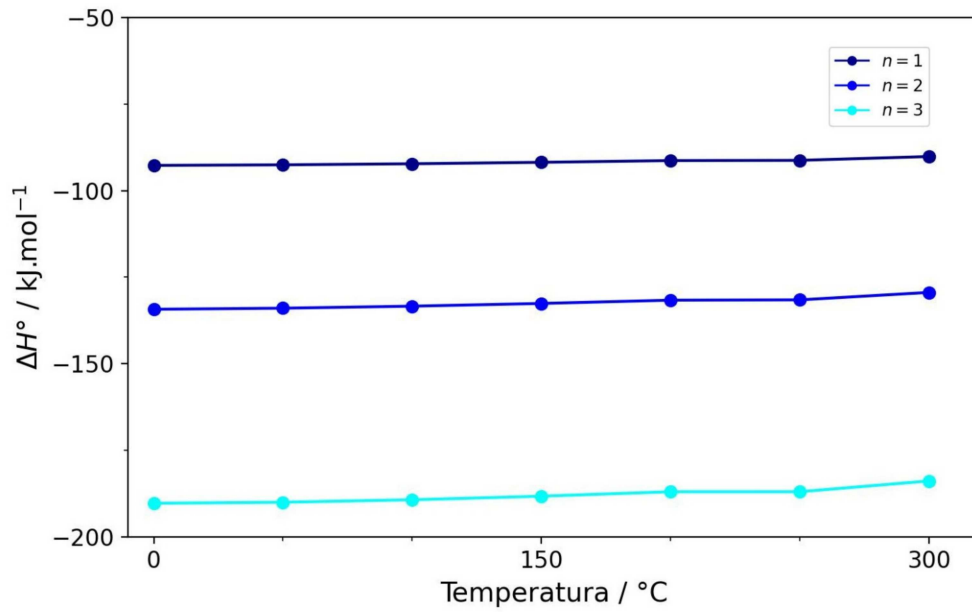
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura A.2 – ΔS° de hidratação para o HDL.



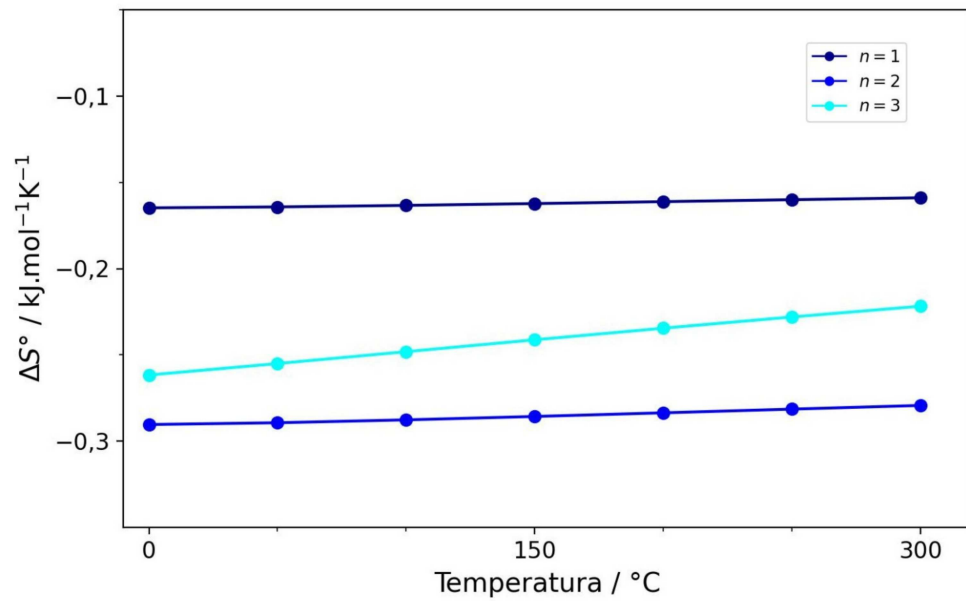
*O n indica o número de moléculas de água.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura A.3 – ΔH de hidratação para o HSL.

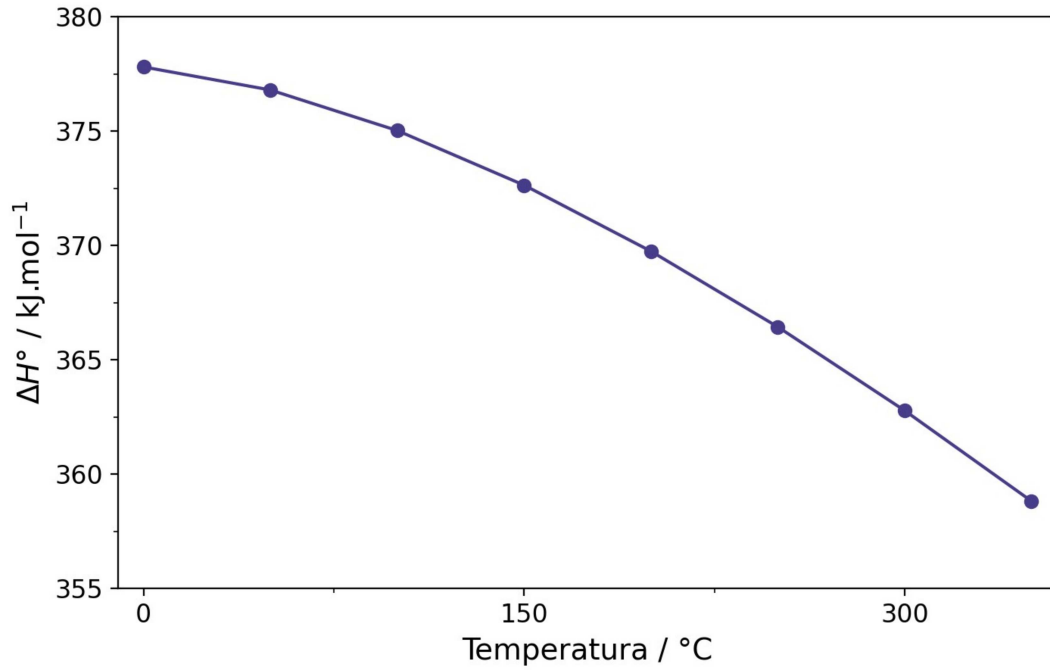
*O n indica o número de moléculas de água.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

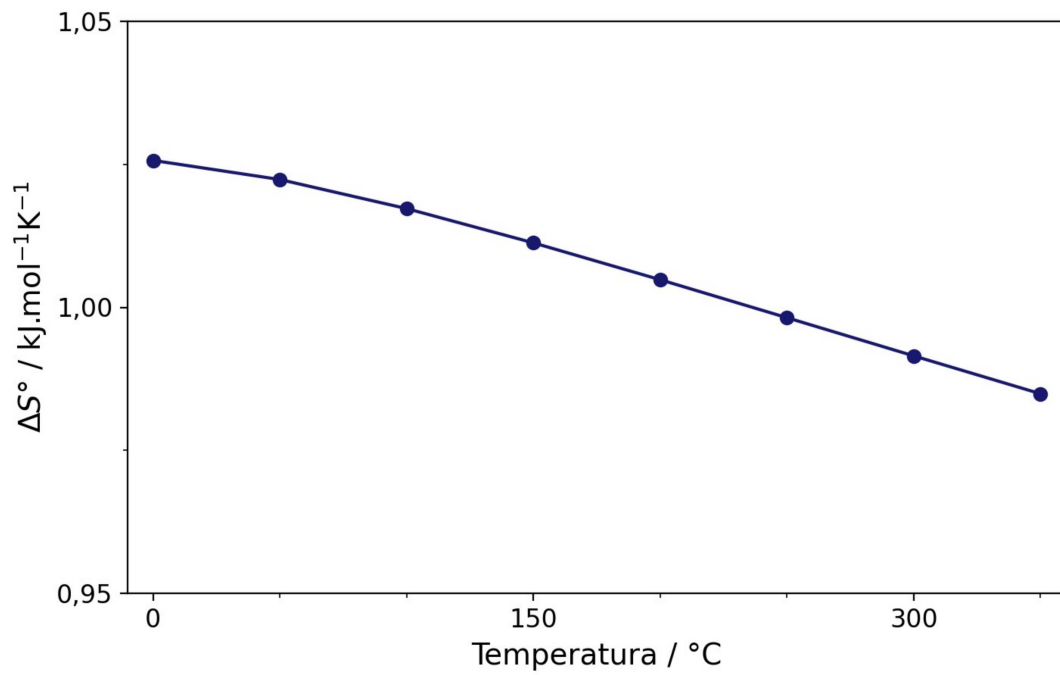
Figura A.4 – ΔS de hidratação para o HSL.

*O n indica o número de moléculas de água.

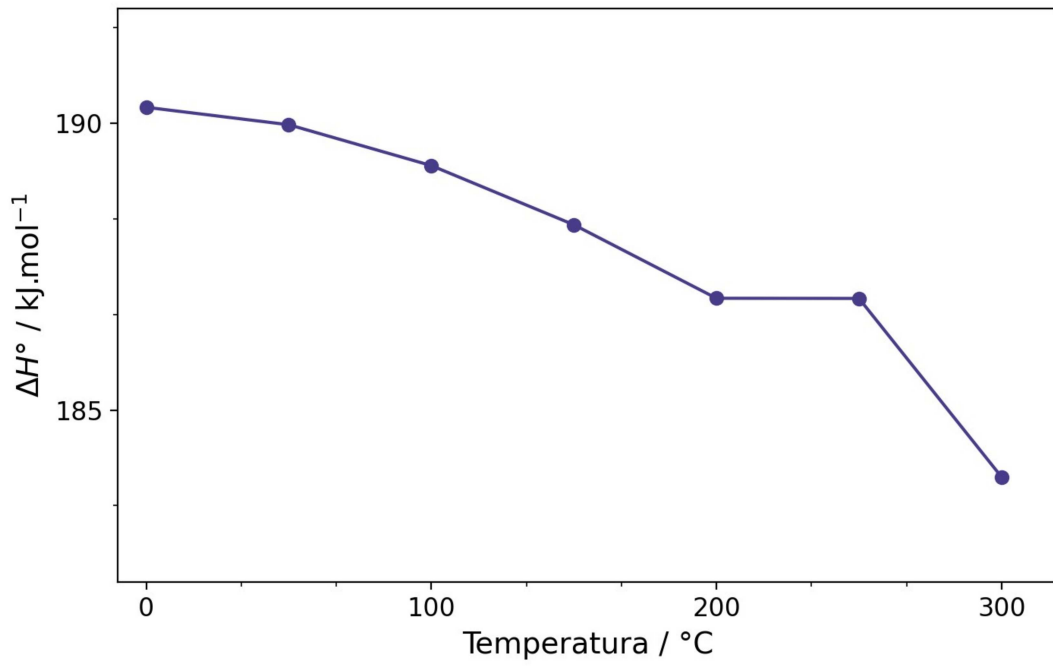
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

ANEXO B – Termodinâmica de desidratação para o HDL e HSLFigura B.1 – ΔH de desidratação para o HDL.

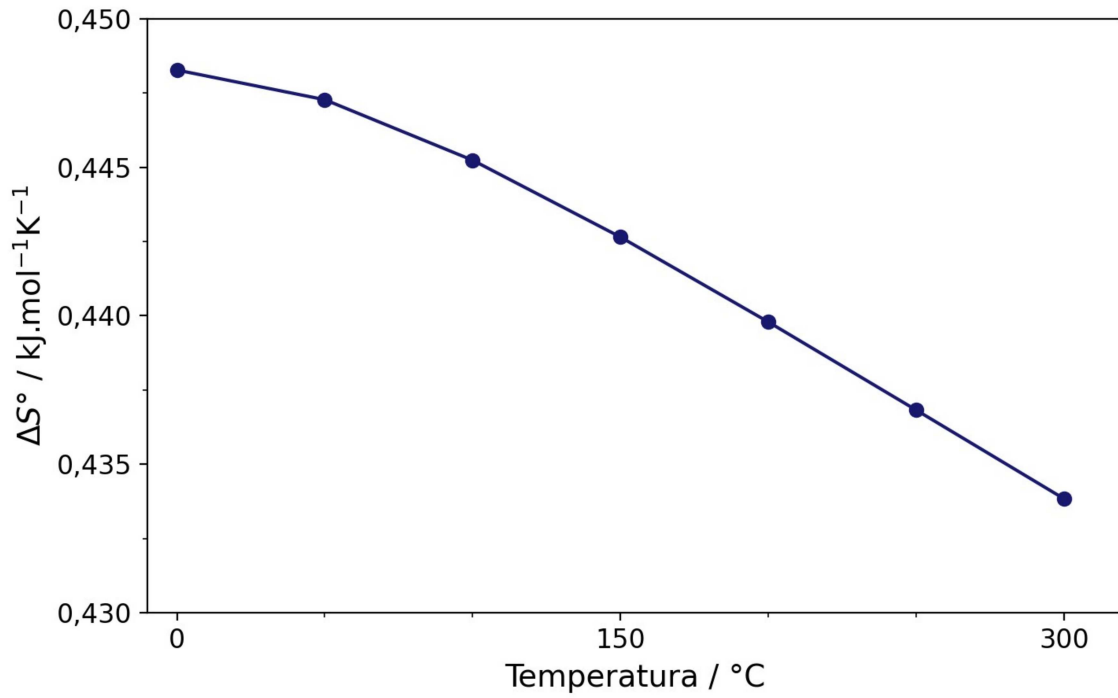
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura B.2 – ΔS de desidratação para o HDL.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura B.3 – ΔH de desidratação para o HSL.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura B.4 – ΔS de desidratação para o HSL.

Fonte: Elaborado pela autora (2024).